

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E**  
**DE MATERIAIS – PPGEM**

**RECICLAGEM DE PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA COMO MATÉRIA-PRIMA NA**  
**FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS ARGILOSOS: CONTROLE DAS EMISSÕES**  
**ATMOSFÉRICAS DE ZINCO**

**TESE DE DOUTORADO**

**MSc. Quím. Míriam Cooper da Silva**

**Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dra. Andréa Moura Bernardes**  
**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann**

**Porto Alegre**

**2006**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -PPGEM

**RECICLAGEM DE PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA COMO MATÉRIA-PRIMA NA  
FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS ARGILOSOS: CONTROLE DAS EMISSÕES  
ATMOSFÉRICAS DE ZINCO**

MSc. Quím. Míriam Cooper da Silva

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Andréa Moura Bernardes  
Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório - Escola Politécnica/USP

Prof. Dr. Marçal Pires - Instituto de Química/PUCRS

Prof. Dr. Nestor Heck - PPGEM/UFRGS

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM e no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. Dr. Antonio C. F. Vilela  
Coordenador do PPGEM

*“Todos estes que aí estão,  
atrapalhando o meu caminho,  
eles passarão,  
eu passarinho.”*

*Mário Quintana*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores queridos Andréa Moura Bernardes e Carlos Pérez Bergmann, obrigada por toda a dedicação e paciência, além do estímulo e esforço pessoal proporcionado.

Aos professores Jorge Tenório e Denise Espinosa, muito obrigada pela recepção e ajuda nos trabalhos práticos realizados na Escola Politécnica da USP, além da amizade e bons momentos proporcionados.

Aos queridos colegas de laboratório, em especial Hugo Veit, Daniel Bertuol, Célia Malfatti, Marta Tocchetto, Joel Rodrigues, Tiago Menezes, Núbia Coimbra, Luciano Marder, Regina Beltrame, Ivone Dadalt, Gustavo Rossini, Virgínia Diehl, Martin Bischoff e Claudinha Santos.

Ao professor Evandrovsky, muitíssimo obrigada por toda ajuda durante a realização das análises químicas, gráficos, etc. Valeu a força!

Ao Rafael, obrigada por todos os momentos em que me ajudou!

Aos meus bolsistas e colaboradores Luiz Pedro Kliemann, Renato Bonadiman, Lucas Paim e Marília Nunes, por todo o esforço, dedicação e amizade.

Aos amigos, colegas e professores do LAPOL, em especial, Cristina Cordella, Ruth Campomanes, Sandro Amico e Madalena Fortes.

Ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, da FEEVALE, meu agradecimento maior por sua amizade e todo apoio na realização das análises químicas.

À CAPES, através do programa PROCAD, pelo apoio financeiro.

Aos amigos e colegas da Escola Politécnica da USP, Clarice Kunioshi, Vinícius, Danilo, Rubão, as Joanas, Felipe e Ariane, Jean, Márcia e Pedro Nolasco.

Aos queridos colegas do CETA SENAI, em especial Frederico Lange, Gunther Petrusch e Carlos Eduardo Pereira.

Aos colegas do LACER, em especial Felipe Nobre, Leonardo Ladeira, Antonio Takimi, Saulo Bragança, Caio Marques, Juliane Vicenzi e Cissa Arruda.

Aos colegas do LSDM Andréa Seadi, Henrique Cândido e Fábio Pinto.

Aos técnicos e professores do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, Míriam, Carlos, Paulo, e Dick.

A todos os demais colegas do LACOR e professores do PPGEM, que de uma forma ou outra colaboraram para a realização deste trabalho.

À Alcinda Garcia, amiga de fé. Ao Marlo, amigão e professor de inglês.

À minha família querida, maior torcida, especialmente minha mãe.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
<b>4.1</b>	<b>PÓ DE ACIARIA</b>	<b>5</b>
4.1.1	Mecanismos de formação do pó em siderurgia	7
4.1.2	Propriedades físicas de pós de aciaria elétrica	8
4.1.3	Composição química e mineralógica de pós de aciaria	9
4.1.4	Processos para tratamento de pós de aciarias elétricas	11
4.1.4.1	Processos pirometalúrgicos	11
4.1.4.2	Processos hidrometalúrgicos	12
4.1.4.3	Processos de estabilização química ou vitrificação	13
<b>4.2</b>	<b>PROCESSAMENTO CERÂMICO</b>	<b>15</b>
4.2.1	Preparação e formulação da matéria-prima	18
4.2.2	Conformação	19
4.2.3	Compactabilidade	19
4.2.4	Queima	23
4.2.5	Sinterização	24
<b>4.3</b>	<b>UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA</b>	<b>25</b>
4.3.1	Critérios para utilização de resíduos como matéria-prima	28
4.3.2	Incorporação de resíduos sólidos em materiais cerâmicos	29
4.3.3	Impacto ambiental - Propriedades de lixiviação dos materiais	32
<b>4.4</b>	<b>POSSÍVEIS EMISSÕES GASOSAS GERADAS NO PROCESSAMENTO CERÂMICO</b>	<b>34</b>
<b>4.5</b>	<b>ZINCO</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>40</b>
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b>	<b>41</b>
5.2.1	Análise granulométrica	42
5.2.2	Limite de plasticidade	42
5.2.3	Análise química	42
5.2.4	Análise mineralógica	43
5.2.5	Análise morfológica	43
5.2.6	Análise térmica diferencial e termogravimétrica	43
<b>5.3</b>	<b>METODOLOGIA PARA CONFECÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA</b>	<b>43</b>
5.3.1	Formulação	44
5.3.2	Conformação	44
5.3.3	Secagem	44
5.3.4	Queima	45
5.3.5	Caracterização dos corpos-de-prova após a queima	45
5.3.5.1	Absorção de água e porosidade aparente	45
5.3.5.2	Densidade aparente	46
5.3.5.3	Retração linear	46
5.3.5.4	Resistência mecânica	47
<b>5.4</b>	<b>ANÁLISES DE COMPATIBILIDADE AMBIENTAL</b>	<b>48</b>
5.4.1	Lixiviação	48

5.4.2	Solubilização .....	48
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS GERADAS NA QUEIMA DE CORPOS-DE-PROVA EM FORNO MUFLA .....</b>	<b>48</b>
<b>5.6</b>	<b>DESTILAÇÃO DE ELEMENTOS VOLÁTEIS EM FORNO ELÉTRICO TUBULAR</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>6.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA .....</b>	<b>53</b>
6.1.1	Análise granulométrica .....	53
6.1.2	Análise química .....	54
6.1.3	Análise mineralógica.....	55
6.1.4	Análise morfológica .....	56
6.1.5	Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	63
<b>6.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMELHA .....</b>	<b>63</b>
6.2.1	Análise granulométrica .....	64
6.2.2	Limite de plasticidade .....	64
6.2.3	Análise química .....	65
6.2.4	Análise mineralógica.....	66
6.2.5	Análise morfológica .....	66
6.2.6	Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	68
<b>6.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA QUEIMADOS .....</b>	<b>69</b>
6.3.1	Absorção de água e porosidade aparente .....	69
6.3.2	Densidade aparente .....	71
6.3.3	Retração linear .....	72
6.3.4	Resistência mecânica.....	73
<b>6.4</b>	<b>AVALIAÇÃO GERAL DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS.....</b>	<b>74</b>
<b>6.5</b>	<b>AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE AMBIENTAL .....</b>	<b>75</b>
<b>6.6</b>	<b>AVALIAÇÃO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE ZINCO COM CARGA COMPACTADA EM FORNO MUFLA.....</b>	<b>79</b>
<b>6.7</b>	<b>AVALIAÇÃO DA DESTILAÇÃO DE ZINCO COM CARGA EM PÓ, EM FORNO ELÉTRICO TUBULAR.....</b>	<b>85</b>
6.7.1	Pó de aciaria puro.....	86
6.7.1.1	Material restante nos cadinhos .....	86
6.7.1.2	Material condensado.....	89
6.7.1.3	Material retido nos filtros .....	95
6.7.2	Formulações de pó de aciaria em argila .....	102
6.7.2.1	Material restante nos cadinhos .....	102
6.7.2.2	Material condensado.....	104
6.7.2.3	Material retido nos filtros.....	107
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>9</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>114</b>
<b>10</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 4.1: Fluxo de produção de aço englobando vários processos utilizados em diferentes siderúrgicas [8].</i>	5
<i>Figura 4.2: Emissão de fumos durante o vazamento de aço em forno elétrico [47].</i>	6
<i>Figura 4.3: Número de argilas utilizadas na composição da massa na região sul de Santa Catarina [78].</i>	16
<i>Figura 4.4: Fluxograma adotado industrialmente no processamento de massa para pisos cerâmicos [80].</i>	17
<i>Figura 4.5: Classificação ternária do Diagrama de Winkler de produtos argilosos, baseado na distribuição granulométrica de grãos e partículas em relação ao uso prático das matérias-primas. (A) materiais de qualidade com dificuldade de produção; (B) telhas; (C) tijolos furados; (D) produtos maciços [81].</i>	18
<i>Figura 4.6: Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos [83].</i>	20
<i>Figura 4.7: Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes [83].</i>	21
<i>Figura 4.8: Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes e da relação de diâmetros [83].</i>	22
<i>Figura 4.9: Compactabilidade de corpos-de-prova conformados a partir de argilas e quartzos de diferentes tamanhos de partículas [83].</i>	23
<i>Figura 4.10: Redução da concentração dos poros devido à variação no tamanho de grãos [87].</i>	25
<i>Figura 4.11: Classificação e caracterização de resíduos [1].</i>	27
<i>Figura 5.1: Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental.</i>	39
<i>Figura 5.2: (A) Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos e (B) diagrama de distribuição de solicitações.</i>	47
<i>Figura 5.3: Aparato construído para a avaliação das emissões atmosféricas geradas durante a queima de formulações cerâmicas.</i>	49
<i>Figura 5.4: Esquema do equipamento experimental para estudo da destilação de elementos voláteis.</i>	51
<i>Figura 6.1: Distribuição granulométrica de pó de aciaria.</i>	53
<i>Figura 6.2: Composição mineralógica do pó de aciaria por DRX.</i>	55
<i>Figura 6.3: Imagem de partículas de pó de aciaria obtidas em MEV.</i>	57
<i>Figura 6.4: Espectro de EDS correspondente às partículas esféricas de pó de aciaria.</i>	57
<i>Figura 6.5: Imagem de partículas de pó de aciaria obtidas em MEV, com detalhe para os aglomerados.</i>	58
<i>Figura 6.6: Imagem da partícula de pó de aciaria com formato irregular obtida em MEV.</i>	58
<i>Figura 6.7: Espectro de EDS correspondente à partícula de pó de aciaria com formato irregular.</i>	59
<i>Figura 6.8: (A) Imagem apresentando uma variedade de formas irregulares de pó de aciaria obtidas em MEV, elétrons retroespalhados e (B) detalhe das estruturas cúbicas, elétrons secundários.</i>	60
<i>Figura 6.9: Imagem de partículas de pó de aciaria com formatos esféricos e irregulares obtidas em MEV.</i>	61
<i>Figura 6.10: Imagem de partículas de pó de aciaria apresentando fases dendríticas em seu interior, obtidas em MEV.</i>	61
<i>Figura 6.11: (A) Imagem de uma partícula do resíduo obtida em MEV, (B) espectro de EDS da fase clara e (C) espectro de EDS da fase escura.</i>	62
<i>Figura 6.12: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do pó de aciaria em atmosfera oxidante.</i>	63
<i>Figura 6.13: Distribuição granulométrica da argila vermelha.</i>	64
<i>Figura 6.14: Composição mineralógica da argila vermelha por DRX.</i>	66

Figura 6.15: Imagens das partículas de argila vermelha obtidas em MEV. ....	67
Figura 6.16: Espectro de EDS das partículas de argila vermelha.....	67
Figura 6.17: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da argila vermelha em atmosfera oxidante. ....	68
Figura 6.18: Variação da absorção de água em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.....	69
Figura 6.19: Variação da porosidade em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima. ....	70
Figura 6.20: Variação da densidade aparente em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.....	71
Figura 6.21: Variação da retração linear em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.....	72
Figura 6.22: Variação da resistência mecânica em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.....	73
Figura 6.23: Avaliação da eficiência de coleta de Zn em frascos lavadores de gases, em 950 °C, taxa de aquecimento de 150 °C/h e patamar de 2 horas.....	79
Figura 6.24: Concentração de Zn na água de lavagem em função da formulação cerâmica, em taxa de aquecimento de 150 °C/h e patamar de 2 horas. ....	80
Figura 6.25: Concentração de Zn na água de lavagem em função da formulação cerâmica, em taxa de aquecimento de 300 °C/h e patamar de 2 horas. ....	81
Figura 6.26: Mapeamento por imagem da amostra AP30, queimada a 850 °C, 950 °C e 1050 °C. Elementos de interesse: oxigênio, zinco e ferro. ....	83
Figura 6.27: Análise química por EDS da amostra AP30 queimada, respectivamente, a 850 °C, 950 °C e 1050 °C. Elementos identificados: oxigênio, zinco e ferro. ....	84
Figura 6.28: Difractograma do material que permaneceu no cadinho após ensaios sob atmosfera de N <sub>2</sub> , em função da temperatura de processo. ....	87
Figura 6.29: Difractograma do material que permaneceu no cadinho após ensaios sob atmosfera de O <sub>2</sub> , em função da temperatura de processo. ....	88
Figura 6.30: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.....	90
Figura 6.31: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.....	91
Figura 6.32: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS. ....	93
Figura 6.33: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar 4 horas e atmosfera nitrogênio, por MEV/EDS. ....	94
Figura 6.34: Imagem da morfologia do papel de filtro utilizado nos ensaios em forno tubular, obtida em MEV. ....	95
Figura 6.35: Espectro de EDS do papel de filtro utilizado para reter possíveis materiais particulados. ....	96
Figura 6.36: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 700°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.....	97
Figura 6.37: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.....	98
Figura 6.38: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 700°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS. ....	99
Figura 6.39: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria,	

*temperaturas entre 800°C a 1000°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS. .... 101*

*Figura 6.40: Percentual de evaporação de Zn em função da temperatura e das formulações cerâmicas estudadas, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. .... 102*

*Figura 6.41: Percentual de evaporação de Zn em função da temperatura e das formulações cerâmicas estudadas, sob atmosfera de O<sub>2</sub>. .... 103*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 4.1 – Propriedades físicas de pós de aciaria e respectivos problemas associados ao seu manuseio, descarte e tratamento [45].</i>	9
<i>Tabela 4.2 – Fases mineralógicas dos principais elementos presentes em pós de fornos elétricos a arco e conversores [45].</i>	10
<i>Tabela 4.3 – Intervalo de composição química para alguns elementos presentes em pó de aciaria de siderúrgicas americanas [45].</i>	11
<i>Tabela 4.4 – Exemplos de métodos pirometalúrgicos para o tratamento de pós de aciaria elétrica.</i>	12
<i>Tabela 4.5 - Diversas rotas hidrometalúrgicas para o tratamento de pó de aciaria [57,66].</i>	13
<i>Tabela 4.6 - Limites de emissão atmosférica segundo as Resoluções n. 264 e n. 041 [108,109].</i>	36
<i>Tabela 5.1 – Identificação das formulações das massas cerâmicas estudadas.</i>	44
<i>Tabela 6.1 - Composição química elementar do pó de aciaria estudado.</i>	54
<i>Tabela 6.2 - Composição química da argila vermelha e perda ao fogo (PF).</i>	65
<i>Tabela 6.3 - Valores limites característicos de produtos cerâmicos estruturais, segundo a ABNT [131].</i>	75
<i>Tabela 6.4 – Ensaio de lixiviação em HCl.</i>	75
<i>Tabela 6.5 – Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de lixiviação segundo a norma NBR 10005 [90].</i>	76
<i>Tabela 6.6 – Concentrações dos diferentes elementos presentes nos extratos dos testes de solubilização segundo a norma NBR 10006 [91].</i>	77
<i>Tabela 6.7 - Evaporação de Zn contido no material que permaneceu no cadinho após cada ensaio, para amostra de pó de aciaria.</i>	86
<i>Tabela 6.8 – Análises por EDS dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de oxigênio.</i>	105
<i>Tabela 6.9 - Análises por EDS dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio.</i>	106
<i>Tabela 6.10 – Análises por EDS dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de oxigênio.</i>	108
<i>Tabela 6.11 – Análises por EDS dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio.</i>	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**ASTM** – American Society for Testing and Materials

**atm** - Atmosfera

**BET** – Análise de Área Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio

**bs** – Base Seca

**CNTP** – Condições Normais de Temperatura e Pressão

**CONAMA** – Conselho Nacional de Meio Ambiente

**CONSEMA** – Conselho Estadual do Meio Ambiente

**D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub> e D<sub>médio</sub>** - - Porcentagens (10%, 50%, 90% e média) as quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado

**DIN** – Norma Alemã

**DRX** – Difração de Raios-X

**DTA** – Análise Térmica Diferencial

**EAA** – Espectroscopia de Absorção Atômica

**EDS** – Análise por Dispersão de Energia

**EPA** – Environmental Protection Agency

**FEPAM** – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul

**FRX** – Fluorescência de Raios-X

**FTIR** – Infravermelho com Transformada de Fourier

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**mg/l** – Miligrama por Litro

**NBR** – Norma Brasileira

**Nm<sup>3</sup>/min** – Normal Metro Cúbico por Minuto

**PF** – Perda ao Fogo

**ppmv** – Partes por Milhão Volumétrico

**rpm** – Rotações por Minuto

**TA-LUFT** – Norma Técnica Alemã sobre Qualidade do Ar

**TEQ** – Total de Toxicidade Equivalente

**TG** – Análise Termogravimétrica

**v/v** – Concentração Volume por Volume

**µg/Nm<sup>3</sup>** – Micrograma por Normal Metro Cúbico

## RESUMO

O pó de aciaria é um dos resíduos sólidos gerados pela indústria siderúrgica durante a produção de aço em forno elétrico a arco. Este trabalho tem por objetivo investigar a evolução de Zn na produção de materiais cerâmicos ao utilizar-se pó de aciaria como matéria-prima no processamento de massas cerâmicas à base de argilas vermelhas. Para tanto, foram preparadas massas cerâmicas contendo 0, 1, 5, 10, 20 e 30% em peso de pó de aciaria. Os corpos-de-prova, medindo cerca de 20x60x8 mm<sup>3</sup>, foram prensados e queimados em fornos elétricos tipo mufla, em laboratório. As temperaturas de queima foram de 850°C a 1050°C, taxa de aquecimento de 150°C/h e 300°C/h, em patamar de queima de 2 horas. Com o objetivo de avaliar as possíveis emissões atmosféricas geradas durante a queima, os corpos-de-prova foram dispostos em um reator de quartzo, com pressão abaixo da pressão atmosférica. As emissões gasosas assim coletadas eram lavadas e a água de lavagem foi analisada. Os resultados mostraram que Zn foi coletado nas águas de lavagens dos gases, não ficando totalmente imobilizado na estrutura cerâmica. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior a emissão de zinco nas águas de lavagem dos gases.

No aprofundamento do estudo do comportamento do Zn foi investigada a evolução deste metal durante a queima em um reator experimental em laboratório. Foram realizados ensaios de destilação de elementos voláteis, tendo como amostras pó de aciaria e formulações cerâmicas, variando-se a temperatura entre 700°C e 1100°C, patamar de queima (2 horas), atmosfera oxidante (ar sintético) e inerte (N<sub>2</sub>), em taxa de aquecimento constante de 150°C/h. Os resultados obtidos indicaram que o Zn, assim como outros elementos voláteis, experimentam no intervalo de temperatura de 900°C a 1100°C, uma intensificação da vaporização, condensando na forma de pó no reator utilizado. Para amostras de pó de aciaria puro observou-se ainda que quanto maior a temperatura, independente do patamar, em atmosfera de nitrogênio, maior a evolução de Zn na atmosfera de queima. Para amostras contendo pó de aciaria em argila vermelha observou-se, pela análise dos condensados e filtros obtidos, que estas apresentam Zn em quase todos os ensaios. Os resultados obtidos mostram que podem ocorrer emissões atmosféricas de Zn durante a queima das amostras, e que estas poderiam ser coletadas em frascos lavadores de gases e filtros para retenção de particulados. Os valores encontrados para as emissões são da ordem de 10,98 µg/Nm<sup>3</sup> Zn, portanto, muito mais baixos quando comparados à Resolução n. 264, do CONAMA.

## ABSTRACT

The electric arc furnace dust is one of the solid wastes generated by metallurgical industry during the steel production process. The objective of this work is to investigate the zinc evolution in ceramic materials production using this waste as raw material in the ceramic processing to the base of red clays. Ceramic masses were prepared containing 0, 1, 5, 10, 20 and 30% in waste weight. They were moulded into 20x60x8 mm<sup>3</sup> bars, using a hydraulic press and, after forming, the specimens were dried and then fired in a muffle furnace. The firing temperature was from 850°C to 1050°C, heating rate of 150°C/h and 300°C/h and holding time of 2 hours. To evaluate possible atmospheric emissions generated during this firing, the ceramic bodies were disposed into the quartz reactor with pressure below the atmospheric pressure. The gas emissions collected were washed and then analyzed. The results showed that Zn was collected in the gas washing system, not being totally immobilized in the ceramic structure. According to the results obtained, it was observed that the higher the heating rate, the higher the Zn emission in the gas washing system.

To understand better the Zn behavior study, it was investigated the metal evolution during the firing in an experimental reactor in laboratory. Distillation of volatile elements tests were carried out, using EAF dust and ceramic formulations as samples, varying the temperature from 700°C to 1100°C, holding time (2 hours), oxidizer atmosphere (synthetic air) and inert atmosphere (N<sub>2</sub>), in a constant heating rate of 150°C/h. The obtained results indicate that Zn, as well as other volatile elements, in the interval of temperature from 900°C to 1100°C, present an intensification of the vaporization, condensing in the powder form in the used reactor. For samples containing pure EAF dust, it was observed that the higher the temperature, independent of the holding time, in nitrogen atmosphere, the bigger the Zn evolution in the firing atmosphere. For samples containing waste in red clay, it was observed by the condensed and filters analysis obtained, that these present Zn in almost all the tests. Such results show that Zn emissions can happen during the samples firing, and that these could be collected in the gas washing system and particulate retention filters, and that the obtained values to the emissions, correspond to 10,98 µg/Nm<sup>3</sup> Zn, therefore, much lower when compared to n. 264 Resolution by CONAMA.

## 1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas diversas etapas de seu processamento. Assim, a produção de aço está obrigatoriamente vinculada à acumulação de uma grande quantidade de resíduos. Dentre estes, o pó ou poeira de aciaria elétrica, gerado em forno elétrico a arco, representa um dos maiores problemas pelo seu conteúdo em metais pesados, tais como zinco, ferro, cromo, cádmio, chumbo, entre outros, emitidos à atmosfera durante a fabricação do aço.

O pó de aciaria é classificado como resíduo perigoso tanto no Brasil, pela norma NBR 10.004 [1], quanto em outros países produtores de aço, como EUA [2], Japão e Alemanha [3], e sua composição depende do tipo de aço produzido [4-7]. Sob esta classificação, os pós gerados em fornos elétricos a arco não podem ser depositados em aterros comuns [5]. Toneladas de pó encontram-se abandonadas em aterros esperando por uma devida solução. A disposição de resíduos em aterros, além de trazer problemas ambientais, aumenta os custos do processo, devido ao transporte deste material para locais cada vez mais distantes do ponto de geração.

A produção brasileira de aço bruto encontra-se atualmente em torno de 25 milhões de toneladas [8]. A produção mundial está em crescimento, assim como a produção nacional. Com o aumento destas, cresce também a quantidade de resíduos gerada no processo [7]. Em torno de 15 a 20 kg de pó são gerados por tonelada de aço produzido em indústrias siderúrgicas [4,5,7,9].

Atualmente, no Brasil, não existe um método ou processo tecnicamente viável que possa utilizar este resíduo no processo ou tratá-lo para uma deposição adequada, evitando-se impactos ao meio ambiente [4,7]. Como solução para este grave problema, estudos de reciclagem deste material têm sido realizados, tanto para a reciclagem de metais de interesse ao próprio processo de fabricação, quanto como matéria-prima para outras indústrias, como por exemplo, as de materiais de construção civil [10-14].

A indústria cerâmica apresenta um grande potencial para absorção de resíduos sólidos, devido, principalmente, à heterogeneidade das matérias-primas utilizadas, normalmente argilosas. Já existem diversos estudos que avaliam as propriedades de materiais cerâmicos pela incorporação de resíduos [15-35]. O aproveitamento de resíduos contribuiria também para uma menor utilização de matérias-primas argilosas, possibilitando-se assim, uma economia de recursos naturais de boa qualidade, que se apresentam seriamente comprometidos em certas áreas. A incorporação de resíduos industriais em materiais cerâmicos é uma prática ambientalmente correta e que resulta, em alguns casos, na melhoria do processamento e da qualidade dos produtos cerâmicos. Por outro lado, a reciclagem implicaria na redução dos custos energéticos, provenientes da extração e beneficiamento de argilas, bem como na diversificação da oferta de matéria-prima para a indústria cerâmica.

Entretanto, a incorporação de resíduos em materiais cerâmicos deve avaliar o impacto ambiental associado às novas matérias-primas. Um dos aspectos ambientais de maior importância na incorporação de resíduos em materiais cerâmicos relaciona-se às emissões atmosféricas resultantes de processos térmicos em altas temperaturas. De todas as emissões gasosas, uma das mais preocupantes atualmente é a de compostos inorgânicos contendo flúor e cloro, resultantes da decomposição térmica de matérias-primas, como também as emissões atmosféricas de elementos voláteis [36- 44].

Apesar da preocupação atual com o assunto, as referências bibliográficas a respeito das emissões gasosas geradas quando da utilização de resíduos como matéria-prima para fabricação de material cerâmico são ainda escassas tanto em nível nacional como internacional, e também este tema é muito pouco estudado, apesar da grande importância do mesmo em relação ao meio ambiente.

A amostra de pó de aciaria em estudo contém muito zinco, da ordem de 13%. Zinco é um metal volátil, evapora a 907°C. A concentração deste elemento no pó de aciaria, quando este resíduo é utilizado como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos, pode gerar emissões atmosféricas contendo Zn durante a queima de formulações cerâmicas.

Neste sentido, o pó de aciaria foi caracterizado com o objetivo de estudar a imobilização de zinco quando este resíduo é incorporado em argila vermelha. Pretende-se como produto final deste estudo a avaliação do impacto ambiental da incorporação de pó de aciaria em massas cerâmicas à base de argilas vermelhas, no tocante ao zinco, incluindo a caracterização e a quantificação das emissões atmosféricas geradas no processamento cerâmico em função dos parâmetros processuais.

Particularmente, com relação à proposta de utilização do pó de aciaria como matéria-prima cerâmica, o objetivo específico atém-se à absorção de tecnologia ligada à tendência consolidada nos países mais avançados da utilização de materiais danosos ao meio ambiente como matéria-prima para outros processos industriais. Deste modo, poder-se-á esperar uma minimização do impacto ambiental causado pelos resíduos sólidos gerados em processos siderúrgicos.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo investigar a reciclagem de pó de aciaria, com ênfase na geração de emissões atmosféricas de zinco durante a queima deste resíduo como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos argilosos.

O desenvolvimento do trabalho experimental envolveu os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterização do pó de aciaria elétrica e da argila vermelha através de análises físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas;
2. Processamento cerâmico de formulações de argila e pó de aciaria, bem como caracterização física e propriedades tecnológicas das massas;
3. Avaliação do aspecto ambiental das formulações cerâmicas contendo resíduo;
4. Avaliação quantitativa de Zn nas emissões atmosféricas geradas durante a queima de pó de aciaria e massas cerâmicas, em forno mufla e forno elétrico tubular, em função do teor de resíduo na massa e das condições de queima (temperatura, taxa de aquecimento, patamar de queima e atmosfera de queima); e estudo das possíveis reações com zinco ocorridas na massa cerâmica durante a queima.

A investigação científica na qual baseia-se esta tese de doutorado apresenta as seguintes limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

i) A amostra do resíduo pó de aciaria é resultado de uma amostragem pontual, tanto quanto à empresa geradora como à coleta, podendo então variar quanto à sua composição química, mineralógica e granulométrica. Deste modo, o pó de aciaria elétrica é oriundo de uma siderúrgica brasileira produtora de aço para a construção civil. A coleta da amostra ficou a cargo da empresa geradora, onde a amostra foi utilizada como recebida.

ii) As argilas utilizadas no preparo das massas cerâmicas foram fornecidas pela empresa Cerâmica Ely, da região de Gravataí/RS. Sua amostragem foi aleatória.

iii) Na conformação dos corpos-de-prova em laboratório foi empregada a prensagem de simples efeito, diferente, portanto, ao que é industrialmente empregado para produtos de cerâmica vermelha (extrusão).

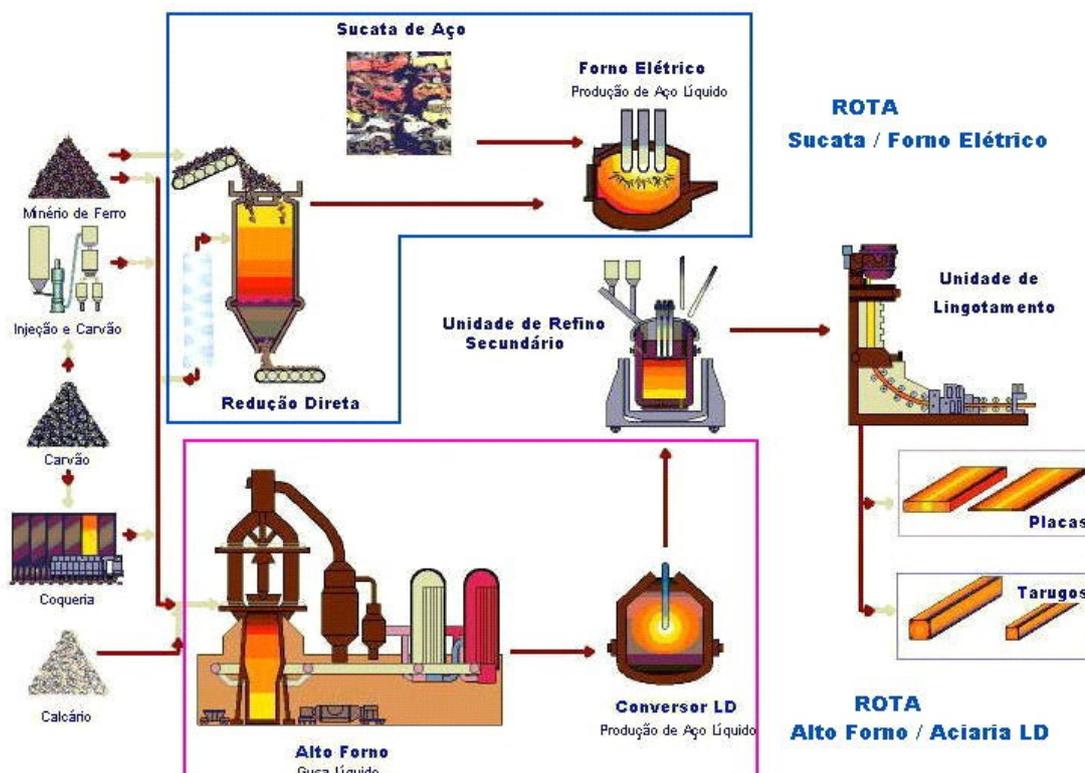
iv) A extrapolação para a produção industrial deve levar em conta que a curva de queima praticada em laboratório difere substancialmente da queima praticada industrialmente, seja pela taxa de aquecimento, pelos patamares de queima, como pelo tipo de equipamento utilizado.

v) Na avaliação das possíveis emissões atmosféricas geradas durante a queima de pó de aciaria e massas cerâmicas, em forno mufla e em forno elétrico tubular, foram construídos aparatos experimentais, em laboratório.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 PÓ DE ACIARIA

O aço pode ser obtido a partir de várias rotas de processo. As duas mais utilizadas são o alto-forno associado a um conversor a oxigênio e o forno elétrico a arco [45]. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma de produção, mostrando a seqüência de várias operações realizadas na produção do aço.



**Figura 4.1: Fluxo de produção de aço englobando vários processos utilizados em diferentes siderúrgicas [8].**

Independente do tipo de forno e do processo utilizado, a fabricação de aço é sempre acompanhada pela emissão de uma grande quantidade de pó, o qual é carregado do forno pelos gases de exaustão, principalmente em processos que utilizam sucatas de aço como matéria-prima.

Vários pesquisadores têm relatado os índices da quantidade de pó de aciaria gerado durante a produção de aço. Tais valores mostram que entre 15-20 kg de pó por tonelada de aço produzido são gerados em uma siderúrgica [4,5,7,9,13,46].

O pó de aciaria é classificado, de acordo com a norma NBR 10004 [1], como resíduo sólido perigoso, Classe I. A FEPAM exige que este tipo de resíduo seja estocado em locais adequados, ou seja, locais cobertos e protegidos das intempéries. Logo, devido à grande

quantidade gerada de pó, torna-se importante o estudo de alternativas de reciclagem, ao invés de dispor o resíduo em aterros industriais.

No processo de fabricação de aço via forno elétrico a arco, a sucata de aço é fundida via ação do arco voltaico, energia proveniente de queimadores e reações químicas, principalmente as resultantes da injeção de oxigênio. Vários materiais são adicionados ao processo, onde se destaca a cal, o grafite, entre outros. A emissão de pós durante o processamento de aço em forno elétrico pode ser exemplificada através da observação da Figura 4.2 [47], o qual apresenta o vazamento de uma corrida, ou seja, a transferência de aço líquido do forno à panela.



**Figura 4.2: Emissão de fumos durante o vazamento de aço em forno elétrico [47].**

Este pó é formado pela volatilização de metais da carga, tais como zinco, cádmio e chumbo, que devido às temperaturas de trabalho (1600°C ou mais) nos fornos elétricos passam para o estado gasoso, são oxidados pelo excesso de oxigênio e, posteriormente, resfriados pelo ar do sistema de resfriamento, condensando. As partículas condensadas e outros materiais particulados são então coletados em sistemas de filtros. Alguns elementos são encontrados na forma de óxidos duplos do tipo espinélios, de fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um cátion divalente. Óxidos de cálcio e silício também são encontrados provenientes de fundentes, refratários ou da oxidação das matérias-primas metálicas. A composição química do pó de aciaria depende das matérias-primas empregadas, do tipo de processamento e da qualidade de aço produzido.

As emissões de pó em forno elétrico estão associadas a todas as fases de operação do forno. A pluma de gases que sai do forno, quando a sucata está sendo carregada, é de grande intensidade (vide Figura 4.2), devido à ignição de materiais combustíveis agregados à sucata metálica, gerada quando em contato com o aço já fundido na base do forno. Como seria antieconômico dimensionar um exaustor para aspirar o pico de emissão de gases, porém ambientalmente correto, normalmente a coifa é projetada sobre o forno, com volume suficiente para comportar os gases até que o sistema possa extraí-los.

Como medidas para prevenção e/ou minimização da poluição, o sistema de uma siderúrgica pode ser composto por unidades de despoejamento, tais como precipitadores eletrostáticos, lavagem de gases e câmaras de filtração, que são utilizados para a limpeza dos gases antes de serem liberados para a atmosfera.

#### 4.1.1 Mecanismos de formação do pó em siderurgia

O conhecimento do mecanismo de formação de pós gerados nos processos de produção de aço pode contribuir consideravelmente para a sua diminuição [48]. TURKDOGAN *apud* MANTOVANI [48] estudou o possível mecanismo de formação de pós gerados em aciarias a oxigênio. De acordo com este autor, a taxa de geração de poeira durante a operação em conversores é fruto da temperatura muito alta situada na zona de impacto da lança de oxigênio, período em que ocorre uma maior formação de pó de aciaria.

Já MORRIS *apud* MANTOVANI [48] relata que a formação de poeiras em conversores é devida principalmente à ejeção de partículas de metal líquido, ocasionada pela reação de oxigênio com monóxido de carbono na superfície do banho metálico. BAKER [49], usando uma câmara projetada para fazer com que gotas de Fe-C percorressem uma região rica em oxigênio, verificou que as gotas desintegravam-se, produzindo gotas ainda menores. ELLIS e GLOVER [50], em seus experimentos, tiveram como objetivo descrever quantitativamente as proporções de pós produzidos por vaporização ou pela ação das bolhas de monóxido de carbono. Com o fim de avaliar o grau de participação destes mecanismos, foram injetadas em direção às ligas Fe-C (1600°C) várias misturas de oxigênio e argônio. De acordo com os autores acima, a ação das bolhas de monóxido de carbono e a posterior oxidação e explosão das gotículas ejetadas contribuem bastante para a formação do pó tanto em escala laboratorial, pois 96% do pó foram gerados pela ação das bolhas, como em escala industrial. Os autores afirmam que a explosão das gotas inicialmente ejetadas ocorre porque uma porção da camada de óxido que cobre a gota é sugada para dentro da mesma, fazendo com que haja a formação de monóxido de carbono e a conseqüente explosão da gota.

SEE e WARNER [51] e RODDIS [52], pelo estudo da remoção de carbono de gotas de Fe-C passando por uma atmosfera oxidante, também concluíram que a formação da poeira é devida principalmente a dois mecanismos: ejeção de partículas de Fe-C promovida pela ação das bolhas de monóxido de carbono e que as partículas então formadas explodem e geram partículas ainda menores.

Mais recentemente, pelo estudo do mecanismo de formação de pós em fornos elétricos a arco, no caso de partículas de espinélio de ferro ricas em zinco, LI e TSAI *apud* MANTOVANI [48] propuseram uma teoria para a formação de grandes partículas como estas. Segundo estes pesquisadores, quando a sucata de aço é fundida em forno elétrico a arco, o zinco é facilmente vaporizado (evapora a 907°C, 1 atm) devido a sua alta pressão de vapor. Entretanto, uma parte de zinco passa para a escória na forma de zinicita (ZnO). Em temperaturas altas, quando em contato tanto com hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), o ZnO pode formar soluções sólidas com estes óxidos, sendo, no entanto, imiscível com a wustita (FeO). Por outro lado, MnO é miscível com óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeO), formando facilmente soluções sólidas, tais como (Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pela ação das bolhas de CO geradas no interior do metal líquido, estes óxidos podem ser atomizados e originar partículas de espinélios, como por exemplo, (Mn, Zn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

NEDAR [53] em seus estudos afirma que o principal mecanismo de formação de pó em conversores ocorre pela ejeção de partículas de metal líquido e da escória, sendo que a volatilização de elementos contidos no banho é mais ativa no último estágio de sopro, o que também afirmou TSUJINO [54]. Mais tarde, NEDAR *et al.* [55] chegaram às seguintes conclusões:

- i) o mecanismo de vaporização que ocorre na zona de impacto da lança de oxigênio é importante principalmente para aqueles elementos que apresentam alta pressão de vapor;
- ii) a oxidação de Zn é afetada pela pressão parcial de oxigênio presente em tubulações condutoras de gases, sendo que a condensação de Zn está provavelmente ocorrendo sobre as partículas ejetadas;

iii) há possibilidade de separação de elementos volatilizados por meio do uso de sistemas de coleta que operem em altas temperaturas.

NEIGEBAUER *et al.* *apud* MANTOVANI [48] estudaram o mecanismo da formação de poeira gerada em forno elétrico a arco durante a injeção de oxigênio e concluíram que as partículas foram, em sua maioria, produzidas pela ejeção, sendo o mecanismo de vaporização de importância secundária.

Deste modo, os seguintes mecanismos podem contribuir para a geração de pós tanto em fornos elétricos a arco como em conversores [4,7,56,57,58]:

- i) vaporização de metais não ferrosos (Zn, Cd, Pb, entre outros);
- ii) ejeção de gotas de aço líquido;
- iii) ejeção de partículas oriundas da escória;
- iv) arraste de materiais adicionados ao forno;
- v) atomização.

Este último mecanismo pode ser importante nos períodos onde os fundentes estão sendo adicionados no topo do forno, principalmente quando estes aditivos apresentarem uma fina granulometria. Por outro lado, partículas geradas pelo mecanismo de vaporização teriam sua formação controlada em função de pressões parciais de vapor em zonas mais quentes do forno, ao passo que partículas ejetadas deveriam ter mais ou menos a composição química de suas referidas fontes. Logo, comparando todas estas análises de pós, banhos metálicos, escória e adições realizadas no forno, as contribuições dos diferentes mecanismos em relação à geração dos pós podem ser quantitativamente determinadas [56].

#### 4.1.2 Propriedades físicas de pós de aciaria elétrica

A Tabela 4.1 apresenta o resumo de algumas propriedades físicas de pós gerados durante a produção do aço e um breve comentário sobre as desvantagens de tais propriedades em relação ao manuseio, descarte e possível tratamento do pó de aciaria [45].

Resultados de análises de massa específica para pó de aciaria, obtidos por VARGAS *et al.* [59] e BREHM [60] mostram um valor de  $4,44 \text{ g/cm}^3$ , e em relação à granulometria, o resíduo apresentou diâmetro médio de  $0,83 \text{ }\mu\text{m}$ . Como mostra a Tabela 4.1, o pó de aciaria é caracterizado por possuir densidade baixa, ou seja, entre  $3,50 \text{ g/cm}^3$  e  $4,74 \text{ g/cm}^3$ , e devido a isto, é muito volumoso.

MANTOVANI *et al.* [61] caracterizaram três diferentes pós, gerados em fornos elétricos a arco. Como resultados, apresentaram densidade do pó entre  $2,96 \text{ g/cm}^3$  e  $3,76 \text{ g/cm}^3$ ; e área superficial específica entre  $0,59 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $5,09 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Para PUREZA [62], a área superficial específica da amostra de pó de aciaria analisada, medida pelo método BET, resultou em um valor igual a  $4,72 \text{ m}^2/\text{g}$ . Seu estudo também mostrou que 50% das partículas do resíduo estavam abaixo de  $0,66 \text{ }\mu\text{m}$ .

Já as medidas de área superficial para pó de aciaria são consideradas elevadas no intervalo entre  $0,40 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $5,60 \text{ m}^2/\text{g}$ , de acordo com a Tabela 4.1.

Segundo FLORÊNCIO [63], o pó de aciaria, devido as suas características, principalmente a baixa granulometria, pode ser facilmente transportado pelo vento. Além disso, a separação sólido/líquido é dificultada quando se pretende lixiviá-lo. O armazenamento é dificultado pelas razões acima e pelo grande volume gerado. Para a reutilização no processo siderúrgico, processos de aglomeração deveriam ser empregados, porém, pelas características de fina granulometria e alta área superficial, grandes

quantidades de reagentes teriam que ser utilizados, encarecendo fortemente o processo.

Os valores encontrados por VARGAS *et al.*, BREHM, MANTOVANI *et al.* e PUREZA [59,60,61,62] para análises de massa específica, granulometria e área superficial de pó de aciaria, estão de acordo com o intervalo de dados de propriedades físicas apresentado na Tabela 4.1.

Nenhum dado de umidade do resíduo foi apresentado por estes autores. Mas sabe-se que o valor da densidade do pó de aciaria é intensamente dependente da umidade do mesmo, a qual pode variar na faixa de quase zero até 50%.

**Tabela 4.1 – Propriedades físicas de pós de aciaria e respectivos problemas associados ao seu manuseio, descarte e tratamento [45].**

Propriedades	Intervalos normalmente relatados	Desvantagens
Granulometria	Maioria das partículas são menores que 10 $\mu\text{m}$ , onde a aglomeração de partículas ocorre em grande extensão.	Após a lixiviação, apresenta dificuldade na separação sólido/líquido.
Densidade Aparente	3,50 $\text{g/cm}^3$ - 4,74 $\text{g/cm}^3$	Volume considerável quando se visa o descarte ou armazenamento. Difícil de ser reintroduzido no processo de produção do aço sem aglomeração prévia ou técnicas de injeção.
Área Superficial Específica	0,40 $\text{m}^2/\text{g}$ - 5,60 $\text{m}^2/\text{g}$ , medida pelo método BET	Devido à área superficial relativamente alta, há necessidade de grande quantidade de reagente, no caso de processo hidrometalúrgico.
Umidade	0,1% - 0,3% de umidade para sistemas de captação a seco. Em sistemas de captação a úmido, o pó pode apresentar até 50% de umidade.	Pós úmidos apresentam aglomeração e pós secos ficam em suspensão, sendo difícil sua retirada dos depósitos.

#### 4.1.3 Composição química e mineralógica de pós de aciaria

Devido às diferenças nas composições dos vários tipos de pós gerados em aciarias elétricas ou a oxigênio, qualquer processamento ou estratégia de reciclagem deve distinguir os pós gerados em aciarias que produzem aços inoxidáveis e aços menos nobres, como o aço carbono.

No caso do processo de produção de aço em aciaria elétrica, os pós podem ser classificados de duas formas, de acordo com a quantidade de zinco:

- i) pós com altos teores de zinco: acima de 15% de Zn;
- ii) pós com baixos teores de zinco: abaixo de 15% de Zn.

A Tabela 4.2 apresenta uma breve visão das fases e principais elementos presentes nos pós gerados em fornos elétricos a arco e em conversores, segundo as observações de estudos de caracterização de diversos autores, relatados por NYRENDA [45]. Consistente com seu modo de formação em atmosfera oxidante, acima de 90% das partículas que

compõem o pó estão sob a forma de óxidos.

**Tabela 4.2 – Fases mineralógicas dos principais elementos presentes em pós de fornos elétricos a arco e conversores [45].**

Elemento	Fases que contêm o elemento
Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> é a principal fase. Os cátions de ferro são substituídos em vários graus por cátions de Zn, Mg, Ca, Cr, Mn, etc.
Zn	Quando o pó possui acima de 15% de Zn, este começa a se apresentar sob a forma de ZnO. O restante está associado principalmente com ferro, formando ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Pequenas quantidades de Zn também podem se apresentar como sulfetos, silicatos ou aluminatos.
Cd	Devido à baixa concentração, tem uma distribuição não muito bem estabelecida, mas possivelmente semelhante à de zinco.
Pb	Principalmente presente como óxido ou também como PbSO <sub>4</sub> e PbCl <sub>2</sub> .
Cr, Ni	Geralmente substituem os cátions de ferro em Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .
Ca	Apresenta-se como CaO, principalmente, e o restante pode estar presente como fluoretos, ferritas ou silicatos.
Mn	Principalmente como espinélios: (Zn, Fe, Mn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
Na, K	Presentes como cloretos e preenchem, em muitos casos, os vazios de outras partículas.

Em fornos elétricos a arco como em conversores, a composição química dos pós produzidos é bastante variável, não somente no dia a dia, de forno para forno, mas também durante o próprio ciclo operacional de produção de aço. Sabe-se que a composição química da poeira gerada depende principalmente do tipo de aço a ser produzido, natureza e a quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga de fornos produtores de aços [45,64,65].

A composição química para alguns elementos presentes em típicos pós gerados em fornos elétricos a arco é apresentada na Tabela 4.3, de acordo com KEYSER *et al. apud* NYRENDA [45]. Esta tabela também apresenta um fato bem conhecido de que pós oriundos de aciarias produtoras de aço carbono tendem a ser mais ricos em Zn e Pb, ao passo que as siderúrgicas que produzem aço inoxidável, geram um pó com teores menores destes dois metais, porém mais rico em Cr e Ni, entre outros.

**Tabela 4.3 – Intervalo de composição química para alguns elementos presentes em pó de aciaria de siderúrgicas americanas [45].**

Elementos (% em peso)	Pó de Aciaria Elétrica (aço carbono)	Pó de Aciaria Elétrica (aço inoxidável)
Fe <sub>total</sub>	24,9 - 46,9	22,2 - 35,9
Zn	11,12 - 26,9	1,77 - 6,22
Pb	1,09 - 3,81	0,23 - 0,78
Cd	0,03 - 0,15	0,006 - 1,79
Ni	0,06 - 0,58	2,01 - 10,1
Cr	0,01 - 0,12	0,15 - 3,34
Mo	< 0,02 - 0,08	0,37 - 1,46
Mn	2,46 - 4,60	2,36 - 4,59
Mg	0,77 - 2,93	1,70 - 4,74
Cu	0,06 - 2,32	0,09 - 1,26
Ca	1,85 - 10,0	1,76 - 6,93
Si	1,35 - 2,49	1,36 - 4,83
Cl <sup>-</sup>	0,51 - 2,36	0,47 - 1,17
F <sup>-</sup>	0,01 - 0,88	1,36 - 4,83
K	0,06 - 1,12	0,80 - 5,07
Na	0,29 - 2,31	0,47 - 4,60

#### 4.1.4 Processos para tratamento de pós de aciarias elétricas

A maioria dos processos emergentes para o tratamento de poeiras encontram-se em fase de estudo, tanto em laboratórios como em escala piloto, onde os principais processos desenvolvidos ou em desenvolvimento podem ser divididos em três categorias [7,66]:

- i) processos pirometalúrgicos;
- ii) processos hidrometalúrgicos;
- iii) estabilização química ou vitrificação.

##### 4.1.4.1 Processos pirometalúrgicos

A Tabela 4.4 [12,45,48,67] apresenta alguns exemplos de processos pirometalúrgicos utilizados mundialmente no tratamento de pó de aciaria.

**Tabela 4.4 – Exemplos de métodos pirometalúrgicos para o tratamento de pós de aciaria elétrica.**

Processo	Produtos obtidos
WAE LZ	ZnO, óxido de ferro, vapores de PbCl <sub>2</sub> /CdCl <sub>2</sub>
FLAME REACTOR	ZnO, escória
HRT	Zn e Pb
LACLEDE STEEL	Zn metálico, escória
INMETCO	Zn, Pb, Fe, e Fe-Cr-Ni
SIROSMELT	ZnO
METWOOL	ZnO, ferro gusa
ENVIRONPLAS	Zn metálico ou ZnO, escória
ALLMET	Zn metálico, Fe/Fe <sub>3</sub> C
AUSMET	ZnO, escória
INDUTEC	ZnO
PRIMUS	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe

De forma geral, especialmente em países desenvolvidos, os processos para tratamento de pó de aciaria utilizados visam, principalmente, recuperar Zn e ZnO, conforme é observado na Tabela 4.4. Isto se deve ao fato de que nos últimos 40 anos, este elemento é usado nos processos de galvanização de aços carbono. Na reutilização de sucata proveniente destes aços, o zinco contido nesta é evaporado durante a fusão, passando praticamente todo para o pó de aciaria. E traços de zinco também podem permanecer na escória e no aço [60,68].

Para que estes processos sejam viáveis economicamente, é necessário que os pós de aciaria contenham altos teores de zinco. No Brasil, a reciclagem de sucata galvanizada está em fase de expansão. O pó de aciaria gerado ainda contém baixos teores de zinco, inviabilizando economicamente os processos de reciclagem utilizados em nível mundial.

No Brasil, as propostas de reaproveitamento de pó de aciaria objetivam o retorno deste resíduo ao processo, ou sua adição como matéria-prima em outros processos, focados na recuperação de ferro presente (auto-redução para produção de ferro primário e concentração de zinco) [68]. Por isto, novas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de reaproveitar e reciclar o pó de aciaria. No caso do Brasil, tem-se ainda o processo TecnoRed, com planta industrial em construção [69]. O destaque para esta tecnologia é a possibilidade da utilização de resíduos metálicos, como pó de aciaria, lama de alto-forno e carepa de laminação, que são pelletizados a frio. Neste processo, a matéria-prima é produzida através da pelletização ou briquetagem de finos de minério de ferro com finos de carvão, formando uma pelota ou briquete auto-redutor. A produtividade é marcante, ou seja, enquanto nos altos-fornos o tempo de residência é de 5 a 6 horas, no novo forno é cerca de 30 minutos [70].

#### **4.1.4.2 Processos hidrometalúrgicos**

Devido ao caráter anfótero do zinco [48], em princípio é possível utilizar tanto soluções ácidas como alcalinas para a extração deste elemento contido no resíduo.

A Tabela 4.5 apresenta um resumo dos tratamentos hidrometalúrgicos para tratamento de pó de aciaria e os vários problemas associados na utilização de cada agente lixiviante.

As rotas hidrometalúrgicas possuem uma menor aplicação comercial, em comparação com a Tabela 4.4. Mas existem processos comerciais, como por exemplo, o processo EZINEX [60,67], que recupera Zn, Fe, Pb e uma mistura de sais; e também o processo RHYOHO, cujo produto é um concentrado de Zn [60].

**Tabela 4.5 - Diversas rotas hidrometalúrgicas para o tratamento de pó de aciaria [57,66].**

Agente Lixiviante	Descrição	Desvantagens
NaOH	Lixiviação de ZnO por NaOH (95°C) seguido de processo eletrolítico.	Alto consumo de reagentes. Dificuldades na eletrólise. O resíduo da lixiviação contém quantidades apreciáveis de Pb e Cd.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 4 - 5	Lixiviação de ZnO por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> seguido de purificação e eletrólise.	Baixa recuperação de Zn. PbSO <sub>4</sub> contido no resíduo da lixiviação o torna muito tóxico.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH < 2	Dois estágios para lixiviação de ZnO e ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> seguidos por purificação e eletrólise.	Novamente, o resíduo gerado na lixiviação contém quantidades apreciáveis de PbSO <sub>4</sub> .
HCl, pH < 1	Precipitação de Fe sob a forma de óxidos. Zn é extraído por eletrólise e extração por solventes.	Manuseio de cloretos. Processos de extração por solventes/eletrólise caros e complicados para pequenas unidades siderúrgicas.
NH <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Uso de carbonato de amônia para lixiviar ZnO, seguido da precipitação de ZnCO <sub>3</sub> .	Zinco presente como ferrita não é lixiviado. Pb permanece no resíduo da lixiviação.

#### 4.1.4.3 Processos de estabilização química ou vitrificação

Muitos métodos foram desenvolvidos para estabilização química de metais pesados presentes no pó de aciaria, produzindo deste modo um material que possa atender às exigências em relação ao seu descarte.

O cimento Portland é um dos materiais propostos para estabilizar quimicamente o pó de aciaria elétrica [14,71], além da possível fabricação de um cimento alternativo.

VARGAS *et al.* [59] estudaram o comportamento de pó de aciaria elétrica em pastas de cimento Portland através da determinação dos tempos de pega e do calor de hidratação, como também sua caracterização microestrutural, de forma a utilizar o produto na construção civil.

Em testes laboratoriais, pó de aciaria foi adicionado em blocos de concreto para pavimentação, de 0% a 25% em relação à massa de cimento, e a resistência à compressão foi beneficiada a partir de sete dias. Em termos de impacto ambiental, apenas a adição de 5% de resíduo no bloco pôde ser utilizada segundo as normas brasileiras. VARGAS *et al.*

[59] concluíram que o pó de aciaria ocasionou um aumento de fim de pega do cimento. Este retardo pode ter sido ocasionado pelo óxido de zinco presente no resíduo, ou ainda, devido ao fato do pó ser mais fino que o cimento, envolvendo seus grãos, e dificultando, desta forma, o término das reações de hidratação, inviabilizando ainda sua utilização como adição ao cimento [68].

VELEZ e DOMINGUEZ [72] também adicionaram pó de aciaria em cimento Portland. Após tratamento em solução ácida (pH 5) por 24 horas, constataram através de difrações de raios-X que ZnO foi reduzido basicamente a partículas nanométricas de  $ZnFe_2O_4$ . A incorporação do resíduo ao cimento provocou um pequeno retardo no processo de endurecimento e após 7 dias, a resistência à compressão das pastas foi superior, como nos estudos de VARGAS *et al.* [59].

A caracterização de amostras de pó de aciaria elétrica para determinar a presença e a concentração dos compostos de zinco, bem como estudar os fenômenos relacionados ao atraso do início das reações de hidratação, quando um destes compostos, a zincita, é adicionada a pastas de cimento, foram os objetivos do trabalho desenvolvido por BREHM [60]. A partir dos resultados obtidos, este autor propôs um modelo para hidratação das pastas de cimento contendo ZnO, onde a formação do composto  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  permite que as reações de hidratação destas pastas sejam efetivadas.

A imobilização em matrizes cimentícias, tais como o cimento Portland, não requer tratamentos térmicos para transformar os resíduos nocivos em inertes, imersos em uma matriz estável. O produto final é resistente a agentes ambientais agressivos e é usualmente aprovado em ensaios de lixiviação, podendo, desta forma, ser depositado em aterros de forma segura. Entretanto, este processo vem experimentando uma crescente oposição em muitos países da comunidade européia, em virtude da estabilidade dos materiais cimentícios não estar definitivamente comprovada, e também porque o volume da mistura com materiais nocivos nem sempre pode ser reutilizada na indústria da construção civil [18].

Alternativamente, o processo de vitrificação é considerado o mais versátil para a imobilização de resíduos, pois destrói a matéria orgânica, imobiliza metais pesados em uma matriz comprovadamente estável, com consistente redução de volume, sendo capaz de converter composições químicas complexas em materiais usuais, com grande potencial aplicativo no mercado.

Esta tecnologia baseia-se na incorporação na estrutura cristalina de elementos presentes nos resíduos, seja por meio de solução sólida ou intersticial; na formação de fases vítreas que atuam como matriz estável, imobilizando outras fases, dentre estas as referentes aos resíduos, ou a total fusão do material com formação de um vidro estável à lixiviação ou às condições agressivas do meio. Particularmente, o processo de vitrificação de resíduos perigosos é considerado um processo de estabilização ambientalmente correto, em decorrência da grande resistência química dos produtos vítreos à maioria das condições ambientais, resistência esta relacionada ao fato dos componentes nocivos, essencialmente metais pesados, efetuarem ligações em nível atômico na estrutura do vidro [22].

PELINO *et al.* [73] estudaram a vitrificação de pó de aciaria, pois este processo permitiria a imobilização de metais pesados em uma matriz. O pó de aciaria e os produtos vítreos foram caracterizados por análises térmicas, difração de raios-X e análises de compatibilidade ambiental. Os resultados mostraram que a estabilidade do produto é influenciada pela estrutura vítrea, a qual depende, principalmente, da razão silício/oxigênio.

Já CHENG [74] estudou a formação de vidros-cerâmicos formados pela combinação de poeira de aço inoxidável e cinza de incinerador, na razão de 1:9. O produto apresentou melhores características quanto às propriedades físico-mecânicas e resistência química quando queimado a 900°C, após 5 horas de tratamento térmico, com adição de 10% em peso de resíduo. Concluiu que o produto pode ser utilizado como material de construção ou como material refratário.

Atualmente, a empresa Gerdau envia pó de aciaria para a unidade CIPASA, da Votorantin, na Paraíba. O resíduo, como mostra a Tabela 4.3, tem um conteúdo significativo em ferro, por isso entra como substituto de minério de ferro na formulação do clínquer. O forno da Votorantin tem capacidade de processar até 800 ton de resíduos por mês, a uma temperatura de até 1400°C. Podem ser co-processados pneus, resíduos da indústria siderúrgica e de alumínio, solventes químicos, óleos usados, borras de alumínio, plásticos, solos contaminados, entre outros [75,76].

O grande problema dos processos de estabilização ou vitrificação é que não ocorre recuperação de elementos de valor comercial, principalmente os metais não-ferrosos contidos no pó.

## 4.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos não-metálicos geralmente submetidos a temperaturas elevadas durante a produção ou uso. Como essa definição sugere, o conceito de cerâmica engloba um espectro bastante amplo de materiais e processos de fabricação na obtenção de diferentes produtos.

Os produtos cerâmicos fabricados a partir de argila vermelha costumam apresentar cor vermelha após a queima, larga faixa de vitrificação e retração uniforme. A cor vermelha após queima é fator principal em termos mercadológicos. A ocorrência de cores laranja e vermelho indica a abundância do elemento ferro na mistura da massa cerâmica.

Além das argilas, responsáveis pela plasticidade e resistência mecânica a verde da peça, outros materiais podem compor a massa cerâmica utilizada na fabricação de produtos cerâmicos. São eles:

i) materiais não-plásticos, que melhoram a compactabilidade e secagem, além de reduzir a contração na queima;

ii) fundentes, que formam a fase vítrea na queima, de forma a garantir a densificação do corpo cerâmico e resistência mecânica exigida;

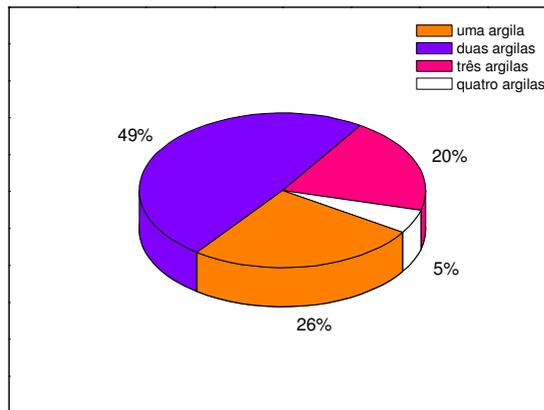
iii) óxidos alcalinos terrosos, que estabilizam as fases amorfas presentes, decorrentes da decomposição de argilominerais e proporcionam uma longa faixa de sinterização com baixa contração linear e absorção de água no produto final.

As características e propriedades da cerâmica vermelha são fortemente influenciadas pelo balanceamento de seus constituintes e os parâmetros processuais de fabricação.

O número de argilas empregadas em cada cerâmica depende do balanceamento entre custo de transporte de argilas e as propriedades obtidas no produto final. Entretanto, MOTTA *et al.* [77], ressaltam que do ponto de vista da matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, no qual a massa pode ser do tipo monocomponente, apenas argila, sendo denominada de simples ou natural.

Normalmente, a argila possui baixo teor de matéria orgânica, além de outras impurezas como fundentes minerais de ferro. Estes fundentes conferem à massa cerâmica a possibilidade de sinterizar, ou seja, adquirir resistência mecânica em temperaturas de queima entre 900 e 1100°C.

No sul do estado de Santa Catarina, por exemplo, a indústria de cerâmica vermelha utiliza, preferencialmente, duas argilas em seu processamento. Na Figura 4.3 observa-se este comportamento através de um histograma [78].

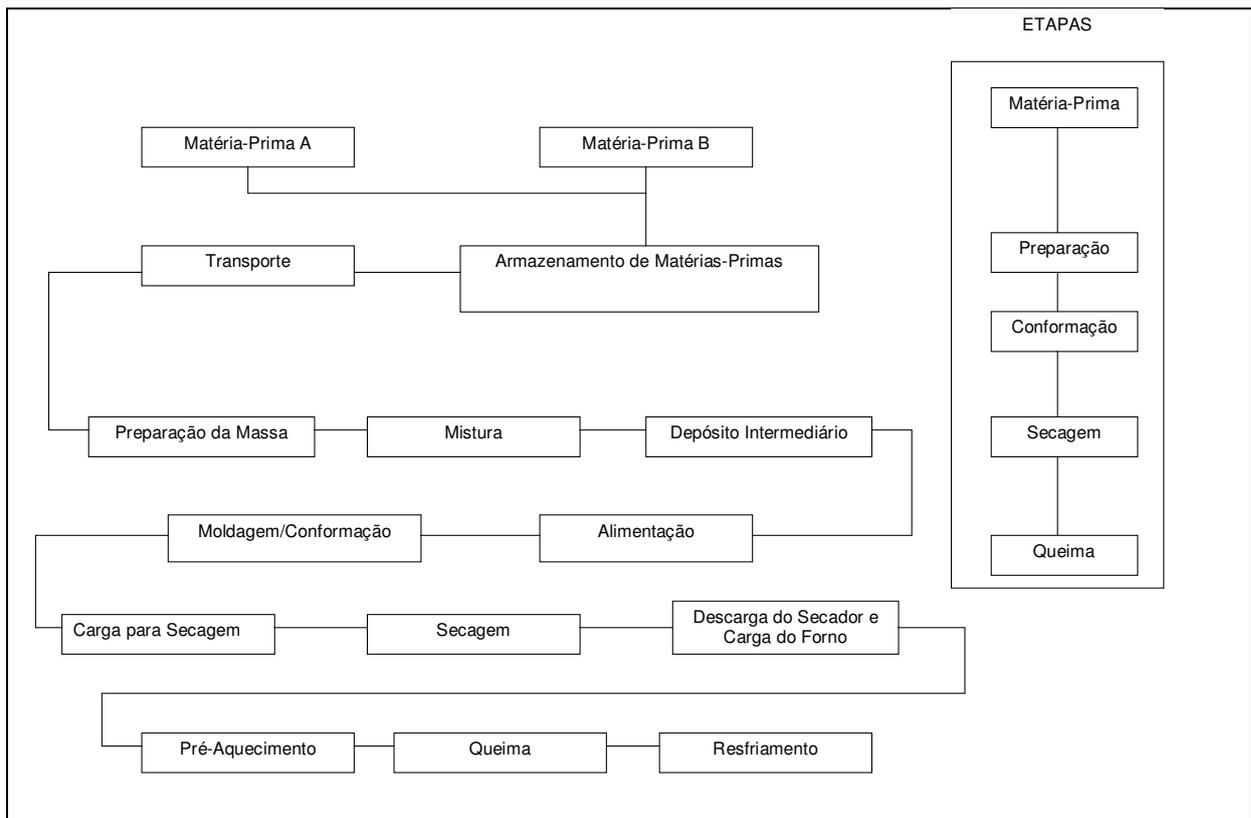


**Figura 4.3: Número de argilas utilizadas na composição da massa na região sul de Santa Catarina [78].**

Atualmente, segundo uma visão moderna, os materiais cerâmicos podem ser obtidos a partir de matérias-primas beneficiadas e materiais sintéticos de características controláveis, agregando um maior valor ao produto final. A esta mistura de matérias-primas, por meio de processos adequados, ocorrem reações físico-químicas sob temperaturas elevadas, com o objetivo de se obter as propriedades desejadas.

De acordo com FERREIRA [79], a maior característica dos produtos cerâmicos é a fragilidade e a conseqüente possibilidade da fratura com pequena ou sem nenhuma deformação. Como resultado desta característica, o material cerâmico não pode ser conformado por processos normais de deformação, utilizados para os metais. A obtenção de produtos de cerâmica estrutural ocorre por meio de cinco fases seqüenciais bem definidas: adequação da matéria-prima, preparação da matéria-prima, conformação, secagem e queima.

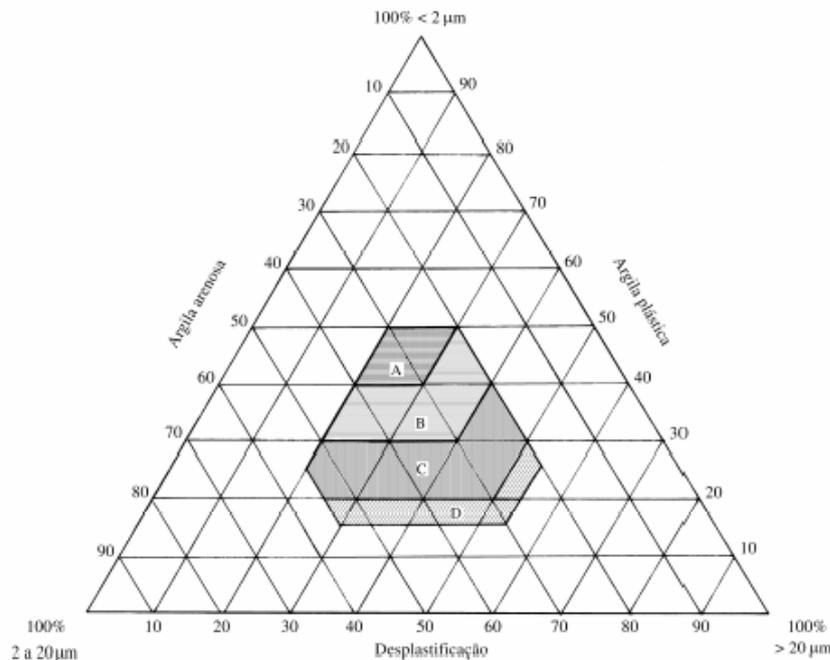
A Figura 4.4 apresenta o fluxo esquemático do processo de produção de cerâmica vermelha, segundo FACINCANI [80].



**Figura 4.4: Fluxograma adotado industrialmente no processamento de massa para pisos cerâmicos [80].**

Em relação às características das matérias-primas formadoras da massa cerâmica, pode-se notar que a distribuição granulométrica da massa é de especial interesse. A partir desta característica, conjuntamente com a área superficial e composição química, pode-se obter uma otimização da densificação do corpo cerâmico durante a etapa de queima.

A composição granulométrica de massas cerâmicas para diferentes produtos cerâmicos pode ser visualizada no diagrama de Winkler (Figura 4.5) [81]. Este diagrama mostra os principais campos de fabricação de produtos cerâmicos, segundo uma classificação ternária da granulometria da matéria-prima e a constituição destes elementos.



**Figura 4.5: Classificação ternária do Diagrama de Winkler de produtos argilosos, baseado na distribuição granulométrica de grãos e partículas em relação ao uso prático das matérias-primas. (A) materiais de qualidade com dificuldade de produção; (B) telhas; (C) tijolos furados; (D) produtos maciços [81].**

A diminuição do tamanho de partículas, bem como a busca de homogeneidade nas massas cerâmicas e a previsibilidade operacional são obtidas, muitas vezes, pela operação de moagem. Esta operação apresenta eficiência energética baixa, levando a custos elevados em energia elétrica. Assim, a utilização de matérias-primas com menores tamanhos de partículas minimizam custos em moagem. Neste contexto, a utilização de resíduos de baixa granulometria e com características mineralógicas, químicas e físicas semelhantes às argilas apresentam-se como uma ótima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

#### 4.2.1 Preparação e formulação da matéria-prima

No beneficiamento das argilas, o grau de redução do grão ou da granulometria das partículas se dá através de moedores, em um processo a seco em britadores de mandíbulas e moinhos de martelo. O cuidado que geralmente deve ser tomado com estes equipamentos, além dos processos rotineiros de manutenção, é o monitoramento dos corpos moedores e das grelhas.

De acordo com FACINCANI [80], algumas condições são necessárias para que a massa cerâmica esteja com as condições adequadas ao processo de produção:

- i) relação entre plásticos e não plásticos deve ser tal que confira, à massa cerâmica, plasticidade necessária para realizar um adequado molde, e a peça conformada tenha suficiente resistência mecânica a verde e a seco;
- ii) a preparação da mistura, se realizada por via úmida, deve ser facilmente defloculante;

iii) a massa deve apresentar uma adequada composição química e mineralógica de modo que as transformações físico-químicas, que têm lugar durante o processo de queima, confirmem ao produto acabado as características desejadas.

A plasticidade e o grau de compactabilidade são as propriedades tecnológicas das matérias-primas de maior interesse na moldagem de massas cerâmicas e influenciam nas características do produto final.

#### **4.2.2 Conformação**

A conformação de peças na indústria cerâmica pode ocorrer através de distintos processos, tais como prensagem, extrusão, colagem, moldagem por injeção, entre outros. A escolha do processo de conformação mais adequado para cada produto está relacionada com as propriedades finais do mesmo, e também pelas características das matérias-primas empregadas.

Quanto à conformação por prensagem, esta pode ser definida como uma compactação de pós confinados a uma matriz de prensagem, onde pequenas quantidades de água e/ou aditivos auxiliam na sua densificação.

Estudos subseqüentes mostraram que no processo de conformação, além da friabilidade do material, o tamanho das partículas, a taxa de aplicação de carga, a forma e a distribuição do tamanho de partículas também influenciam os mecanismos de densificação.

#### **4.2.3 Compactabilidade**

A compactabilidade é uma das propriedades mais importantes da massa cerâmica, pois determina seu comportamento durante a conformação, exercendo uma grande influência, tanto sobre as propriedades da peça verde (resistência mecânica, permeabilidade), como sobre as propriedades do produto sinterizado (tamanho da peça, absorção de água, resistência mecânica).

Sob este aspecto, de acordo MATSUMOTO [82], a densificação da massa cerâmica depende da compactabilidade a verde e dos subseqüentes passos do processamento cerâmico, especialmente na queima. Desta forma, ressalta-se que a microestrutura a verde deveria ser bastante uniforme, não só localmente, mas no produto como um todo, pois algumas não homogeneidades podem apresentar efeitos adversos no produto sinterizado final.

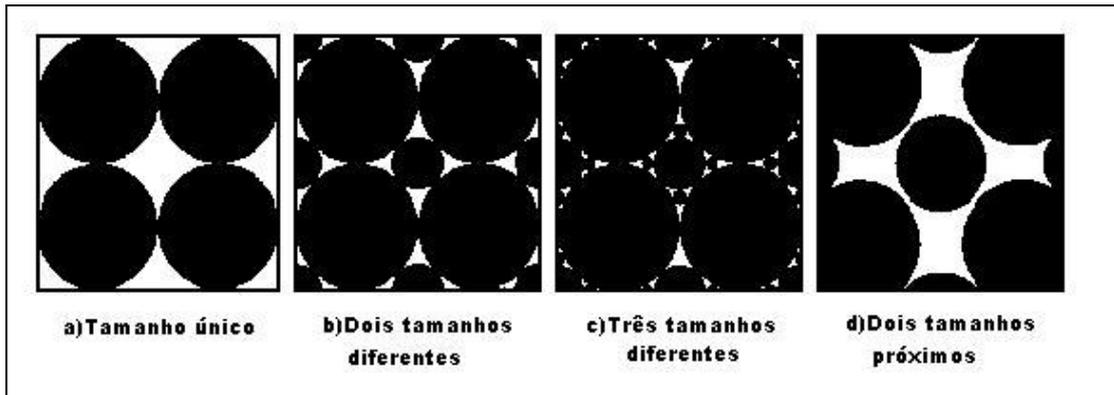
Assim, um aumento da compactabilidade da peça conduz à obtenção de uma maior resistência mecânica, diminuindo os riscos de problemas durante todas as etapas prévias à queima, nas quais as peças são manipuladas ou se encontram submetidas a tensões.

PRACIDELLI [81] destaca que a eficiência de secagem diminui à medida que aumenta a compactabilidade, já que o coeficiente de difusão efetivo decresce com a redução da porosidade. Além disso, para determinadas condições de queima, a contração linear e a absorção de água diminuem com a compactabilidade da peça prensada, sendo esta uma relação linear.

Experimentalmente, comprova-se que a partir de modificações na distribuição de tamanhos de partículas de uma determinada matéria-prima é possível obter-se diferentes compactações nas peças conformadas.

O valor de compactabilidade pode ser aumentado mediante a adição de esferas de distintos tamanhos. A Figura 4.6 mostra esquematicamente como, mediante a mistura de

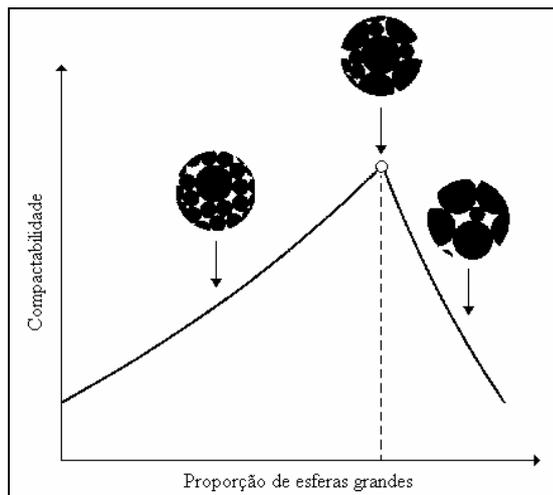
esferas de diferentes tamanhos (Figura 4.6-b e Figura 4.6-c), é possível aumentar a compactabilidade da mesma em relação à quantidade proporcional de esferas de um único tamanho (Figura 4.6-a). Da mesma forma, pode-se comprovar a importância de selecionar adequadamente o diâmetro das esferas de menor tamanho, a fim de que estas possam ocupar os espaços existentes entre as esferas maiores. Caso contrário, se o diâmetro das esferas adicionadas à mistura for muito grande (Figura 4.6-d) ainda existe um aumento da compactabilidade. Porém, este não é efetivo devido às modificações na ordenação original nas esferas de tamanhos maiores. Assim, um dos parâmetros mais importantes para obter-se misturas que geram uma alta compactabilidade é a relação de tamanhos entre as diferentes esferas [82,83].



**Figura 4.6: Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos [83].**

Logicamente, além da relação de tamanhos entre as diferentes esferas, a proporção relativa em que estas se encontram na mistura será o segundo fator que influirá notavelmente na compactabilidade [82].

A Figura 4.7 apresenta, de forma qualitativa, a variação da compactabilidade de uma mistura de esferas de dois tamanhos, quando se modifica a proporção de esferas grandes. Observa-se que existe uma porcentagem ótima de partículas grandes, para a qual é alcançada a máxima compactabilidade, como consequência de que as esferas menores ocupam todos os espaços existentes entre as de maior tamanho. Deste modo, existindo uma menor quantidade de esferas pequenas na mistura (zona direita do gráfico), existirão vazios sem serem ocupados, enquanto que, se existe um excesso, haverá uma diminuição da compactabilidade da mistura.



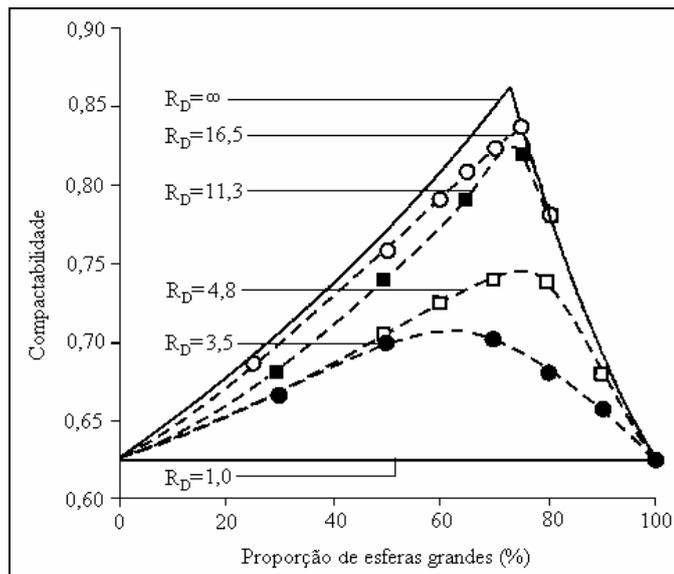
**Figura 4.7: Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes [83].**

A Figura 4.8 representa a variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função de proporção de esferas maiores na mistura, para distintos valores de relação de diâmetros,  $R_D$ . Pode-se observar que à medida que aumenta a relação de diâmetros, se obtêm misturas com uma maior compactabilidade em todo o intervalo de composições.

BARBA [83], em alguns trabalhos, baseando-se em representações semelhantes à apresentada na Figura 4.8, e realizando algumas simplificações, obteve expressões analíticas que permitem calcular a porosidade que as misturas de esferas ideais de dois tamanhos proporcionam, em função da composição da mistura e da relação de diâmetros. Estes modelos matemáticos têm sido posteriormente estendidos a misturas multicomponentes de esferas, proporcionando resultados satisfatórios na estimativa de porosidade de misturas de tamanhos diferentes.

Portanto, o conhecimento do tamanho e da distribuição das partículas na massa define, a partir da maior ou menor compactabilidade, a densidade a verde do corpo cerâmico conformado.

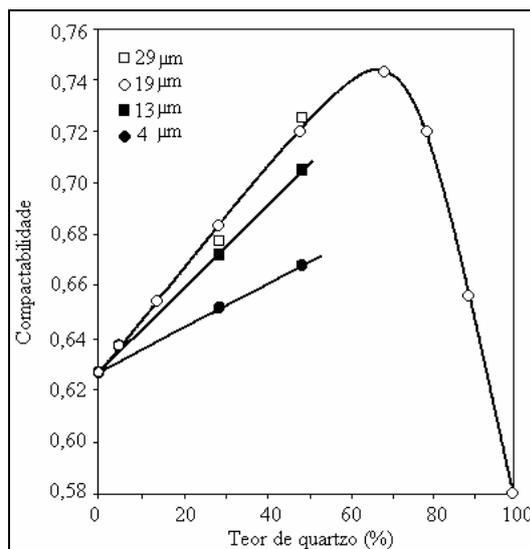
Quanto à compactabilidade de argilas, pode-se afirmar que é função da distribuição de tamanhos de partículas, constituída de distribuições correspondentes dos distintos minerais que a compõem. A distribuição de tamanhos maiores corresponde aos materiais não plásticos, enquanto que de tamanhos menores se atribui ao mineral argiloso. Representando-se cada uma destas distribuições por seu diâmetro característico ou diâmetro médio, é possível estimar de forma qualitativa a compactabilidade que proporcionam estas matérias-primas, empregando os modelos de misturas de esferas de dois tamanhos. Nestes modelos, as esferas de maior tamanho representam as partículas dos minerais (não plásticos) e as de menor diâmetro, aos minerais argilosos.



**Figura 4.8: Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes e da relação de diâmetros [83].**

BARBA [83] destaca ainda outro fator que influi consideravelmente sobre a compactabilidade das argilas, o tamanho de partícula do material não plástico presente. Os modelos teóricos que estimam a compactabilidade de misturas de esferas indicam que à medida que aumenta a relação de tamanhos entre partículas grossas e finas, se obtém maiores valores da compactabilidade, desde que não exceda um determinado valor desta relação, a partir da qual o aumento de compactabilidade é pouco apreciável. Este comportamento é mostrado na Figura 4.9, onde se apresenta a densidade aparente de corpos-de-prova conformados a partir de argilas e quartzos com diferentes tamanhos médios de partícula. Nesta figura se comprova que para uma mesma quantidade de quartzo, a compactabilidade dos corpos-de-prova aumenta à medida que também aumenta o tamanho médio deste mineral.

Logo, conclui-se que, em geral, as argilas que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de partículas, coexistindo partículas grandes e pequenas, serão as que proporcionarão maior compactabilidade da massa cerâmica.



**Figura 4.9: Compactabilidade de corpos-de-prova conformados a partir de argilas e quartzos de diferentes tamanhos de partículas [83].**

#### 4.2.4 Queima

A razão de ser da cerâmica, bem como a sua importância econômica, se baseia no fato de que a queima de massas cerâmicas, previamente moldadas, provoca uma modificação completa de suas propriedades. A queima é um processo que envolve o aquecimento do material em altas temperaturas, de forma a promover vitrificação ou mesmo a sinterização de partículas.

De acordo com PREDASSANI [84], após a secagem o corpo cerâmico é queimado a temperaturas variadas, que dependem da composição das matérias-primas e das propriedades desejadas ao produto final. Durante a operação de queima, a densidade do produto é aumentada, enquanto que a porosidade é diminuída e as propriedades mecânicas apresentam uma melhora significativa.

A obtenção de tais características tem uma estreita relação com as complexas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de queima, e que podem ser assim resumidas:

- i) até 200°C: eliminação da água higroscópica ou residual;
- ii) de 350°C a 650°C: combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>;
- iii) de 600°C a 800°C: colapso do retículo dos argilominerais com liberação da água de constituição;
- iv) de 800°C a 950°C: decomposição dos carbonatos com liberação de CO<sub>2</sub>;
- v) de 900°C a 1000°C: reações da sílica e da alumina com outros elementos, e formação de complexos silicoaluminatos que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físico-mecânicas características;
- vi) acima de 1000°C: amolecimento e fusão dos silicoaluminatos com formação de uma fase vítrea que, englobando as partículas menos fundíveis, confere, ao corpo cerâmico,

dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica características.

Desta forma, o comportamento das diferentes argilas durante a queima define, em muitos casos, o tipo de produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima a empregar-se (temperatura máxima e duração do ciclo de queima), bem como a microestrutura do produto final. Quanto à taxa de aquecimento, deve ser lenta, para evitar o surgimento de trincas provocadas pela brusca alteração de volume.

Importante salientar que tanto a vitrificação quanto a sinterização são processos espontâneos, onde se observa uma diminuição da energia livre da amostra em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores, ressaltando-se aqui a importância do conhecimento das variáveis granulométricas. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grãos e, freqüentemente, por uma porosidade residual.

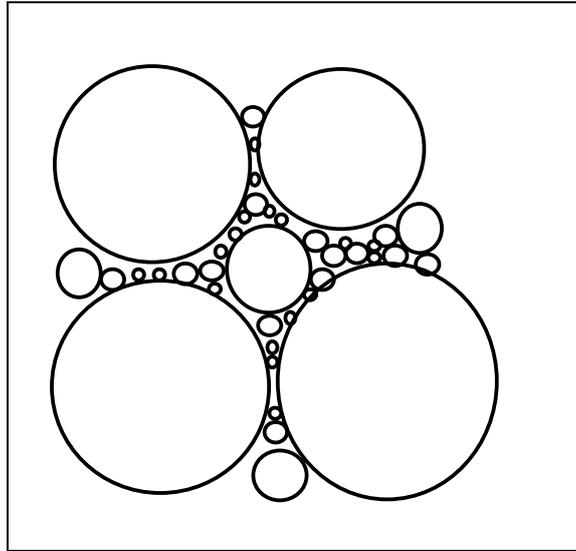
#### **4.2.5 Sinterização**

De acordo com HLAVAC [85], a sinterização é um processo onde as forças de compactação são fortalecidas em altas temperaturas. O processo envolve a redução da área superficial e do volume, densificação e aumento na resistência mecânica. Ainda que a sinterização de sistemas multicomponentes possa envolver concomitantemente alterações químicas, a sinterização é um processo físico e não propriamente um processo que envolva reações químicas.

TOMANDL e RÖDEL [86] salientam que na prática, variáveis como o uso de aditivos, o tamanho de partícula, a pressão de conformação, a curva de aquecimento e o patamar de queima são fundamentais no resultado da sinterização.

O uso de aditivos permite a formação de uma fase líquida, a formação de fases secundárias que suprimam o crescimento de grãos, a segregação no contorno do grão, assim como transferem o raio da energia do contorno de grão para a energia superficial.

As características dos pós cerâmicos, no que diz respeito ao tamanho de partícula, distribuição de tamanho, condições dos aglomerados e homogeneidade química, são fundamentais na busca da alta densidade. Em geral, partículas de pequenos tamanhos, conseqüentemente com maior energia superficial, favorecem as forças que regem a sinterização, mas as peças cerâmicas pré-conformadas normalmente necessitam de uma não homogeneidade para conseguir uma melhor compactação, eliminando também um maior número de poros, como mostra a Figura 4.10 [87]. Um ponto importante na preparação de pós muito finos é que estes necessitam de rigorosos controles e podem tornar-se extremamente caros. Um pó de alta sinterabilidade chega a tornar-se cem vezes mais caro que um de sinterabilidade padrão.



**Figura 4.10: Redução da concentração dos poros devido à variação no tamanho de grãos [87].**

O normal de uma curva de queima envolve uma constante taxa de aquecimento até a temperatura máxima e o tempo de permanência neste estágio, para que todas as reações necessárias se processem, a fim de se obter as propriedades desejadas no produto cerâmico.

A atmosfera de sinterização pode afetar a densificação e o desenvolvimento microestrutural. Se um pó compactado é sinterizado em uma atmosfera gasosa que é insolúvel no material, o gás será aprisionado e impedirá a densificação final. A atmosfera de sinterização possui influência nos estados de oxidação. As alterações nas pressões parciais de oxigênio poderão afetar a composição química final do material.

### **4.3 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA**

A geração de resíduos tornou-se um grande problema e ocorre inevitavelmente. Com o aumento da quantidade de resíduos gerados dia a dia, torna-se obrigatório a criação de condições limitantes para o descarte dos resíduos a fim de manter-se a qualidade de vida.

Atualmente, a tendência é estabelecer políticas que levem à prevenção e redução do volume dos resíduos desde o início do processo produtivo, como também em todas as etapas seguintes.

A resolução CONAMA n. 006 de 1988 [88] foi criada com o objetivo de elaborar diretrizes nacionais, visando o controle dos resíduos gerados no parque industrial brasileiro. Para isto, consta da resolução um inventário com informações a respeito da geração, características e destino final de resíduos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Lei Estadual n. 9.921 de 1993 [89] dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos. Esta Lei estabelece que toda a sociedade é responsável pelos resíduos gerados, devendo buscar a minimização, reutilização, reciclagem, tratamento

ou destinação final adequada destes. Fazem parte desta lei medidas como a implantação de programas, por parte do governo, de capacitação gerencial, estímulo à criação de linhas de crédito para auxílio a municípios em projetos de reaproveitamento de resíduos, bem como a adoção de medidas mitigadoras do impacto ambiental em áreas degradadas pela disposição inadequada de resíduos sólidos, além do estímulo à implantação de indústrias recicladoras de resíduos sólidos e de consórcios que viabilizem soluções para os problemas ambientais.

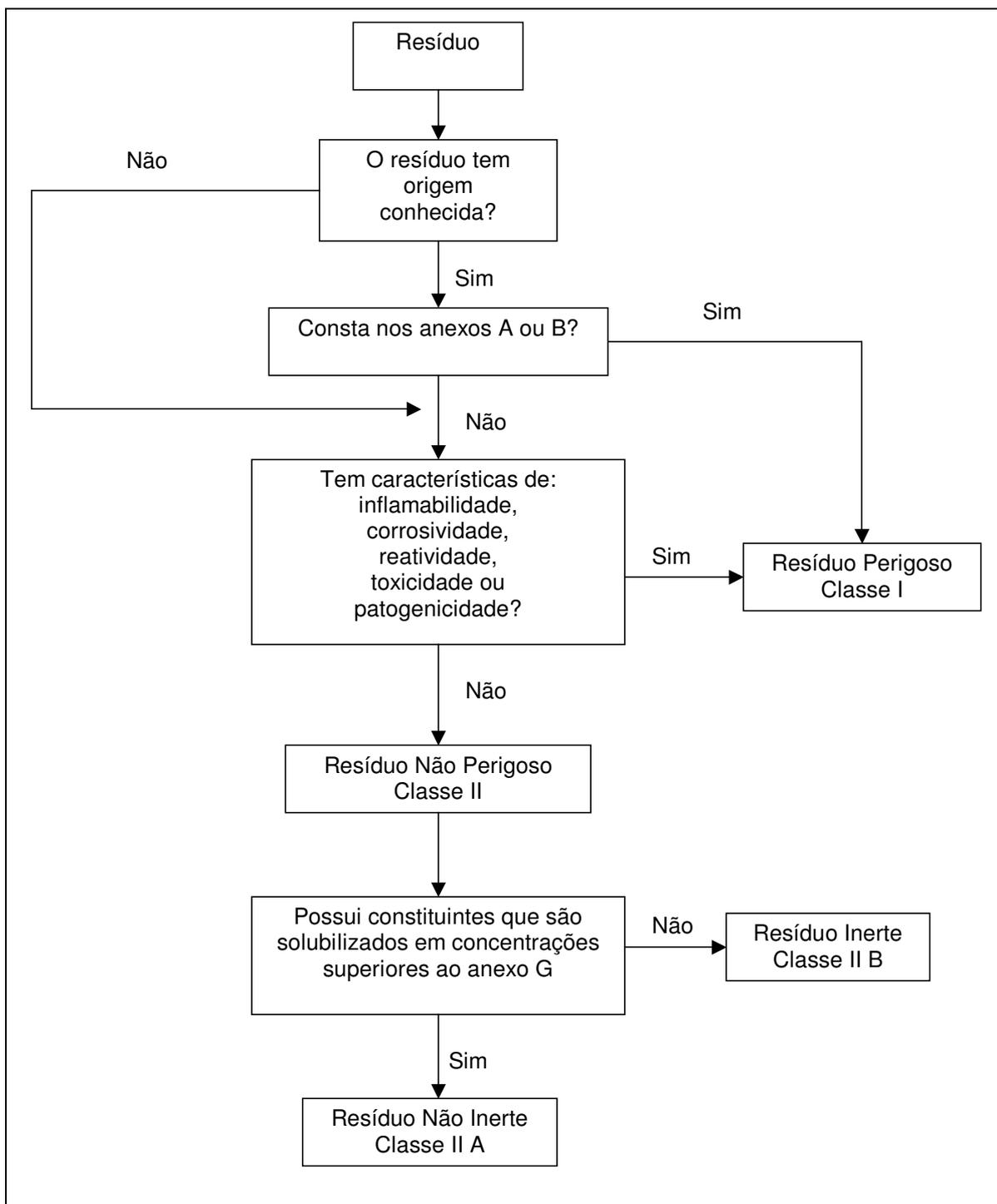
No Rio Grande do Sul, cabe à FEPAM licenciar projetos de gerenciamento de resíduos. Estes sistemas de gerenciamento de resíduos sólidos de qualquer natureza devem ter, como instrumentos básicos, planos e projetos específicos de coleta, transporte, tratamento, processamento e destino final de resíduos, visando à redução da quantidade gerada e o perfeito controle de possíveis efeitos ambientais.

A reutilização de resíduos como matéria-prima para a confecção de um outro material é governado por legislação específica de cada país. Estes materiais necessitam, primeiramente, ser caracterizados para posterior reutilização.

Uma caracterização de resíduos consiste de várias etapas e tem como objetivo principal a determinação das propriedades físico-químicas do material, estabelecendo-se as características deste como matéria-prima para diferentes indústrias.

Para avaliação da compatibilidade ambiental de resíduos que serão utilizados como matéria-prima ou dispostos em aterros, diferentes características devem ser avaliadas. No Brasil, esta avaliação é realizada de acordo com as normas NBR 10004 [1], NBR 10005 [90] e NBR 10006 [91].

A Figura 4.11 ilustra a classificação dos resíduos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente.



**Figura 4.11: Classificação e caracterização de resíduos [1].**

Conforme ilustra a Figura 4.11, os resíduos sólidos são classificados em duas classes: Classe I (Perigosos) e Classe II (Não-Perigosos), sendo esta última classe subdividida em resíduos Classe II A (Não Inertes) e resíduos Classe II B (Inertes).

São classificados como perigosos os resíduos que apresentam periculosidade ou uma das características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, ou constem nos anexos A ou B da norma NBR 10004 [1].

O ensaio de lixiviação baseia-se no princípio de que não existe material completamente insolúvel, ou seja, quando se coloca um material sólido em contato com um líquido, alguns constituintes se dissolvem e permanecerão assim no lixiviado. A concentração deste constituinte no lixiviado é usada para classificar o resíduo entre perigoso ou não.

São classificados como Classe II A ou resíduos não inertes, os resíduos ou misturas de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I ou na Classe II B. Os resíduos Classe II A – não Inertes podem ter propriedades, tais como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água.

São classificados como Classe II B ou resíduos inertes quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, de acordo com a ABNT NBR 10007 [92], e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006 [91], não tiverem nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, conforme o anexo G.

De acordo com o anexo B - resíduos perigosos de fontes específicas, constante na norma NBR 10004 [1], lodos ou poeiras provenientes do sistema de controle de emissão de gases empregado na produção de aço primário em fornos elétricos são classificados como resíduos perigosos e tóxicos devido ao seu conteúdo em metais pesados, tais como cromo hexavalente, chumbo e cádmio. De acordo com esta norma, o pó de aciaria é listado como K061.

A caracterização dos resíduos utilizados como matéria-prima e dos produtos resultantes dos processos de reciclagem deverá incluir também uma avaliação ambiental das técnicas de reciclagem a serem empregadas. Assim, no caso do uso de resíduos e subprodutos da indústria como matéria-prima, deve-se avaliar também os efeitos da utilização destas matérias-primas nos processos já estabelecidos. A prática de utilização de resíduos como matéria-prima é estimulada por muitos países do ponto de vista da reciclagem, conservação de recursos naturais e economia de energia. A reciclagem de resíduos deve ser prioritária à disposição em aterros, mas a proteção do meio ambiente (qualidade do ar, água e solo) e da saúde humana deve ser o objetivo maior. Isso exige uma avaliação dos efeitos ambientais dos produtos e processos. Além das características desejáveis de composição dos resíduos, com conseqüências em propriedades de interesse no processo de fabricação e nas propriedades do produto final, a compatibilidade ambiental de produtos e processos que utilizam resíduos como matéria-prima deve ser avaliada.

#### **4.3.1 Critérios para utilização de resíduos como matéria-prima**

A reciclagem de resíduos como matéria-prima para outros processos é uma importante ferramenta no gerenciamento ambiental, porém, a reciclagem de resíduos, se não conduzida de maneira eficaz, pode resultar em problemas mais graves que o próprio resíduo.

O desenvolvimento de um material ou componente utilizando resíduos como matéria-prima é uma tarefa complexa. Vários aspectos devem ser observados, tais como:

i) o processo de geração de resíduos: um estudo cuidadoso do processo de geração do resíduo normalmente proporciona significantes informações sobre suas características, incluindo sua provável composição química e possível presença de contaminantes, como metais pesados;

ii) composição do resíduo: a grande maioria das indústrias tem pouca informação sobre seus resíduos, exceto as informações legalmente requeridas por órgãos de proteção

ambiental, como por exemplo, a classificação do resíduo de acordo com a NBR 10004 [1]. Portanto, na maioria das vezes, as informações existentes serão úteis somente como um ponto de partida para um estudo mais aprofundado;

iii) caracterização do resíduo: a caracterização do resíduo deve ser a mais completa possível. As informações obtidas nos itens anteriores são fundamentais para a escolha dos aspectos mais importantes da caracterização. Esta fase deve incluir:

a) determinação da completa composição química, incluindo traços de espécies ambientalmente relevantes, teor de umidade e voláteis;

b) análise da microestrutura, incluindo composição mineralógica, como existência de fases amorfas, porosidade e morfologia;

c) determinação das características físicas como densidade, granulometria e viscosidade;

d) caracterização quanto aos riscos ambientais, incluindo toxicidade, corrosividade, reatividade, bem como patogenicidade, através de métodos apropriados como, por exemplo, testes de lixiviação e solubilização.

iv) seleção das possíveis aplicações: o objetivo desta etapa é de selecionar a melhor aplicação possível para a reciclagem do resíduo. Via de regra, a escolha da melhor aplicação do resíduo será aquela que usa as características e propriedades intrínsecas do mesmo na melhoria das propriedades do produto e minimize os riscos ambientais;

v) desenvolvimento de produto: o desenvolvimento de um produto deve levar em conta simultaneamente a tecnologia de produção disponível, a performance do produto e o impacto ambiental de sua produção;

vi) avaliação do desempenho do produto: depois do desenvolvimento do produto utilizando resíduo em sua formulação, a avaliação de seu desempenho é necessária. Esta avaliação permite demonstrar se o produto serve para ser aplicado de acordo com a proposta inicial de utilização e quais suas características em relação aos produtos existentes no mercado;

vii) avaliação da compatibilidade ambiental: esta etapa tem como objetivo avaliar o impacto ambiental global do processo. A avaliação dos riscos de contaminação ambiental através de testes de lixiviação dos componentes perigosos é importante, mas não suficiente. Outros impactos ambientais como emissões gasosas, consumo de energia, entre outros, também são importantes. Uma tecnologia eficiente de reciclagem permite uma redução significativa destes impactos.

#### **4.3.2 Incorporação de resíduos sólidos em materiais cerâmicos**

A utilização de resíduos como matéria-prima secundária, em diferentes processos industriais, tem sido evidenciada pela necessidade de se obter alternativas que permitam a destinação e/ou aplicação segura destes resíduos.

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em decorrência de possuir um elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Além disto, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens em seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação de matérias-primas, e a redução do consumo de energia e, portanto, redução

de custos [93].

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, tais como resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética, etc., que independentemente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica.

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes [93].

Assim, a reciclagem e reutilização de resíduos provenientes de diversos processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em várias instituições que buscam soluções que conciliem vários aspectos, tais como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologias e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem [93].

Diversos autores têm avaliado o uso de resíduos como matéria-prima em materiais cerâmicos. SOARES *et al.* [94] estudaram a adição de serragem de couro curtido ao cromo como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha, onde a incorporação deste resíduo, de forma inerte, na massa cerâmica, evitaria a contaminação do meio ambiente por elementos químicos altamente tóxicos.

SOUTO *et al.* [95] pesquisaram a utilização da serragem de granitos na confecção de tijolos e telhas cerâmicas como matéria-prima alternativa. Após a caracterização do resíduo, foram confeccionados corpos-de-prova a partir de composições cerâmicas com teores de resíduo entre 30% e 60%, sendo queimados em temperaturas entre 800°C e 1000°C. Verificaram, conforme os resultados obtidos, o uso provável de resíduo como matéria-prima alternativa na fabricação de tijolos e telhas.

SANTOS *et al.* [96] estudaram a mistura de argilas com a incorporação de resíduo, lodo gerado pela estação de tratamento de água da cidade de São Leopoldo, RS, a fim de desenvolver componentes cerâmicos para a construção civil. Corpos-de-prova foram moldados por extrusão, com teores de resíduo de 0%, 10% e 15%, para a determinação de características físicas e mecânicas, tais como massa específica aparente, perda ao fogo, porosidade aparente, absorção de água, contração linear e tensão de ruptura à flexão para temperaturas de queima entre 800°C e 900°C. Após, realizaram estudos e análises das propriedades acima citadas, avaliando a potencialidade do resíduo, juntamente com a argila no desenvolvimento de componentes cerâmicos para a construção civil, como blocos e telhas. Seus resultados mostraram que a incorporação do resíduo não proporcionou melhorias consideráveis nas características físicas e mecânicas avaliadas e sugeriram um aumento na temperatura de queima.

Já MIKHAIL e AOTA [11] desenvolveram um processo pirometalúrgico para estabilização do conteúdo de metais pesados pela incorporação de pó de aciaria em argila, com queima entre 1100°C e 1200°C. Os corpos-de-prova produzidos eram densos, quimicamente estáveis e inertes de acordo com as normas da EPA para lixiviação de resíduos perigosos. Neste processo, formava-se uma matriz polimérica de aluminossilicato que incorporava e estabilizava os metais pesados. Estes autores determinaram o comportamento térmico de pós oriundos da produção de aço inoxidável e de aço carbono, bem como de suas misturas com argila, onde a estabilidade térmica dos corpos-de-prova foi analisada. Seus resultados indicaram algumas diferenças entre os dois tipos de pós. Os produtos da vitrificação dos dois pós, misturados com argilas, foram estabelecidos como estáveis termicamente, com menos que 0,3% de perda de massa a 1000°C e contendo somente traços de efluentes gasosos.

Observaram, para pó de aço inoxidável, por TG e FTIR, que acima de 400°C ocorreu uma pequena e gradual perda de massa pela evolução da água da amostra.

Entre 500°C e 700°C ocorreu um ligeiro ganho de massa, devido à oxidação do ferro. A difração de raios-X antes e após a queima indicou parcial conversão de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Acima de 700°C, os autores observaram dois estágios de perda de massa:

i) o primeiro poderia ser devido à decomposição de pequenas quantidades de carbonatos da amostra, verificado pela curva  $\text{CO}_2$  do FTIR;

ii) o segundo estágio poderia ser devido à volatilização do material condensado da amostra. Nenhuma espécie gasosa foi detectada pela técnica de FTIR. Espécies Si-F, provavelmente  $\text{SiF}_4$ , foram detectadas por FTIR em temperaturas entre 240°C e 370°C, indicando a presença de gás HF. A formação de  $\text{SiF}_4$  poderia ser atribuída à reação entre HF e sílica contida no resíduo. Quantidades traços de HF, HCl e  $\text{SO}_2$  também foram detectadas por FTIR. A perda de massa total até 1200°C foi de aproximadamente 2%. Nenhuma atividade térmica significativa foi registrada por DTA.

O mesmo procedimento foi realizado para as argilas. Entre 500°C e 600°C ocorre uma perda de massa devido a dehidroxilação. Depois, entre 600°C e 800°C, ocorreu a decomposição de carbonatos, verificada também por FTIR e curvas de DTA. Na mistura de pó de aço inoxidável com argila, a evolução gasosa indicou que os principais componentes são  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , na faixa de temperatura ambiente até 1000°C. Espécies Si-F apareceram acima de 950°C, indicando a presença de gás HF. Traços de HCl,  $\text{SO}_2$  e HF também foram detectados acima de 550°C. A curva TG indicou total perda de massa em torno de 5% até 1200°C e nenhum efeito térmico significativo apareceu na curva DTA [11].

Já para amostra de pó de aço carbono, os mesmos autores observaram três distintos estágios de perda de massa, entre 370°C e 420°C, 550°C e 700°C e entre 800°C e 1050°C, acompanhados de vários picos endotérmicos registrados pela DTA. As primeiras duas atividades são típicas da dehidroxilação de hidróxido de cálcio e decomposição de carbonato de cálcio, respectivamente. A terceira perda de massa foi acompanhada pela deposição de um precipitado branco no tubo reator, identificado como NaCl, com traços de KCl e  $\text{PbCl}_2$ . Análises por DRX também indicaram que os principais elementos presentes na amostra, após a queima em 1000°C, eram ZnO,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

BALATON *et al.* [97] estudaram a incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massa cerâmica vermelha, e esta foi escolhida devido a grande quantidade de ferro contida na lama, e pelo fato deste segmento da cerâmica apresentar maiores tolerâncias em suas especificações.

Uma das propriedades que as argilas apresentam que favorece o encapsulamento é a capacidade de troca catiônica. Isto faz com que os metais, sob a forma de íons, sejam adsorvidos pela argila em uso, porém não garante a possibilidade de estarem completamente inertes, fazendo-se necessária a realização de ensaios de lixiviação e solubilização no produto após a adição do resíduo. Além disto, o próprio processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais da lama e os demais componentes da massa. Os resultados desta pesquisa demonstraram a viabilidade técnica da incorporação de resíduo sólido galvânico em massas de cerâmica vermelha, até a concentração de 2% em peso de resíduo [97].

Já ANDRADE *et al.* [98] caracterizaram lama fina de aciaria, com a finalidade de incorporá-la em cerâmica vermelha, onde as características avaliadas, tais como comportamento térmico do resíduo, granulometria, composição química, mineralógica e morfológica, foram favoráveis para uma futura reciclagem em cerâmica vermelha. O mesmo procedimento foi realizado por JÚNIOR *et al.* [99], porém com escória de aciaria elétrica. Devido ao tamanho grosseiro deste resíduo, ele é inadequado para o uso direto em cerâmica vermelha sem um prévio peneiramento ou cominuição. O estudo mostrou que a escória acarreta mudanças significativas nas propriedades tecnológicas do produto cerâmico final. Os resultados indicaram que a reciclagem de escória de aciaria em materiais cerâmicos deve ser realizada em temperaturas máximas de 850°C, para evitar a

decomposição de calcita e para quantidades máximas adicionadas em torno de 10% em peso de resíduo, evitando, desta forma, um aumento na porosidade e diminuição da resistência mecânica.

O estudo da produção dos chamados “tijolos ecológicos” foi realizado por DOMÍNGUEZ e ULLMANN [13], misturando diferentes tipos de argilas com pó de aciaria. O resíduo continha 12% de ZnO, 1,6% de PbO e 42% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros óxidos. Baseados em protótipos promissores, produziram um tijolo comercial com 20% em peso de resíduo incorporado em argila. Este tijolo, de acordo com as normas de toxicidade, foi considerado inerte.

OLIVEIRA e HOLANDA [100] realizaram ensaios com resíduo de setor siderúrgico em massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha. As formulações foram conformadas por extrusão à vácuo e queimadas nas temperaturas entre 850 °C e 1050 °C. As propriedades físico-mecânicas foram determinadas em função da temperatura de queima e do conteúdo de resíduo de siderurgia. Concluíram que o resíduo adicionado modificou as características físico-químicas e as propriedades da massa argilosa pura.

### **4.3.3 Impacto ambiental - Propriedades de lixiviação dos materiais**

A utilização de um resíduo como matéria-prima secundária na formulação de uma massa cerâmica traz como principal preocupação, a questão de sua imobilização no interior do corpo cerâmico, após as transformações ocorridas durante o processamento cerâmico. O transporte dos contaminantes presentes no resíduo do interior do corpo cerâmico ao meio ambiente depende da sua capacidade de ser lixiviado pela água [15].

O processo de extração ou arraste de contaminantes é chamado de lixiviação e está baseado na mobilização e transporte dos contaminantes. Em um primeiro momento, os contaminantes são dissolvidos, perdendo a mobilidade. A dissolução é resultante de diferentes interações físicas e químicas.

O grau de dissolução de compostos individuais determina a composição do lixiviado-percolado ou extrato. Uma lixiviação-percolação de materiais pode ocorrer em campo, pela exposição de materiais à infiltração natural ou precipitação; ou em laboratório, através de testes em coluna, em tanques ou testes em batelada. Os testes em laboratório são freqüentemente projetados para refletir a situação em campo. Existe um grande número de fatores que podem influenciar a taxa na qual compostos são dissolvidos da matriz do material. Estes fatores podem ser divididos em fatores físicos, químicos e biológicos.

Fatores físicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) tamanho de partícula, o qual relacionado com a área superficial exposta à lixiviação;
- ii) homogeneidade ou heterogeneidade da matriz sólida em termos de fases minerais;
- iii) tempo de contato do material sólido/líquido;
- iv) taxa de fluxo do lixiviante;
- v) temperatura durante a lixiviação;
- vi) porosidade da matriz sólida;
- vii) forma geométrica e tamanho das partículas onde a lixiviação é controlada predominantemente por processos de difusão;
- viii) permeabilidade da matriz durante o teste e sob condições de campo;

ix) condições hidrogeológicas.

Os fatores químicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) equilíbrio ou controle cinético da liberação de compostos;
- ii) potencial de lixiviação dos compostos;
- iii) pH do material ou imposto pelas condições ambientais (exemplo: efeitos do  $\text{CO}_2$ );
- iv) formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos;
- v) condições redox do material ou impostas pelas condições ambientais;
- vi) processos de sorção;

Os fatores biológicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) geração de matéria dissolvida;
- ii) desenvolvimento de condições redutoras.

As condições de lixiviação relevantes para corpos cerâmicos produzidos com argila são geralmente:

- i) relação entre a solubilização de compostos e o tempo de contato com o meio lixiviante;
- ii) condições ambientais que representem o ciclo de vida considerado.

A relevância das condições de lixiviação podem variar muito durante diferentes períodos do ciclo de vida dos materiais (matéria-prima, uso, demolição, reutilização ou disposição). O tipo de material e o mecanismo de transporte de água dentro deste influencia decisivamente o mecanismo de lixiviação de compostos quando o material está exposto a condições ambientais de lixiviação.

Para materiais porosos, a difusão de constituintes dentro do material irá determinar a taxa de reação com relação à lixiviação. No início do processo de lixiviação, a dissolução de materiais da superfície deverá se impor. Mas, como os processos de lavagem superficial são de curta duração, quando considerado o tempo de serviço, os processos controlados por difusão passam a governar a mobilização dos constituintes em direção ao meio ambiente.

A difusão terá uma relação linear com o tempo de contato considerado, entretanto, as condições internas de resíduos estabilizados podem variar com o tempo devido à carbonatação ou lixiviação de álcalis. Além disso, a estrutura do poro pode variar devido à interação do meio com o material monolítico. As conseqüências com relação ao material monolítico podem ser distintas. Para alguns constituintes, uma redução no pH pode aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a taxa de lixiviação. Em outros casos, uma redução no pH pode levar a uma precipitação de sais nos poros, diminuindo a taxa de lixiviação.

Materiais permeáveis podem ser tratados como materiais granulares. Deste modo, um dos três mecanismos pode ser dominante:

- i) dissolução superficial;
- ii) dissolução do sólido como um processo que ocorre na superfície real;
- iii) difusão de contaminantes líquidos dentro do sólido.

O comportamento de um material de construção durante uma lixiviação deve ser observado durante todo o seu ciclo de vida: a partir da produção, passando pelo período de uso, até a demolição, reutilização ou disposição. No caso de reciclagem, o material é considerado como nova matéria-prima para a produção. No caso de disposição, o material é

considerado resíduo.

A utilização de matérias-primas secundárias (resíduos e sub-produtos da indústria) como materiais de construção é estimulada por muitos países, visando a reciclagem, conservação de recursos naturais e economia de energia.

Métodos válidos para a previsão das emissões de possíveis contaminantes presentes nos materiais de construção para o ambiente e conhecimentos sistemáticos nesta área são incipientes.

Para materiais cerâmicos, uma consideração importante com relação à compatibilidade ambiental é a lixiviação de compostos ambientalmente relevantes. Até o presente momento não existem métodos de lixiviação uniformes e aceitáveis para avaliação da solubilização de compostos de materiais de construção com e sem a aplicação de matérias-primas secundárias. Assim, para MACHADO [15], não existe um procedimento ou método de lixiviação uniforme que possa ser aplicado para toda a gama de materiais de construção. Para materiais granulados, os testes de lixiviação mais comumente aplicados são os testes de lixiviação em batelada utilizados também para resíduos. No caso do Brasil, as normas NBR 10005 [90] e NBR 10006 [91] são utilizadas. O teste mais comumente aceito e aplicado internacionalmente para materiais monolíticos é a norma holandesa NEN 7345/9 [101]. Este é um teste de lixiviação em tanque criado para determinar a taxa de lixiviação em materiais monolíticos, onde o processo de difusão determina a taxa de lixiviação.

#### **4.4 POSSÍVEIS EMISSÕES GASOSAS GERADAS NO PROCESSAMENTO CERÂMICO**

A problemática ambiental das contaminações atmosféricas decorrentes do processo de fabricação de produtos cerâmicos tem sido exaustivamente estudada na Europa devido à presença de contaminantes atmosféricos tais como emissão de fluoretos, cloretos, óxidos de enxofre, de nitrogênio e de carbono, causadores de efeitos deletérios ao meio ambiente, como chuvas ácidas e aumento do efeito estufa, e sua principal origem está nas matérias-primas naturais [102].

Diversos estudos sobre a origem de tais poluentes, particularmente Cl, F e S, e seus mecanismos de emissão durante o processo de queima de produtos cerâmicos estão sendo realizados por vários pesquisadores [36- 40].

As emissões de fluoretos e cloretos resultam do aquecimento de matérias-primas cerâmicas. Os fluoretos derivam da decomposição de filossilicatos (micas e esmectitas), fluorita e fluorapatita; e os cloretos, de micas e halitas. As emissões de enxofre resultam de impurezas contidas nas matérias-primas [39].

Na Alemanha, o TA-LUFT [103] limitou o conteúdo nas emissões de F e Cl para 5 mg/Nm<sup>3</sup> e 30 mg/Nm<sup>3</sup>, respectivamente. Estes níveis foram subseqüentemente adotados pela Inglaterra e outros países europeus [39].

As matérias-primas cerâmicas possuem diferentes fases minerais com teores variáveis de F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>, por exemplo, filossilicatos, fluorapatita e halita, os quais podem ser emitidos durante o processo de queima [41]. A emissão depende do conteúdo de elementos contaminantes das matérias-primas, da porcentagem de calcita, da distribuição do tamanho de partículas, do processo de moldagem (extrusão ou prensagem), da temperatura e do tempo de patamar do processo de queima. Para uma determinada argila, a quantidade de fluoretos e cloretos emitida, é, em geral, diretamente proporcional à temperatura de queima e ao tempo de residência no forno [42,104]. Logo, quanto mais alta a temperatura, maior a quantidade de flúor liberada, a qual tende a diminuir quando se passa de queima lenta à

queima rápida. Diversos autores utilizaram a adição de 10% em peso de calcita para reduzir ou retardar a emissão até 900°C, comparando com argilas sem carbonatos [37,41]. De fato, o conteúdo de carbonato alcalino terroso na massa cerâmica influencia de modo que quanto maior sua concentração, menor a liberação de flúor.

Segundo SOARES [78], as diversas emissões gasosas do processo cerâmico são influenciadas por vários fatores como: tipo de combustível, matérias-primas utilizadas (com suas impurezas) e o modo de operação dos equipamentos, sendo que as emissões são constituídas principalmente por partículas sólidas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxidos de enxofre, óxidos de enxofre, fluoretos e metais pesados. Dioxinas não foram citadas.

No caso da cerâmica vermelha, a emissão de poluentes gasosos ocorre essencialmente em duas fases da produção:

i) a primeira refere-se aos processos de mistura do material (nos casos onde são utilizados mais de um tipo de matéria-prima), como moagem, compactação e homogeneização, onde são emitidos materiais particulados sob a forma de poeira;

ii) a segunda fase envolve os processos de secagem e queima, onde são liberados diversos tipos de poluentes, de acordo com o combustível utilizado e composição das matérias-primas.

No Brasil, a principal referência legal para os padrões de emissão de poluentes atmosféricos são as Resoluções n. 003 e n. 008 do CONAMA [105,106], de 1990.

A Resolução n. 003 [105] estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar. Já a Resolução n. 008 [106] estabelece os limites máximos de emissão de poluentes do ar para processos de combustão externa em fontes novas fixas como caldeiras, geradores de vapor, centrais para a geração de energia elétrica, fornos, fornalhas, estufas e secadores para geração e uso de energia térmica, incineradores e gaseificadores.

Em geral, a legislação brasileira costuma fixar níveis mínimos de qualidade do ar ao invés de um controle dos níveis de emissão.

No Brasil, em relação às indústrias cerâmicas e de vidros, não existe uma legislação específica em matéria de contaminação atmosférica. De acordo com a norma 11.175 – Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos, da ABNT [107], embora o objetivo desta não seja a questão relacionada à liberação de efluentes gasosos ao meio ambiente, é abordado no item 4.1.4.2.3 a questão indicando um padrão de emissão para 7 mg/Nm<sup>3</sup> de fluoreto, quando se opera com fluxo de massa superior ou igual a 25 g/h. Caso o padrão de massa seja inferior a este valor, o padrão de emissão não é aplicado.

A Resolução n. 264, de 1999, do CONAMA [108], que regulamenta a atividade no País, assim como a Resolução n. 041, de 2002, da SEMA, Paraná [109], tratam do co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento. O co-processamento deve ser realizado de forma a garantir a qualidade ambiental, evitando danos à saúde e atendendo aos padrões de emissão fixados na resolução. O produto final, o cimento, resultante da utilização de resíduos no co-processamento em fornos de clínquer, não deverá agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

Para alcançar resultados positivos no controle das emissões e estar de acordo com a legislação ambiental, o co-processamento deve atender a uma gama de especificações descritas nas Resoluções n. 264 e n. 041 [108,109]. Diante disto, o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deverá observar os limites máximos de emissão atmosférica fixados na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6 - Limites de emissão atmosférica segundo as Resoluções n. 264 e n. 041 [108,109].**

Poluente	Limites máximos de emissão
HCl	1,8 kg/h ou 99% de remoção de HCl
HF	5 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
CO	100 ppmv corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
Material Particulado	70 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 11% de O <sub>2</sub> (bs)
Hidrocarbonetos Totais	20 ppmv corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
Mercúrio	0,05 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
Chumbo	0,35 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
Cádmio	0,10 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
Tálio	0,10 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,4 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,0 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (bs)

Nota-se, pela Tabela 4.6, que zinco está citado junto a um conjunto extenso de outros elementos, onde o limite máximo de emissão para este conjunto é de 7,0 mg/Nm<sup>3</sup>, corrigido a 7% de oxigênio, em base seca. Esta correção deve ser feita em função da alimentação de resíduos em regime de batelada. O volume de cada batelada e a frequência de suas alimentações deverão ser estabelecidos de modo a garantir que a rápida volatilização dos compostos introduzidos no sistema não promova reduções das concentrações de oxigênio, abaixo das quais seja comprometida a eficiência do processo de destruição térmica dos compostos.

Além da norma federal, existem instrumentos legais que deliberam sobre o co-processamento nos Estados, tendo em vista as peculiaridades regionais dos mesmos, como o impacto causado pela indústria local e questões geográficas. As resoluções estaduais tendem a ser mais restritivas, uma vez que co-processar resíduos em fornos de clínquer, com segurança, depende não somente das condições operacionais de cada unidade industrial, mas também das condições locais para a dispersão dos poluentes emitidos.

No Estado do Rio Grande do Sul tem-se também a Resolução CONSEMA n. 002, de 2000 [110], que visa definir os mesmos critérios, procedimentos e aspectos técnicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer, para a fabricação de cimento. As definições e parâmetros de medidas de poluentes são as mesmas da Resolução n. 264 [108].

Pelo CONSEMA tem-se ainda a Resolução n. 009, de 2000 [111], a qual dispõe de norma para licenciamento ambiental de sistemas de incineração de resíduos provenientes de serviços de saúde, classificados como infectantes (Grupo A) e dá outras providências. O item 5.3 desta Resolução trata dos padrões de emissão de poluentes atmosféricos. Os poluentes, quando lançados à atmosfera, não podem ultrapassar os limites máximos de emissão. A seguir, lista-se alguns destes poluentes:

i) material particulado: 70 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade de até 1500 kg/dia e 50 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade superior a 1500 kg/dia;

ii) monóxido de carbono: 125 mg/Nm<sup>3</sup>;

iii) ácido clorídrico: 80 mg/Nm<sup>3</sup>;

iv) ácido fluorídrico: 5 mg/Nm<sup>3</sup>;

v) chumbo: 1,29 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade de até 200 kg/dia e 0,08 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade superior a 200 kg/dia

vi) cádmio: 0,17 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade de até 200 kg/dia e 0,04 mg/Nm<sup>3</sup>, para sistemas de incineração com capacidade de até 200 kg/dia.

Já a Resolução n. 316, de 2002, do CONAMA [112], assim como a Resolução n. 041, da SEMA – Paraná [109], dispõe sobre os procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos industriais, urbanos e hospitalares, e cadáveres, com exceção aos rejeitos radioativos e o co-processamento de resíduos em fornos rotativos para a produção de clínquer, salvo a disposição sobre dioxinas e furanos, que deverá obedecer esta Resolução. Para fins desta regulamentação, tratamento térmico é todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de 800°C.

Segundo o Art. 18 desta Resolução, a operação do sistema crematório deverá obedecer aos seguintes limites e parâmetros de monitoramento:

i) material particulado: 100 mg/Nm<sup>3</sup>, corrigido pelo teor de oxigênio na mistura de combustão da chaminé para 7% em base seca. O monitoramento deverá ser pontual, obedecendo à metodologia fixada em normas pertinentes;

ii) monóxido de carbono: 100 ppmv, base seca referidos a 7% de oxigênio, verificados em monitoramento contínuo, por meio de registradores;

iii) oxigênio: os limites serão determinados durante o teste de queima, devendo o seu monitoramento ser contínuo, por meio de registradores;

iv) temperatura da câmara de combustão: os limites mínimos serão determinados por ocasião do teste de queima, devendo o monitoramento ser contínuo, por meio de registradores;

v) temperatura da câmara secundária: mínimo de 800°C, com monitoramento contínuo, através de registradores;

vi) pressão da câmara de combustão: positiva, com monitoramento contínuo.

Ainda pela Resolução n. 316, todo e qualquer sistema de tratamento térmico não deve ultrapassar os seguintes limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos:

i) material particulado total: 70 mg/Nm<sup>3</sup>;

ii) substâncias inorgânicas sob forma particulada, agrupadas em conjuntos como:

a) classe 1: 0,28 mg/Nm<sup>3</sup>, na soma, incluindo Cd, Hg e Tl, e seus compostos;

b) classe 2: 1,4 mg/Nm<sup>3</sup>, na soma, incluindo Ar, Co, Ni, Te e Se, e seus compostos;

c) classe 3: 7 mg/Nm<sup>3</sup>, na soma, incluindo Sb, Pb, Cr, CN e F (facilmente solúveis), Cu, Sn, Mn, Pt, Pd, Rh e V, e seus compostos.

iii) gases:

a) óxidos de enxofre: 280 mg/Nm<sup>3</sup>, medidos como SO<sub>2</sub>;

b) óxidos de nitrogênio: 560 mg/Nm<sup>3</sup>, medidos como NO<sub>2</sub>;

c) monóxido de carbono: 100 ppmv;

d) compostos clorados inorgânicos: 80 mg/Nm<sup>3</sup>, até 1,8 kg/h, medidos como HCl;

e) compostos fluorados inorgânicos: 5 mg/Nm<sup>3</sup>, medidos como HF;

f) dioxinas e furanos: 0,50 ng/Nm<sup>3</sup> (expressos em TEQ).

#### 4.5 ZINCO

Zinco ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação 2+, tanto como íon de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis. Em solos, ele freqüentemente permanece fortemente sorvido, e no ambiente aquático ele se prende predominantemente ao material suspenso antes de se acumular no sedimento. No entanto, a re-solubilização em fase aquosa, mais biodisponível, é possível, sob certas condições físico-químicas, como na presença de ânions solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais da argila e óxidos hidratados de ferro e manganês, baixo pH e salinidade aumentada. O zinco sob forma solúvel (como sulfato ou cloreto, presente em cinza de incinerador ou em resíduos de minas) tem uma chance muito maior de migrar como precipitado insolúvel ou como em borra de esgoto, por exemplo.

O zinco caracteriza-se por sua propriedade eletroquímica protetora contra a corrosão, sendo deste modo muito utilizado para revestimento de metais, principalmente o aço.

Trata-se de um metal maleável sendo que suas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e de trabalho mecânico.

O principal uso do zinco metálico é a galvanização, tanto na produção de chapas zincadas pelas siderúrgicas, como em galvanoplastias para acabamento e proteção anticorrosiva de peças metálicas. Este uso responde por 47% do consumo mundial.

Além destes, o zinco é matéria-prima para ligas metálicas como latão e bronze, que respondem por 20% do consumo, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas secas, produtos farmacêuticos e cosméticos, micronutrientes para o homem, animais e plantas, material de construção, entre outros [113].

Quanto à utilização de chapas galvanizadas no mercado automobilístico brasileiro, a tendência é que cresça ainda mais, seguindo os padrões internacionais da indústria, pois o desenvolvimento tecnológico possibilitou a pintura de chapas galvanizadas de boa qualidade e que oferecem vantagem em relação a custos e qualidade. O aumento da garantia contra a corrosão dos veículos tem obrigado as montadoras a substituir as chapas laminadas a frio e galvanizadas pelo processo eletrolítico por chapas galvanizadas pelo processo de galvanização a quente, o qual oferece uma maior proteção, empregando quatro vezes mais zinco que o processo eletrolítico [114].

A consequência desta substituição acarreta no aumento da quantidade de zinco na sucata que alimenta o forno elétrico, o que leva a uma maior concentração do metal na poeira formada durante a produção de aço.

Zinco é um metal volátil, evapora a 907°C. A concentração deste elemento em pó de aciaria, quando este resíduo é utilizado como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos, pode gerar emissões atmosféricas de Zn durante a queima de formulações cerâmicas. Neste trabalho, a amostra de pó de aciaria apresentou uma concentração alta de zinco, da ordem de 13%. Portanto, este trabalho teve por objetivo estudar as emissões de zinco geradas quando o pó de aciaria é incorporado em argila vermelha, e conseqüentemente, estudar a imobilização de zinco nas massas cerâmicas.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento da metodologia aplicada neste trabalho.

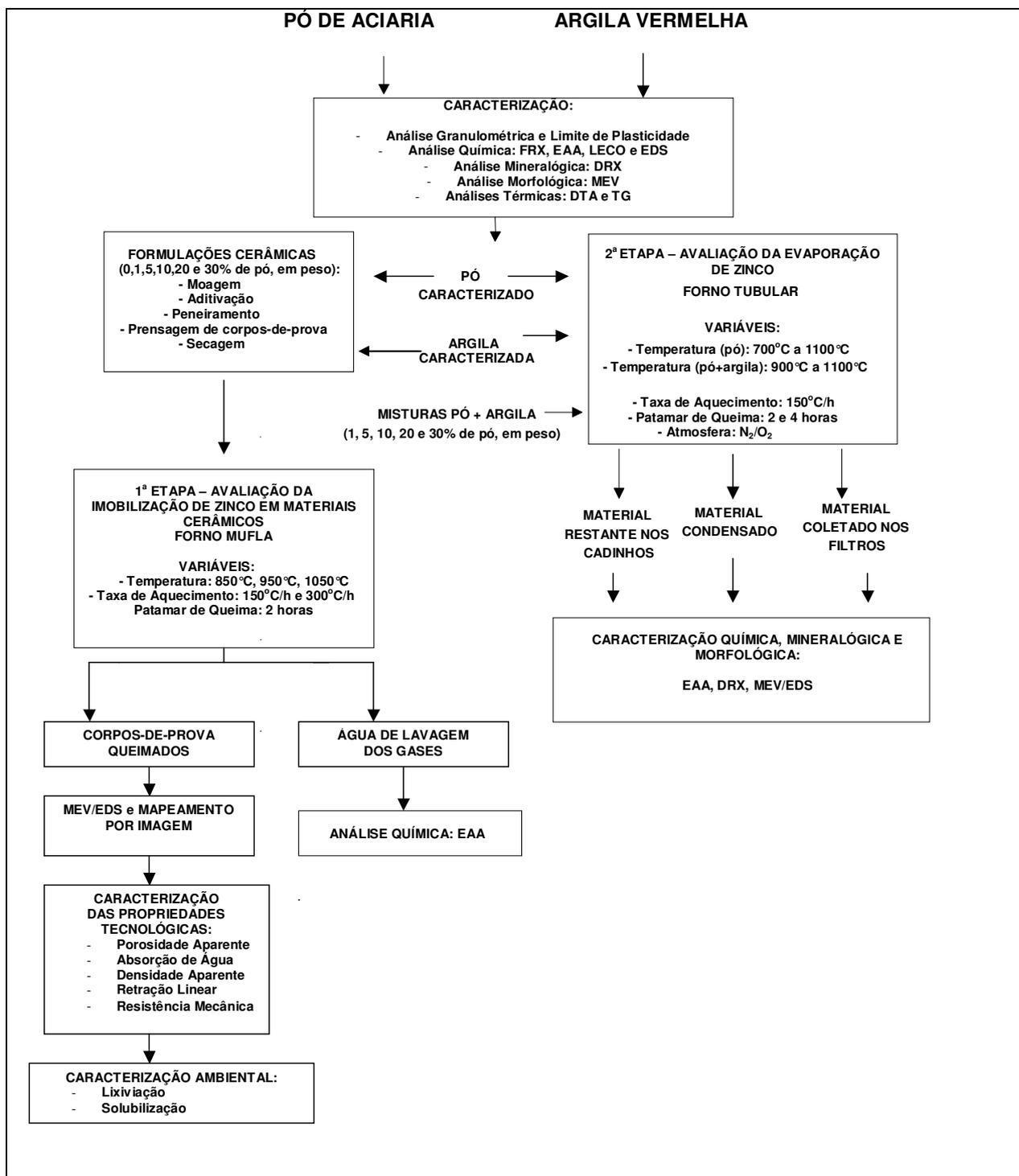


Figura 5.1: Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental.

A primeira etapa desta pesquisa tem por objetivo investigar a evolução de zinco na produção de materiais cerâmicos quando da utilização de pó de aciaria elétrica como matéria-prima no processamento de massas cerâmicas à base de argilas vermelhas. Para tanto, foram preparados corpos cerâmicos contendo 0, 1, 5, 10, 20 e 30% em peso de pó de aciaria. Os corpos-de-prova, medindo cerca de 20x60x8 mm<sup>3</sup>, foram prensados e queimados em fornos elétricos tipo mufla, em laboratório. As temperaturas de queima foram de 850°C a 1050°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h e 300°C/h, em patamar de queima de 2 horas. Para avaliar as possíveis emissões atmosféricas de zinco geradas durante a queima, os corpos-de-prova foram dispostos em um reator de quartzo, com pressão abaixo da pressão atmosférica. As emissões gasosas assim coletadas eram lavadas e a água de lavagem dos gases foi então analisada quimicamente. Os corpos-de-prova queimados foram caracterizados quanto às propriedades tecnológicas e quanto à caracterização ambiental.

Os ensaios referentes a esta primeira etapa foram realizados na UFRGS, no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais/LACOR e no Laboratório de Materiais Cerâmicos/LACER.

A segunda etapa desta pesquisa consta do aprofundamento do estudo do comportamento do zinco, onde foi investigada a evolução de Zn durante a queima em reator experimental em laboratório, composto de um forno elétrico tubular, uma retorta de aço inoxidável e um condensador de cobre. Foram realizados ensaios de destilação de elementos voláteis primeiramente com pó de aciaria elétrica, variando-se a temperatura entre 700°C e 1100°C, atmosfera oxidante (ar sintético) ou inerte (N<sub>2</sub>), mantendo-se a taxa de aquecimento em 150°C/h e o tempo de patamar de 2 horas e 4 horas na temperatura máxima. As amostras assim coletadas foram caracterizadas química, mineralógica e morfológicamente. As formulações de pó de aciaria em argila foram destiladas nas mesmas condições aplicadas para o resíduo, porém, em temperaturas entre 900°C e 1100°C, e patamar de queima de 2 horas.

Os ensaios foram realizados na Escola Politécnica da USP, no Laboratório de Resíduos Sólidos.

## **5.1 METODOLOGIA**

As muitas variáveis que podem influenciar na caracterização e reciclagem de resíduos contendo metais, como também as possíveis emissões atmosféricas geradas em processos de incorporação do pó de aciaria elétrica em materiais cerâmicos à base de argilas vermelhas, exigem a realização de várias etapas, a saber:

1. Realização das etapas de secagem, moagem e peneiramento das amostras de pó de aciaria previamente coletadas em uma siderúrgica brasileira e argila vermelha, fornecida pela Cerâmica Ely, Gravataí, RS.
2. Análise granulométrica do resíduo e da argila vermelha para determinação do tamanho de partículas que constituem as amostras.
3. Determinação do limite de plasticidade da argila vermelha pelo método de Atterberg, a fim de determinar-se a quantidade mínima de água necessária para que a argila adquira plasticidade.
4. Análise química por fluorescência de raios-X para identificação dos principais elementos que constituem as matérias-primas, pó de aciaria e argila vermelha.
5. Análise química de pó de aciaria após digestão em forno de microondas e de soluções obtidas por lavagem de gases por espectroscopia de absorção atômica, para identificação da concentração dos elementos das amostras.

6. Fabricação de corpos-de-prova em diferentes concentrações de resíduo em argila vermelha, levando em conta as seguintes etapas: umidificação, prensagem, secagem e pesagem, bem como a avaliação das propriedades tecnológicas dos mesmos.

7. Realização de ensaios por análise térmica diferencial e termogravimétrica para determinação das faixas de temperaturas onde ocorrem transformações de fases e perdas de massa nas amostras de pó de aciaria, argila vermelha e formulações cerâmicas.

8. Utilização e otimização de um aparato para estudo da evolução de zinco na produção de materiais cerâmicos através da avaliação das possíveis emissões atmosféricas geradas durante a queima dos corpos-de-prova em forno mufla, em diferentes condições de produção, e estudo da temperatura de queima, da taxa de aquecimento e da concentração do resíduo em argila vermelha.

9. Análise química, via EDS, e análise morfológica de amostras queimadas no aparato para avaliação de emissões gasosas de Zn, e posterior mapeamento por imagem destas. O objetivo deste mapeamento, além da análise química semi-quantitativa e pontual dos elementos de interesse presentes nos corpos cerâmicos, foi mapear a presença de zinco, ferro e oxigênio, para justificar a presença ou não destes elementos em função da temperatura de queima, em forno mufla.

10. Estudo dos processos de liberação de poluentes atmosféricos, das variáveis que influenciam o processo de liberação dos mesmos e as possíveis reações ocorridas.

11. Avaliação da compatibilidade ambiental através de ensaios de lixiviação e solubilização, para avaliar o grau de imobilização dos contaminantes nas formulações empregadas.

12. Destilação de zinco em forno elétrico tubular montado dentro de uma estrutura tipo “capela”, para estudo da volatilização do zinco contido no pó de aciaria e formulações do resíduo em argila.

13. Realização de ensaios por difração de raios-X para amostras de pó de aciaria queimadas entre 700°C a 1000°C, antes e após os ensaios em forno elétrico tubular.

14. Análise química de Zn por espectroscopia de absorção atômica nas amostras que restaram nos cadinhos após ensaio de destilação de zinco em forno elétrico tubular.

15. Realização de ensaios por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um analisador de energia dispersiva, para análise da morfologia e estrutura das partículas das amostras em estudo, bem com uma análise pontual e semi-quantitativa dos elementos presentes nas partículas do resíduo e demais formulações.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O pó de aciaria elétrica foi gerado em forno elétrico a arco durante o processo de fabricação do aço. A amostra deste resíduo, pelo fato de apresentar granulometria muito fina, foi caracterizada no estado “como recebido”. O resíduo, apresentando cor escura, foi coletado em filtros de manga, localizados na saída do forno elétrico a arco.

Para a avaliação do comportamento da adição do resíduo em massa cerâmica foi escolhida uma argila vermelha. Esta formulação industrial é constituída de diferentes argilas vermelhas provenientes de uma jazida em Gravataí, RS.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Observação: Na verdade, a formulação industrial corresponde a uma massa composta de duas argilas (uma da formação do Rio do Rastro e outra de Gravataí). Esta massa industrial será referenciada neste trabalho como “argila vermelha”.

Empregou-se como matéria-prima plástica a formulação industrial, e como matéria-prima não plástica, o resíduo de pó de aciaria, conforme descrito na revisão bibliográfica. As matérias-primas empregadas neste trabalho foram caracterizadas quanto à composição granulométrica, química, mineralógica, morfológica e termogravimétrica.

### 5.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica do pó de aciaria e de argila vermelha foi realizada pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos, LACER/UFRGS, pelo método de difração a laser, em um equipamento CILAS 1180 LIQUID.

### 5.2.2 Limite de plasticidade

O limite de plasticidade mede a quantidade mínima de água necessária para que a argila adquira plasticidade. Neste trabalho, o método de Atterberg foi escolhido para determinar esta propriedade física do material argiloso, de acordo com a norma ABNT/NBR 7180 [115].

Na determinação do limite de plasticidade, uma alíquota da amostra previamente preparada é colocada em um recipiente e adiciona-se água destilada em quantidade suficiente para se obter uma massa plástica e homogênea. Confecciona-se manualmente uma pequena bola e rola-se sobre uma placa de vidro para lhe dar uma forma cilíndrica. Atingindo este o diâmetro de 3 mm sem fragmentar, deve-se amassar o material e proceder como anteriormente. Esta operação continua até que, por perda de umidade, o cilindro fragmenta-se ao atingir o diâmetro de 3 mm. Deve-se, então, transferir imediatamente vários destes pedaços a um recipiente e determinar o limite de plasticidade (LP), de acordo com a Equação 5.1.

$$LP = \frac{P_h - P_s}{P_s} * 100$$

Equação 5.1

onde:  $LP$  = limite de plasticidade (%);  $P_h$  = peso do material úmido, em g e  $P_s$  = peso do material seco em estufa a 105°C-110°C, em g.

### 5.2.3 Análise química

A composição química média do pó de aciaria foi determinada pelo IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pelas técnicas de combustão via LECO e por fluorescência de raios-X (FRX), cujo limite de detecção é de 5%. A análise química de alguns elementos contidos no resíduo também foi efetuada no Laboratório de Solos da Escola de Agronomia/UFRGS e na Central Analítica da FEEVALE, por espectroscopia de absorção atômica (EAA). O teor de cloretos presente no pó foi analisado pelo método argentométrico, no LACOR/UFRGS.

A análise química da argila vermelha foi realizada pelo Laboratório de Análise Química de Rochas, no Instituto de Geociências/UFRGS, por fluorescência de raios-X. A perda ao fogo (PF) da argila foi determinada por calcinação a 1000°C até massa constante,

também pelo Laboratório de Análise Química de Rochas.

#### **5.2.4 Análise mineralógica**

A fim de se identificar os principais compostos presentes no resíduo e na argila vermelha, a caracterização mineralógica dos mesmos foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica, LCT, da Escola Politécnica da USP. A técnica utilizada foi difração de raios-X (DRX), pelo método do pó, em um aparelho MPD 1880, operando com tubo de Cu, varredura contínua, 40 kV e 40 mA, com varredura entre  $2\theta$  (entre  $2,5^\circ$  e  $80^\circ$ ). O limite de detecção desta técnica é de 5%. As amostras foram previamente peneiradas para que os grãos estivessem em uma granulometria abaixo de 325 *mesh* (abertura de 44  $\mu\text{m}$ ).

#### **5.2.5 Análise morfológica**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise da morfologia e estrutura das partículas de pó de aciaria, argila vermelha e formulações cerâmicas estudadas, em um aparelho PHILIPS XL-30, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise, da Escola Politécnica da USP.

A amostra de pó de aciaria elétrica puro foi misturada a uma resina de cura a quente, baquelite, e fez-se o embutimento. Depois, a amostra passou pela etapa de lixamento e polimento com pasta de diamante. Posteriormente, a amostra seguiu para o processo de recobrimento com ouro e análise por MEV. Uma pequena amostra de argila vermelha e demais amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla-face e montadas em suportes adequados, onde este conjunto foi metalizado com ouro, seguindo para a análise morfológica.

Com o objetivo de se fazer uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras, foi realizada a análise de dispersão de energia (EDS), utilizando uma microsonda acoplada ao MEV. O limite de detecção do EDS é em torno de 0,5%. A análise é considerada semi-quantitativa para elementos acima do oxigênio, quando as quantidades são maiores que 0,5%. Abaixo deste valor, a quantificação é considerada apenas qualitativa.

#### **5.2.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica**

Buscando-se avaliar a possibilidade de utilização do resíduo em cerâmica vermelha foram realizadas análises térmicas diferenciais e termogravimétricas com as matérias-primas e formulações cerâmicas no Laboratório de Materiais Cerâmicos, LACER/UFRGS, em uma Termobalança Harrop ST-736. A rampa de aquecimento utilizada foi de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , em ar atmosférico. As amostras sofreram tratamento térmico até  $1000^\circ\text{C}$ , para observação de possíveis transformações de fases e avaliação da perda de massa.

### **5.3 METODOLOGIA PARA CONFECÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA**

De posse das matérias-primas preparadas e caracterizadas, procedeu-se às etapas de formulação, prensagem, secagem, queima e caracterização das diferentes formulações de resíduo em argila vermelha.

### 5.3.1 Formulação

Independente do sistema utilizado na produção e fabricação de qualquer produto cerâmico, o processo de obtenção inicia-se a partir da mistura de matérias-primas que, sob o efeito da temperatura, sofrem diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades requeridas para o produto final.

Na preparação das massas cerâmicas o resíduo foi adicionado à formulação em diferentes proporções de 0, 1, 5, 10, 20 e 30% em peso. A mistura foi realizada a seco em moinho de bolas durante 5 minutos, a fim de obter-se uma massa homogênea. A Tabela 5.1 apresenta a identificação das formulações cerâmicas estudadas.

**Tabela 5.1 – Identificação das formulações das massas cerâmicas estudadas.**

Formulação (% em peso)	AP0	AP1	AP5	AP10	AP20	AP30
Pó de Aciaria	0	1	5	10	20	30
Argila Vermelha	100	99	95	90	80	70

As misturas, antes da prensagem, foram inicialmente aditivadas com água (10% em peso) com o objetivo de proporcionar uma maior plasticidade. A umidificação da massa cerâmica foi realizada pulverizando-se a quantidade definida de água e misturando-se manualmente. Em seguida, passou-se a massa cerâmica por uma peneira de malha 20 mesh (abertura de 840 µm), com o objetivo de deixá-la granulada.

Conforme citado nesta revisão bibliográfica, as massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições. Por este motivo, permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes [93]. Por isto, neste trabalho, estudou-se a adição de pó de aciaria em argila até 30% em peso deste resíduo.

### 5.3.2 Conformação

As formulações foram conformadas em uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, e uma matriz metálica de aço-ferramenta, possuindo as dimensões de 20x60x8 mm<sup>3</sup>. A pressão de compactação utilizada para os corpos-de-prova foi de 20 MPa.

### 5.3.3 Secagem

A secagem dos corpos-de-prova prensados foi efetuada de duas formas distintas e consecutivas: secagem livre ao ar e secagem em estufa.

A secagem livre foi realizada pela exposição das peças conformadas ao ar, sem o controle da umidade relativa do ambiente, apenas para que a umidade excessiva do corpo cerâmico evaporasse. Realizou-se este tipo de secagem nos corpos-de-prova por no mínimo 24 horas. A secagem em estufa foi realizada na temperatura de 110°C, por no mínimo 24 horas, a fim de que a água utilizada na conformação, ainda presente, fosse eliminada dos materiais cerâmicos.

### 5.3.4 Queima

Os corpos-de-prova contendo resíduo adicionado em argila foram sinterizados em forno mufla, modelo SANCHIS, nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, com uma taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de queima de 2 horas, a fim de observar-se o comportamento dos mesmos frente às propriedades tecnológicas.

Em relação à avaliação das emissões atmosféricas, os corpos-de-prova contendo pó de aciaria em argila foram sinterizados em forno mufla nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h e 300°C/h, em patamar de queima de 2 horas, a fim de observar-se a imobilização de zinco nos corpos cerâmicos.

### 5.3.5 Caracterização dos corpos-de-prova após a queima

As caracterizações física, química e mecânica das massas aditivadas com pó de aciaria foram realizadas a partir de ensaios de acordo com normas técnicas e procedimentos laboratoriais. Foram preparados quinze corpos-de-prova de cada formulação, para analisar cada propriedade tecnológica, onde o resultado final foi a média dos valores obtidos. Após a queima, caracterizou-se a absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear e resistência mecânica (flexão a quatro pontos).

#### 5.3.5.1 Absorção de água e porosidade aparente

Através da absorção de água é possível calcular a porosidade dos corpos cerâmicos tanto em relação ao número de poros como no tipo de porosidade (aberta ou fechada). Alta absorção de água indica uma estrutura porosa, enquanto baixos valores deste parâmetro (para limites tendendo a zero) indicam estruturas cada vez mais compactas. Geralmente, menores valores de absorção de água correspondem à melhor performance do revestimento no que diz respeito à resistência mecânica, dureza, resistência a ácidos e ao frio. Já estruturas vitrificadas apresentam baixa absorção de água.

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca ( $P_s$ ) e dos pesos úmido ( $P_u$ ) e imerso ( $P_i$ ), conforme a norma ASTM C - 133/94 [116].

Para que se possa realizar a pesagem do corpo cerâmico imerso e úmido é necessário que os corpos-de-prova tenham sido imergidos em água e fervidos por 2 horas. Para a realização do peso imerso, utilizou-se o princípio de deslocamento de um fluido de Arquimedes.

Deste modo, determina-se a porosidade aparente dos corpos-de-prova, expressa pela Equação 5.2.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100$$

**Equação 5.2**

Os valores de absorção de água estão diretamente ligados à porosidade aberta do material e, portanto, a absorção de água é obtida através da Equação 5.3.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100$$

**Equação 5.3**

### 5.3.5.2 Densidade aparente

A densidade e a porosidade influem na resistência mecânica, na resistência ao desgaste e na absorção de água pelo produto cerâmico. A diminuição da densidade, por causa de um aumento na porosidade do material, acarreta simultaneamente na diminuição da resistência mecânica e aumento da resistência ao choque térmico. Mas é através da porosidade que pode-se otimizar ambas as resistências, conduzindo-as para níveis que assegurem um bom desempenho operacional da peça.

A determinação da densidade aparente ( $D_{ap}$ ) foi realizada através do método hidrostático [117]. Os corpos-de-prova foram mantidos em estufa na temperatura de 110°C por 24 horas. Após este período, determinou-se sua massa, denominada de massa seca ( $M_s$ ). Posteriormente, foram fervidos em água por 2 horas, a fim de garantir que todos os seus poros fossem preenchidos pela água, sendo deixados resfriar naturalmente até temperatura ambiente. Depois desta etapa, a massa das amostras imersas em água, massa imersa ( $M_i$ ) e massa úmida ( $M_u$ ), foram determinadas. Os pesos foram realizados em uma balança semi-analítica digital, com precisão de quatro casas decimais. As massas imersas foram obtidas com o auxílio de uma haste metálica que fornecia sustentação às peças imersas em água. Já as massas úmidas foram obtidas após a retirada do excesso de água na superfície dos corpos-de-prova, com o auxílio de um pano úmido. A densidade aparente foi calculada através da Equação 5.4.

$$D_{ap} = \left[ \frac{M_s \cdot d_a}{M_u - M_i} \right]$$

**Equação 5.4**

onde:  $D_{ap}$  = densidade aparente;  $M_s$  = massa seca;  $M_u$  = massa úmida;  $d_a$  = densidade da água e  $M_i$  = massa imersa.

### 5.3.5.3 Retração linear

Para a determinação da retração linear foi procedida a medida do comprimento do corpo-de-prova, utilizando-se um paquímetro com fundo de escala de 150 mm e resolução de 0,02 mm, após a secagem em estufa e após a queima em diferentes temperaturas, de acordo com a norma ASTM C - 210/95 [118]. A Equação 5.5 relaciona as dimensões medidas do corpo-de-prova para a obtenção da propriedade.

$$RL = \frac{L_s - L_q}{L_s} * 100$$

**Equação 5.5**

onde:  $RL$  = retração linear de queima (%);  $L_s$  = comprimento após a secagem (mm) e  $L_q$  = comprimento após a queima (mm).

#### 5.3.5.4 Resistência mecânica

O módulo de ruptura é a propriedade dos materiais que corresponde à tração mecânica por unidade de área que um corpo-de-prova pode resistir sem romper, quando estiver sujeito a um decréscimo de carga.

A determinação da resistência mecânica, de acordo com a norma ASTM C - 773/88 [119], foi realizada em uma máquina universal de ensaios ATS. Os corpos-de-prova, com dimensões aproximadas de 60x20x7 mm<sup>3</sup>, foram submetidos a um carregamento em quatro pontos.

A Equação 5.6 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão ( $\sigma$ ) dos corpos-de-prova, seguida da representação esquemática mostrada na Figura 5.2.

$$\sigma = \left( \frac{3}{2} \right) \left[ \frac{P \cdot (L - l)}{b \cdot d^2} \right]$$

Equação 5.6

onde:  $\sigma$  = tensão máxima de ruptura, em MPa;  $P$  = carga máxima aplicada, em N;  $b$  = base do corpo-de-prova, em mm;  $d$  = altura do corpo-de-prova, em mm;  $l$  = distância entre os apoios superiores, em mm e  $L$  = distância entre os apoios inferiores, em mm.

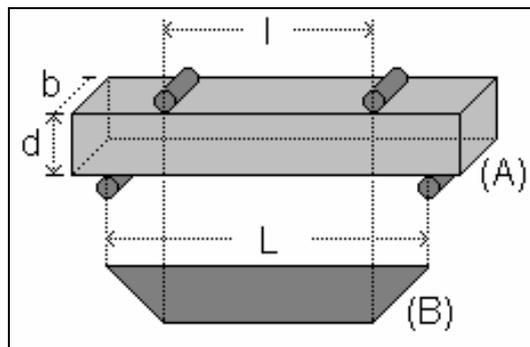


Figura 5.2: (A) Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos e (B) diagrama de distribuição de sollicitações.

No ensaio de resistência mecânica à flexão de quatro pontos, a tensão decresce linearmente a zero desde os pontos de carga até os pontos neutros, localizados nos suportes inferiores. A área e o volume sobre um pico de tensões ou próximo deste é muito maior para o caso de carregamento a quatro pontos do que no carregamento feito a três pontos, e devido a isto, a possibilidade de um defeito ser exposto a um pico de tensão é maior. Por isto, o ensaio de flexão a quatro pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, porque a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita à carga é mais elevada.

## **5.4 ANÁLISES DE COMPATIBILIDADE AMBIENTAL**

### **5.4.1 Lixiviação**

Os corpos cerâmicos contendo pó de aciaria em sua formulação e queimados em 950°C são cominuídos de forma a passar em peneira de malha 9,5 mm, e com uma massa de 10 g, são submetidos, primeiramente, a um ensaio de lixiviação em HCl. A esta massa de amostra são adicionados 100 ml de ácido clorídrico 6 N (1:1) e a solução é aquecida a 100°C durante 30 min, em chapa aquecedora. Após o resfriamento, a solução é filtrada e o extrato lixiviado obtido é enviado para análise química de zinco. Uma vez que Zn não é citado na norma NBR 10004 [1] como constituinte perigoso ou substância que confere periculosidade aos resíduos onde esteja presente, realizou-se este teste a fim de se conhecer o comportamento do metal perante condições agressivas de lixiviação.

Para efeitos de comparação, foi realizado um ensaio de acordo com a norma NBR 10005 [90], onde utiliza-se 100 g de amostra do resíduo sinterizado e fragmentado, de forma a passar em peneira de malha 9,5 mm. O material fragmentado é então colocado em um frasco de lixiviação, de politetrafluoretileno. Para saber qual solução de extração a ser utilizada no ensaio, pesa-se uma amostra contendo 5,0 g de pó de aciaria, adicionadas em 96,5 ml de água deionizada. Após agitação magnética por 5 min, conforme a norma NBR 10005 [90], a solução apresentou pH maior que 5. Então, seguindo-se a norma, adiciona-se 3,5 ml de HCl 1N e aquece-se a solução a 50°C durante 10 min. O pH final medido foi menor que 5. Logo, a solução de extração a ser utilizada é a solução n. 1 (solução preparada com CH<sub>3</sub>COOH e NaOH, em água deionizada, com pH entre 4,93 ± 0,05). Os frascos são mantidos sob agitação por 18 horas à temperatura de 25°C, com uma rotação homogênea de (30 ± 2) rpm em agitador de Wagner, modelo MARCONI.

Após este período, filtra-se todo o volume e o extrato lixiviado deve ser submetido à análise química para verificação dos teores de As, Ba, Cd, Pb, Cr (total), F, Hg, Ag e Se presentes.

### **5.4.2 Solubilização**

O ensaio de solubilização é utilizado para diferenciar os resíduos classificados entre não-inerte (classe II A) e inerte (classe II B), de acordo com a norma NBR 10006 [91]. O procedimento utiliza 250 g de material fragmentado, passante em peneira de malha 9,5 mm, em 1 litro de água deionizada, isenta de orgânicos. Agita-se o conteúdo durante 5 minutos, em baixa velocidade, e deixa-se repousar por 7 dias em temperatura até 25°C. Após este período, a fase sólida e a fase líquida são separadas por filtração. O filtrado é então denominado de extrato solubilizado, o qual é analisado quanto ao pH e concentrações de elementos, posteriormente comparados com os valores estabelecidos pela norma NBR 10004, anexo G [1].

## **5.5 ANÁLISE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS GERADAS NA QUEIMA DE CORPOS-DE-PROVA EM FORNO MUFLA**

Com o objetivo de estudar a evolução de Zn na incorporação de resíduo em argila vermelha, as matérias-primas foram misturadas a fim de compor as formulações de massas cerâmicas, conforme mostra a Tabela 5.1 (vide página 44).

Para avaliar as possíveis emissões atmosféricas geradas durante o processo de

queima dos corpos cerâmicos, foi construído um aparato, em laboratório, com as seguintes características:

A amostra a ser queimada, com uma massa de aproximadamente 100 g, e em forma de corpos-de-prova (preparados até a etapa de secagem), foi introduzida em um reator de quartzo (50 cm de comprimento e diâmetro de 5 cm), dentro de um forno mufla, fechado com uma parede de tijolos isolantes.

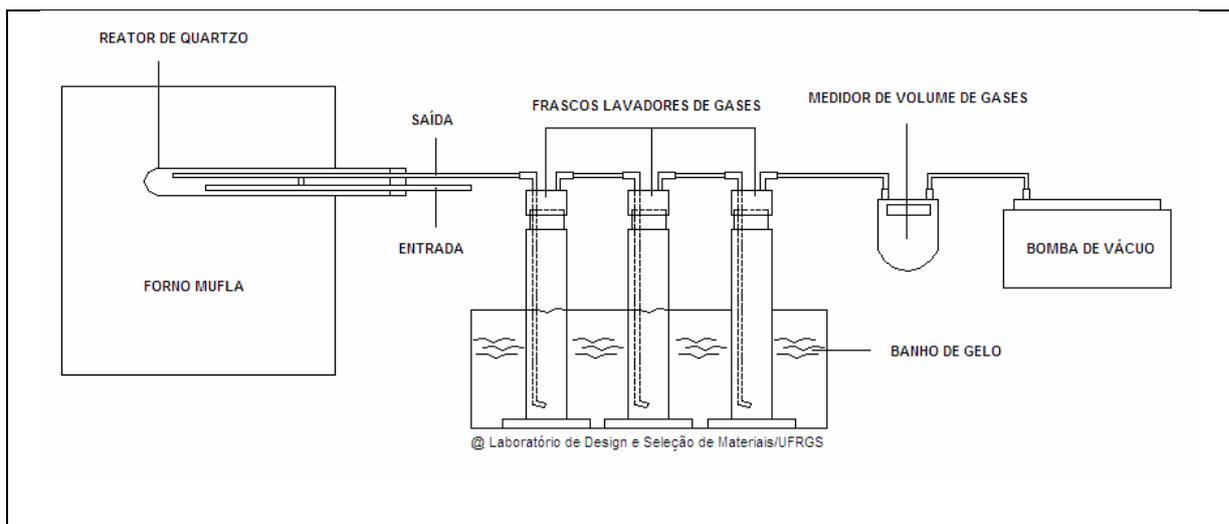
Ao reator, foram inseridos dois tubos de quartzo (diâmetro de 2,5 cm), com auxílio de uma rolha. Assim, o reator possuía dois orifícios: um, por onde era sugado o ar até sobre a amostra; e outro, por onde era coletado o ar da atmosfera de queima. Este ar era então lavado em frascos lavadores de gases. Estes frascos ficavam imersos em banho de gelo, utilizado porque a baixa temperatura aumenta a solubilidade dos gases em solução. Os frascos lavadores de gases, com capacidade de 500 ml, foram preenchidos com 350 ml de água deionizada. O terceiro frasco permaneceu vazio, denominado de tubo seco, o qual permitia a visualização e auxiliava na retenção de qualquer condensado, como também impedia que a umidade atingisse a bomba de vácuo. A fim de evitar o vazamento de gases durante os ensaios, passou-se graxa de silicone nas conexões de vidro.

Os frascos lavadores de gases eram ligados por mangueiras de silicone que faziam ligação com um medidor de volume de gases, modelo LAO G-1 e uma bomba de vácuo com diafragma de teflon BOC EDWARDS, modelo DLAB 34-100.

A coleta de ar ocorreu durante todo o processo de aquecimento à taxa de 150 °C/h e 300 °C/h, da temperatura ambiente à temperatura máxima de queima (850 °C, 950 °C e 1050 °C), permanecendo nesta por 2 horas. O resfriamento do forno ocorreu naturalmente até a temperatura ambiente.

Posteriormente, os corpos-de-prova queimados foram retirados do reator. No medidor de volume de gases foi anotado o volume inicial e final, correspondente ao tempo do ensaio. A água de lavagem foi recolhida e o volume do frasco lavador de gases foi elevado para 500 ml, em balão volumétrico, com água deionizada, passando então para a análise e a avaliação dos efluentes gasosos.

A Figura 5.3 ilustra o aparato construído para a realização destes ensaios.



**Figura 5.3: Aparato construído para a avaliação das emissões atmosféricas geradas durante a queima de formulações cerâmicas.**

As concentrações de Zn nas águas de lavagem de gases, determinadas por espectroscopia de absorção atômica, em mg/l, foram convertidas para unidade de emissões atmosféricas, ou seja,  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Para tal, levou-se em consideração os parâmetros medidos nas CNTP: pressão de 1 atm e temperatura de 0°C.

Após estas análises para avaliação das emissões atmosféricas geradas na queima de formulações cerâmicas, procedeu-se ao mapeamento por imagem. O mapeamento por imagem de corpos cerâmicos queimados a 850°C, 950°C e 1050°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h, em patamar de 2 horas, foi realizado somente com a amostra contendo 30% em peso de pó de aciaria em argila vermelha. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico JEOL JSM-5800, no Centro de Microscopia da UFRGS. As amostras foram quebradas e coladas com fita dupla face de carbono, em suportes especiais, e após, foram metalizadas com ouro. Uma microssonda de raios-X NORAN modelo 669A foi acoplada ao microscópio, para análise semi-quantitativa e pontual dos elementos presentes na amostra.

## **5.6 DESTILAÇÃO DE ELEMENTOS VOLÁTEIS EM FORNO ELÉTRICO TUBULAR**

Para o resíduo pó de aciaria foram realizados ensaios de destilação de elementos voláteis com o objetivo de avaliar a volatilização de Zn através de aparato experimental. Variou-se a temperatura entre 700°C e 1100°C, de 100 em 100°C, taxa de aquecimento constante em 150°C/h, patamares de queima de 2 horas e 4 horas, atmosfera de O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> e com vazão dos gases constante em 0,2 NI/min, para determinação da melhor faixa de temperatura do processo de evaporação de zinco.

Após esta etapa, os ensaios seguintes foram realizados a 900°C, 1000°C e 1100°C, devido a uma intensificação da vaporização, condensada na forma de pó no reator utilizado, em ensaios realizados somente com o resíduo.

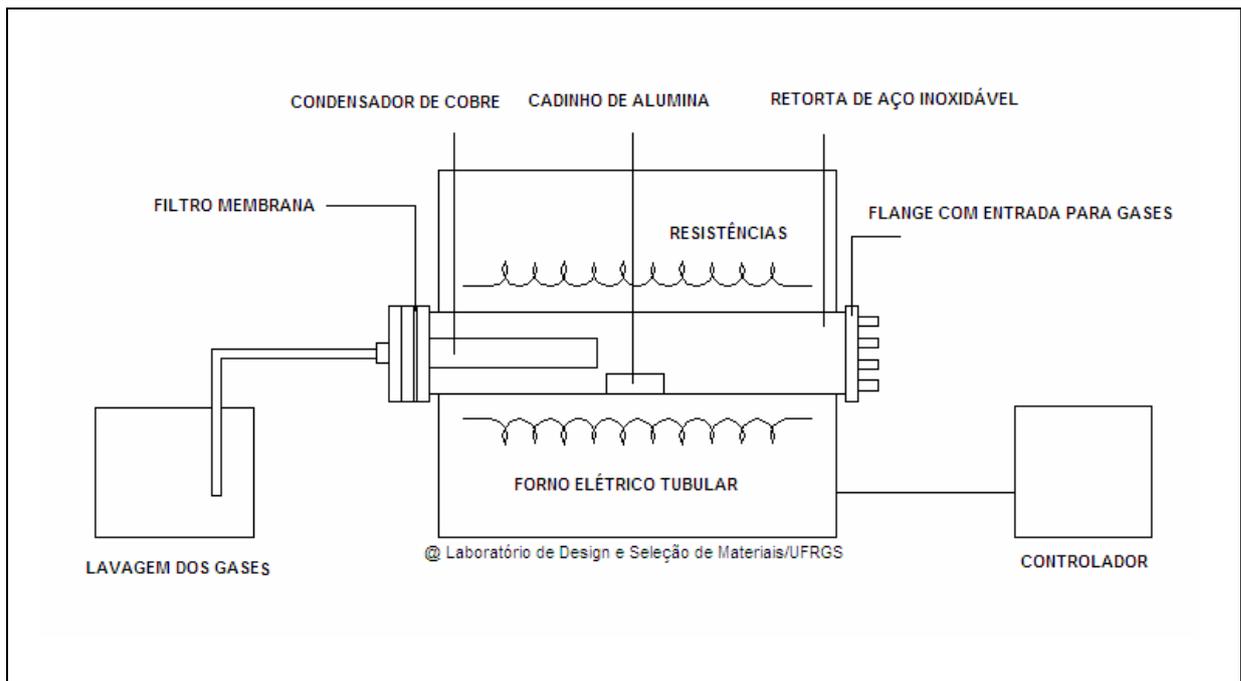
Um equipamento experimental foi montado para o estudo da evaporação de zinco sob atmosfera de oxigênio e de nitrogênio, conforme é ilustrado na Figura 5.4.

Este equipamento era composto por um forno elétrico tubular fabricado pela LINDBERG, com controlador, uma retorta de aço inoxidável e um condensador de cobre de dedo frio; sistema este montado dentro de uma estrutura tipo “capela”, com paredes de acrílico e um exaustor [120].

O sistema de gases era composto por um flange com quatro entradas para gases, localizado na extremidade do forno oposta ao condensador, e uma saída de gases, situada após o condensador.

O gás proveniente do forno, durante os ensaios, foi passado através de filtro analítico AP40 em microfibras de vidro, diâmetro de 90 mm, marca MILLIPORE, colocado na saída do condensador, a fim de coletar possíveis materiais particulados. O condensador de dedo frio era constituído por uma lança de cobre refrigerada à água, e inserido no interior da retorta, ficando próximo ao cadinho, na zona quente do forno. Assim, o vapor formado durante o processo passa pelo condensador antes de sair da retorta e ser borbulhado em água.

Foi necessária a confecção de cadinhos de alumina, com aproximadamente 10 cm de comprimento, para receber as amostras de material a ser tratado no equipamento para destilação de zinco. Escolheu-se o formato de navícula, pois foi a forma mais compatível com o formato do corpo do forno, uma retorta de aço inoxidável, disposta na horizontal.



**Figura 5.4: Esquema do equipamento experimental para estudo da destilação de elementos voláteis.**

O pó de aciaria e as misturas deste com a argila, sem compactação, com uma massa de aproximadamente 25 g cada, foram colocados em cadinhos de alumina, os quais eram inseridos dentro da retorta, de maneira a permanecerem inteiramente dentro da zona quente do forno. Após o resfriamento, o forno era então aberto e os seguintes produtos eram coletados: material que permaneceu no cadinho, material condensado (raspado do condensador com auxílio de uma espátula plástica) e o filtro para retenção de possível material particulado.

As técnicas utilizadas na caracterização dos produtos obtidos nos ensaios de avaliação da volatilização de Zn em forno elétrico tubular foram as seguintes:

i) microscopia eletrônica de varredura e análise semi-quantitativa de microrregiões por EDS foram utilizadas para análise morfológica e semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras que restaram nos cadinhos.

ii) digestão em forno de microondas Microwave ANTON PAAR, e leitura por espectroscopia de absorção atômica: a caracterização do material que restou nos cadinhos foi realizada através destas técnicas com a finalidade de se conhecer qual a quantidade de zinco que volatilizou.

iii) difração de raios-X, apenas para amostras contendo pó puro, foi utilizada para o conhecimento dos compostos presentes no resíduo após os experimentos de destilação em forno tubular.

A fim de determinar qual a quantidade de Zn evaporado durante o processo foram realizadas análises químicas das amostras de pó de aciaria que permaneceram nos cadinhos após os ensaios realizados. Estes resultados foram também comparados com as análises de Zn por MEV/EDS no material condensado e no material particulado retido nos filtros.

A porcentagem de Zn removida nestes ensaios foi calculada levando em conta as massas iniciais e finais de cada ensaio e a porcentagem de Zn contido nas amostras iniciais

e finais. A quantidade inicial de Zn foi considerada como 13,4%, pois este foi o valor médio encontrado na caracterização química do pó de aciaria elétrica. Logo, a porcentagem de Zn removida foi calculada empregando a seguinte expressão:

$$\text{Remoção de Zn} = \frac{(m_i \times \%Zn_i - m_f \times \%Zn_f) \times 100}{m_i \times \%Zn_i}$$

**Equação 5.7**

onde:  $m_i$  = massa inicial da carga;  $\%Zn_i$  = porcentagem de Zn da carga;  $m_f$  = massa do material que permaneceu no cadinho após o ensaio e  $\%Zn_f$  = porcentagem de Zn no material que permaneceu no cadinho após o ensaio.

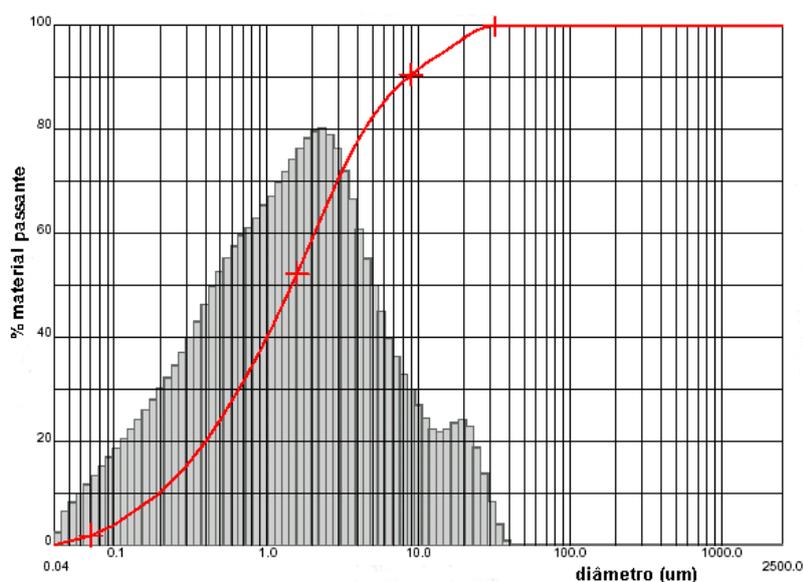
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

A caracterização da amostra de pó de aciaria está detalhada nos itens a seguir:

#### 6.1.1 Análise granulométrica

Os resultados da distribuição de tamanho de partículas em relação ao diâmetro das mesmas, para pó de aciaria, estão apresentados na Figura 6.1.



**Figura 6.1: Distribuição granulométrica de pó de aciaria.**

Esta distribuição granulométrica mostra que o resíduo é muito fino, com  $D_{50}$  igual a  $1,48 \mu\text{m}$  e  $D_{\text{médio}}$  de  $3,32 \mu\text{m}$ , o que está de acordo com trabalhos anteriores [4,5,7,13,59,60,61,121]. Resultados semelhantes foram obtidos por PUREZA [62], com  $D_{\text{médio}}$  igual a  $3,50 \mu\text{m}$ . Mesmo assim, devido ao estado aglomerado das partículas mais finas de pó de aciaria, o tamanho médio das mesmas pode ser ainda menor do que os valores apresentados nesta análise.

Pela análise da Figura 6.1, nota-se que 10% das partículas apresentam granulometria inferior a  $0,20 \mu\text{m}$  e 90% apresentam granulometria inferior a  $8,63 \mu\text{m}$ .

Esta baixa granulometria do resíduo favorece sua utilização como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos, pois tem como vantagem a eliminação da etapa de moagem e ganhos em energia elétrica.

## 6.1.2 Análise química

A Tabela 6.1 apresenta a análise química elementar do resíduo, através das técnicas de espectroscopia de absorção atômica, fluorescência de raios-X, combustão via LECO e métodos volumétricos.

Os resultados da composição química mostram que os principais constituintes do pó de aciaria elétrica em estudo são zinco, com percentual de 13,4%, e ferro, com 42%.

Na Tabela 6.1, o ferro está reportado como ferro total, pois este elemento também pode se apresentar como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , e até mesmo ferro metálico.

De acordo com o intervalo de composição de pós gerados em aciarias elétricas (Tabela 4.3, página 16), que varia principalmente segundo o tipo de aço a ser produzido, além da natureza e quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga dos fornos, o resíduo analisado neste estudo tem a composição comum daqueles gerados na produção de aços carbono, que possuem teores de Zn e Pb muito maiores com relação aos pós de aço inoxidável. Sabe-se que o aumento da quantidade de sucata galvanizada integrando a carga de fornos elétricos a arco acaba proporcionando altos teores de zinco no pó de aciaria elétrica. Porém, no Brasil, a geração de sucata zincada é ainda mais baixa que no resto do mundo.

**Tabela 6.1 - Composição química elementar do pó de aciaria estudado.**

Elementos	% em peso
Fe	42
<b>Zn</b>	<b>13,4</b>
Ca	4,3
Cr	2,1
Mn	1,9
Cl	1,6
K	1,6
Mg	1,6
Pb	1,3
Si	1,3
C	1,1
Na	0,7
Al	0,3
P	0,3
S	0,3
Cu	0,2
Ni	0,2
Cd	0,1
Mo	0,07
Sn	0,04

O teor de Cr no resíduo, em 2,1%, deve-se à sucata utilizada para a produção de aço inoxidável, pois o pó gerado nesta produção não é separado daquele gerado na fabricação de aço carbono.

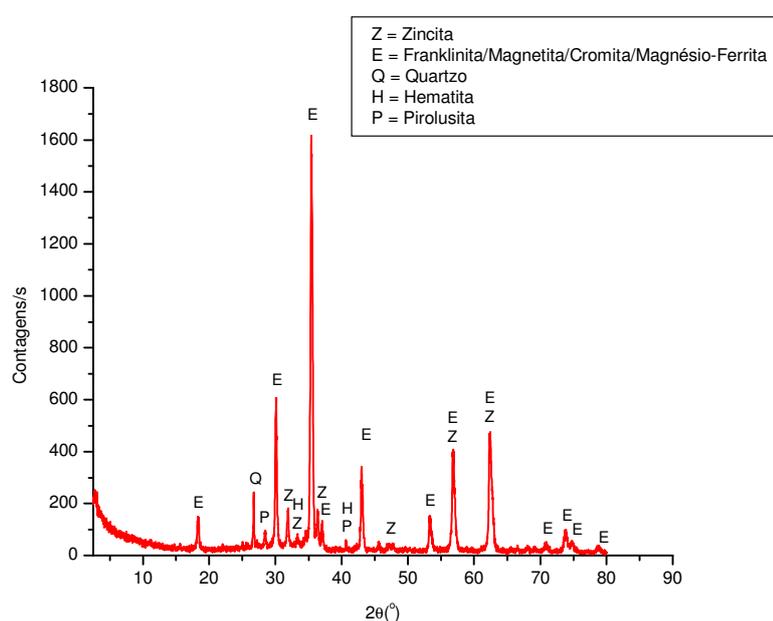
A presença de Si, evidenciada mais adiante como  $\text{SiO}_2$ , por DRX, provavelmente deve-se ao arraste de componentes de escorificantes e/ou refratários, utilizados na fusão do aço. Geralmente, o teor de cloretos está associado à tinta existente na sucata.

A grande maioria dos elementos químicos que compõem o pó de aciaria estudado pode ser provenientes da sucata, das injeções de finos de coque (C), de escorificante (Ca), de ferro-gusa (Fe e C), ferro-ligas (Fe-Cr e Fe-Si) ou de refratários (Al e Mg) utilizados durante o processo de produção de aço [123].

Valores muito próximos da análise química do pó de aciaria em estudo foram encontrados por BREHM *et al.* [6], VARGAS *et al.* [59] e BREHM [60]. Em seus estudos, PUREZA encontrou teores mais altos para Zn (23,95%) e menores para Fe (21,43%).

### 6.1.3 Análise mineralógica

A Figura 6.2 mostra os resultados da análise mineralógica realizada na amostra de pó de aciaria.



**Figura 6.2: Composição mineralógica do pó de aciaria por DRX.**

Entre os minerais encontrados na análise mineralógica do resíduo, alguns pertencem ao grupo dos espinélios, tais como a franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), a magnetita ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), a cromita ( $\text{CrFe}_2\text{O}_4$ ) e a magnésio-ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), e estes são, juntamente com a zincita ( $\text{ZnO}$ ), os minerais em maior abundância no pó de aciaria estudado. Pela análise da Figura 6.2, pode-

se confirmar a presença de zincita e um conjunto de espinélios, com picos sobrepostos, na amostra de resíduo em estudo.

A presença destes minerais já era esperada. Segundo HECK e outros pesquisadores [5,13,59,60,68,122], resultados obtidos anteriormente mostram que a magnetita é uma das espécies mais abundantes na poeira de aciaria elétrica, ocorrendo tipicamente na forma de esferas. Uma solução sólida entre a magnetita e a franklinita também é mencionada por estes autores.

No difratograma mostrado na Figura 6.2, as fases franklinita, magnetita, cromita e magnésio-ferrita apresentam-se com picos sobrepostos. Outros pesquisadores também citam esta sobreposição de picos [7,60,123]. E este fato coloca em dúvida a presença de algumas fases. BREHM [60] cita que para esclarecer a presença ou não destes compostos nas amostras de pó de aciaria, torna-se necessário a utilização de outras técnicas analíticas, como por exemplo, a espectroscopia Mössbauer e MEV acoplado a um analisador de microrregiões por EDS.

GONÇALVES *et al.* [123] realizaram um estudo com pó de aciaria através de sua caracterização por espectroscopia Mössbauer, confirmando e quantificando determinados compostos presentes no resíduo empregado, tais como  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$  e  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ .

O difratograma do resíduo em estudo ainda apresenta quartzo ( $SiO_2$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ) e pirolusita ( $MnO_2$ ). Outros pesquisadores também relatam a presença destes compostos no resíduo [4-7,13,59,60,121,123,124]. Diferentes compostos tais como  $Zn_2SiO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ca_2ZnSi_2O_7$  e  $FeS$  foram identificados em uma amostra de pó de aciaria por DRX nos estudos de PUREZA [62].

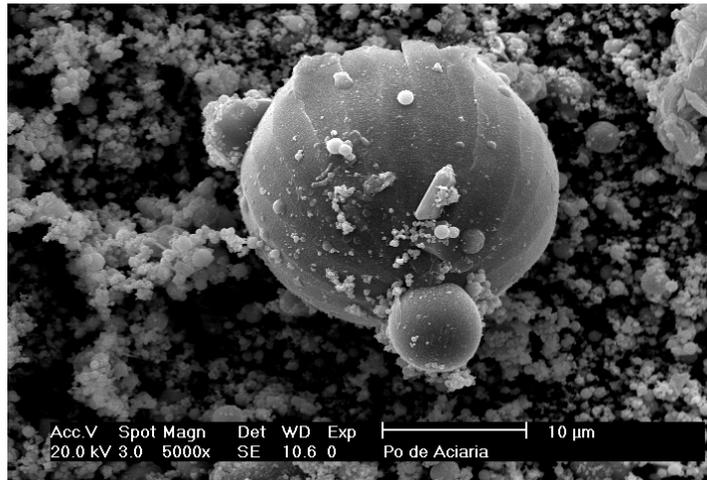
A presença de haletos, como  $NaCl$  e  $KCl$ , não foi detectada. Alguns autores citam a presença de tais compostos [5,59,60,125]. É possível que estejam em concentração menor que o limite de detecção da técnica de DRX, que é de aproximadamente 5%.

Os resultados parecem confirmar, então, o mecanismo de formação de partículas compostas por espinélios, proposto por LI e TSAI *apud* MANTOVANI [48]. Estes autores afirmam que há a formação de uma série de camadas de óxidos,  $(Mn, Zn)Fe_2O_4$ ,  $(Mn, Zn)Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4(Mn, Fe)O$ ,  $(Mn, Fe)O$ , próxima à interface metal-escória, sendo que com a ação das bolhas originadas principalmente durante a injeção de oxigênio, partículas destes óxidos acabam sendo ejetadas dando origem ao material particulado [61].

#### 6.1.4 Análise morfológica

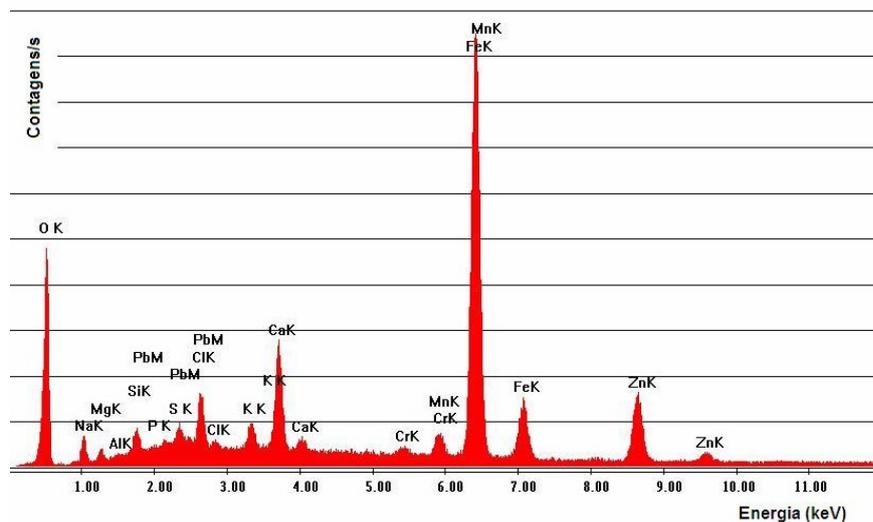
Devido à natureza do pó, por apresentar uma composição química variada e complexa, análises por MEV foram realizadas para as diferentes partículas contidas no resíduo.

De acordo com a Figura 6.3, Figura 6.5 e trabalhos anteriores [4,5,7,59,60,61] nota-se que a forma predominante das partículas de pó de aciaria elétrica é esférica, morfologia esta condizente com o principal mecanismo de formação deste material particulado, que ocorre pela ejeção de partículas tanto da escória como do metal líquido.



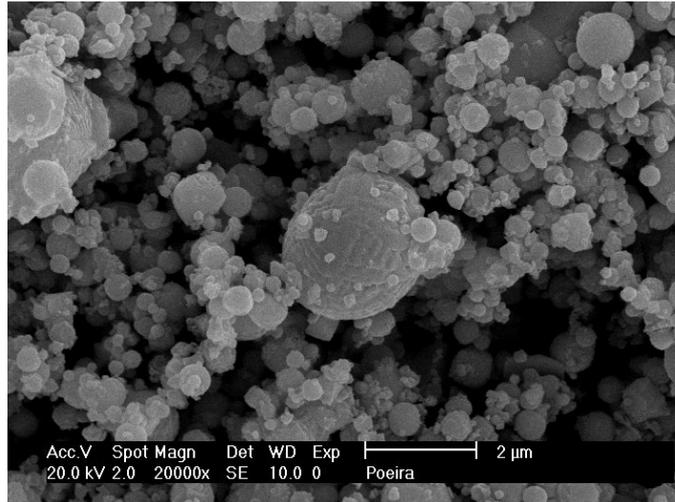
**Figura 6.3: Imagem de partículas de pó de aciaria obtidas em MEV.**

Análises semi-quantitativas e pontuais destas partículas de pó de aciaria por EDS foram realizadas em várias microrregiões e todos os espectros foram semelhantes ao resultado apresentado na Figura 6.4. Esta figura mostra a presença de ferro, silício, zinco, chumbo, oxigênio, cálcio, manganês, magnésio, potássio, cromo, entre outros. Os elementos identificados por EDS confirmam de forma qualitativa a composição química do resíduo, apresentada na Tabela 6.1, e a composição mineralógica, mostrada na Figura 6.2.



**Figura 6.4: Espectro de EDS correspondente às partículas esféricas de pó de aciaria.**

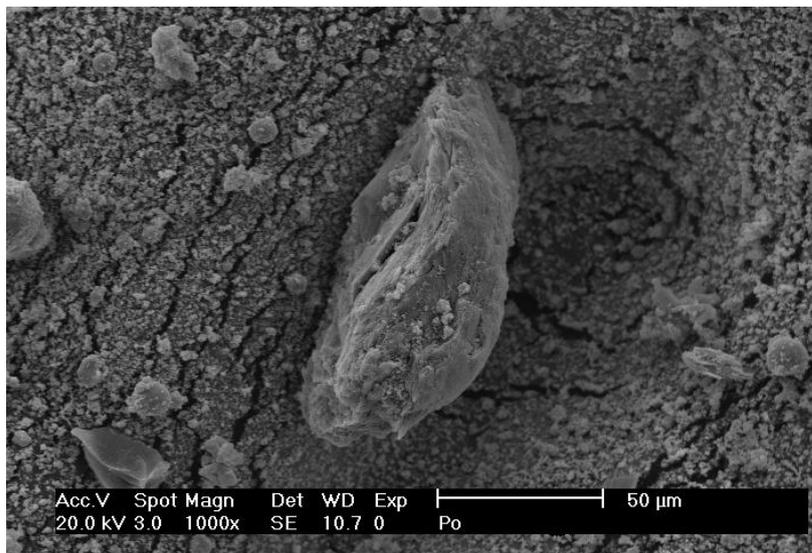
Uma morfologia aglomerada, como mostra a Figura 6.5 e trabalhos anteriores [4,7,13,46,124,126], também é predominante, com finas partículas formando agregados ou recobrando outras partículas.



**Figura 6.5:** Imagem de partículas de pó de aciaria obtidas em MEV, com detalhe para os aglomerados.

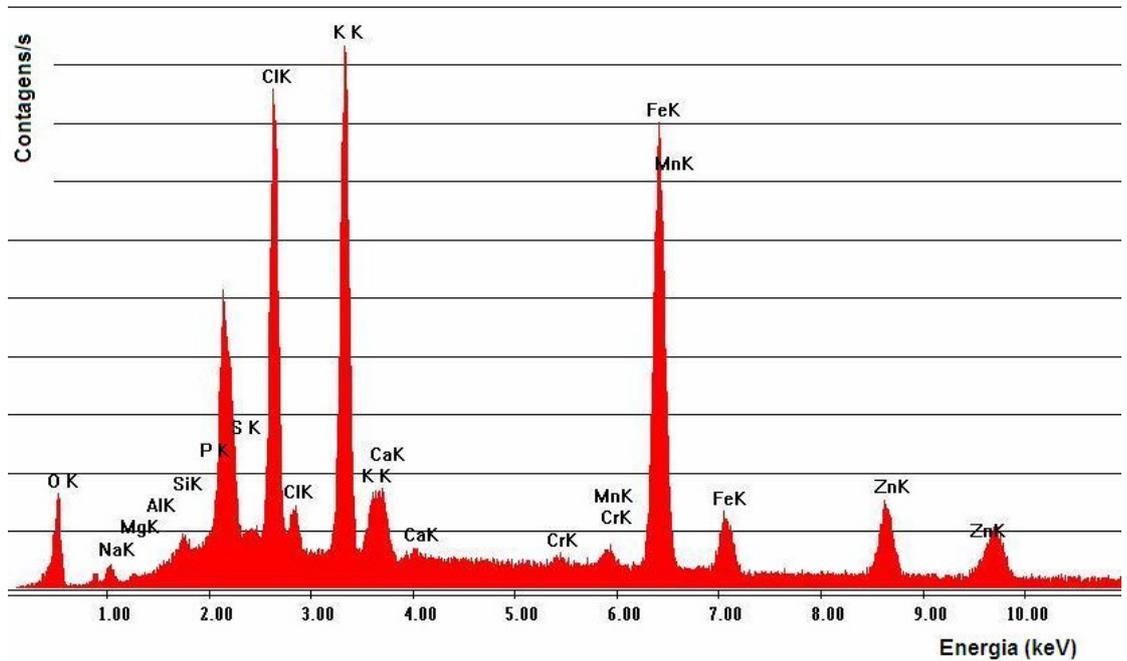
Ainda em relação à morfologia, também foi observada neste estudo a presença de partículas com formatos irregulares, planas e outras contendo fases dendríticas em seu interior. Segundo os pesquisadores ROSSI e PERIN [127], estas estruturas dendríticas estão relacionadas com a velocidade de resfriamento que as partículas sofrem desde o momento em que são ejetadas do metal líquido.

A Figura 6.6 apresenta uma imagem obtida por MEV de pó de aciaria com formato irregular, mas partículas esféricas também podem ser observadas na mesma figura.



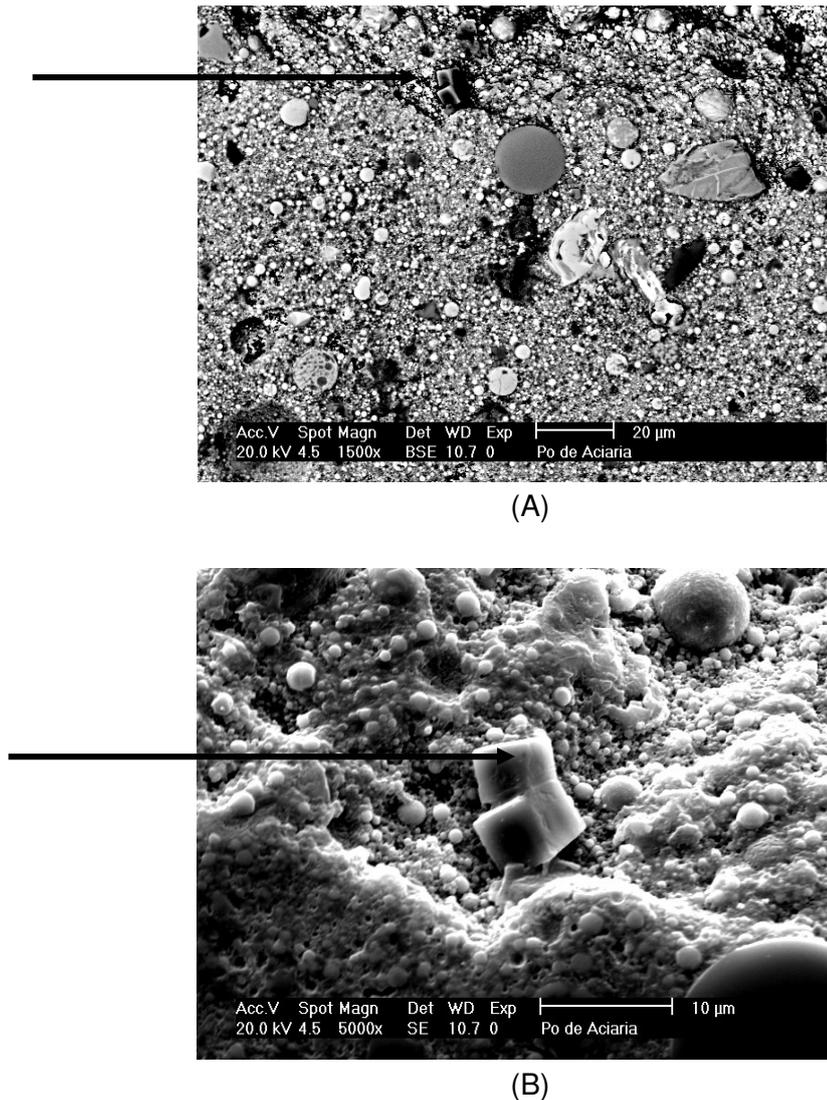
**Figura 6.6:** Imagem da partícula de pó de aciaria com formato irregular obtida em MEV.

Pela análise pontual desta partícula por EDS, conforme mostra a Figura 6.7, têm-se como elementos predominantes Fe, K, Mn e Cl, diferente das análises de EDS para partículas esféricas do resíduo.



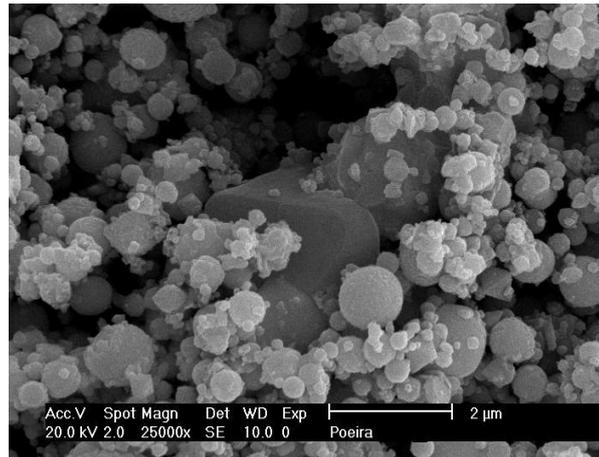
**Figura 6.7: Espectro de EDS correspondente à partícula de pó de aciaria com formato irregular.**

A Figura 6.8 apresenta uma variedade de formatos irregulares de partículas de pó de aciaria. Na Figura 6.8-b, tem-se a imagem ampliada da Figura 6.8-a, detalhando as formas esféricas e estruturas cúbicas. Análises semi-quantitativas e pontuais destas estruturas por EDS identificaram os cubos com sendo compostos praticamente por magnésio (45%), oxigênio (23%) e ferro (12%); provavelmente um espinélio de magnésio-ferrita ( $MgFe_2O_4$ ), também identificado na análise mineralógica deste resíduo.



**Figura 6.8: (A) Imagem apresentando uma variedade de formas irregulares de pó de aciaria obtidas em MEV, elétrons retroespalhados e (B) detalhe das estruturas cúbicas, elétrons secundários.**

Na Figura 6.9, tem-se, entre várias formas esféricas de resíduo, outras partículas com formato irregular, onde as análises semi-quantitativas de microrregiões por EDS identificaram alto conteúdo em ferro (40%), zinco e potássio (16%), cloretos (12%) e oxigênio (6%), possivelmente um espinélio de  $ZnFe_2O_4$ , óxido de potássio ( $K_2O$ ) ou cloreto de potássio ( $KCl$ ). Porém, este último composto não foi identificado na análise mineralógica do resíduo. Outros autores relatam a presença de  $NaCl$  e  $KCl$  no pó de aciaria [5,59,60].



**Figura 6.9: Imagem de partículas de pó de aciaria com formatos esféricos e irregulares obtidas em MEV.**

A Figura 6.10 apresenta imagens de partículas do resíduo com fases dendríticas. Observa-se nesta imagem uma partícula em forma de gota, como se a partícula menor estivesse se desprendendo da maior. Este formato pode estar relacionado com o próprio mecanismo de formação destas partículas em forno elétrico a arco.

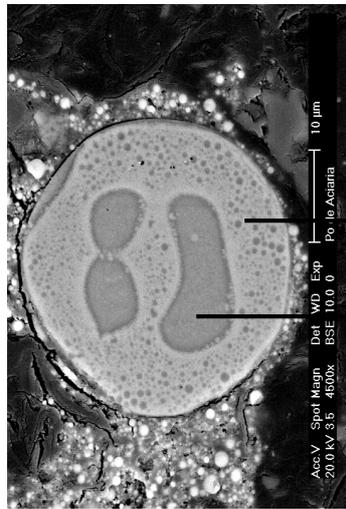


**Figura 6.10: Imagem de partículas de pó de aciaria apresentando fases dendríticas em seu interior, obtidas em MEV.**

A Figura 6.11-a apresenta a imagem de uma partícula do resíduo obtida em MEV, elétrons retroespalhados. O formato desta partícula deve estar relacionado com o próprio mecanismo de formação das mesmas, ou seja, possivelmente devido à evolução dos gases durante sua formação em forno elétrico a arco.

Pela análise pontual e semi-quantitativa por EDS desta mesma figura, observou-se fases de coloração clara e escura na partícula. A matriz, parte mais clara da mesma, Figura 6.11-b, é composta por Fe (70%), Ca (12%), Si (5%), O (4%) e Zn (2%). Já a parte mais

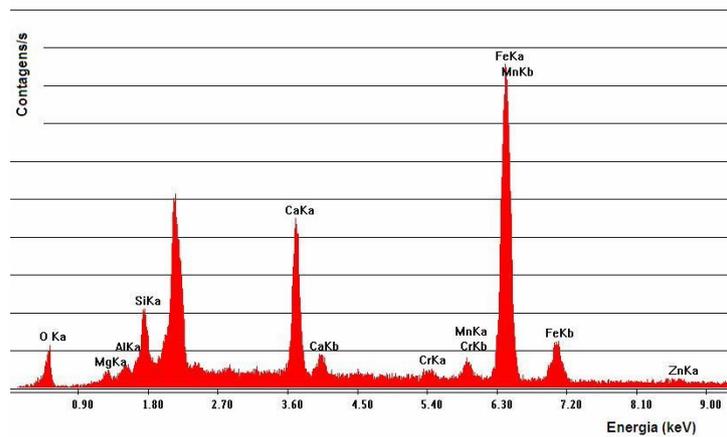
escura da partícula (Figura 6.11-c) foi identificada pela análise pontual por EDS contendo menor quantidade de Fe (52%), e quantidades maiores de Ca (24%), Si (9%), O (6%) e Zn (3%).



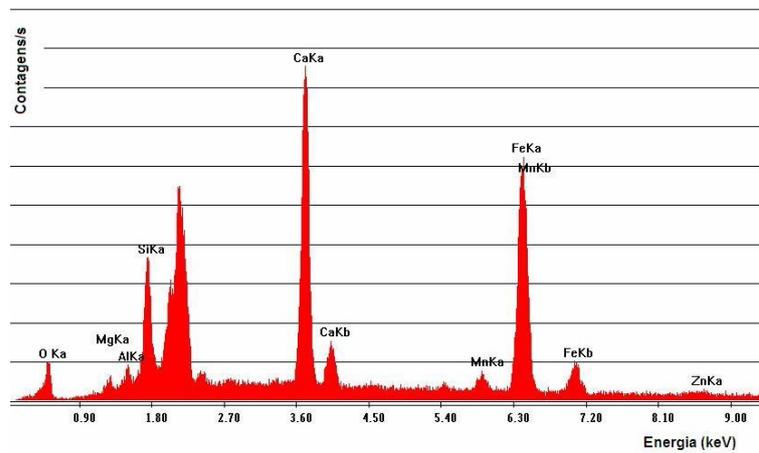
fase clara

fase escura

(A)



(B)

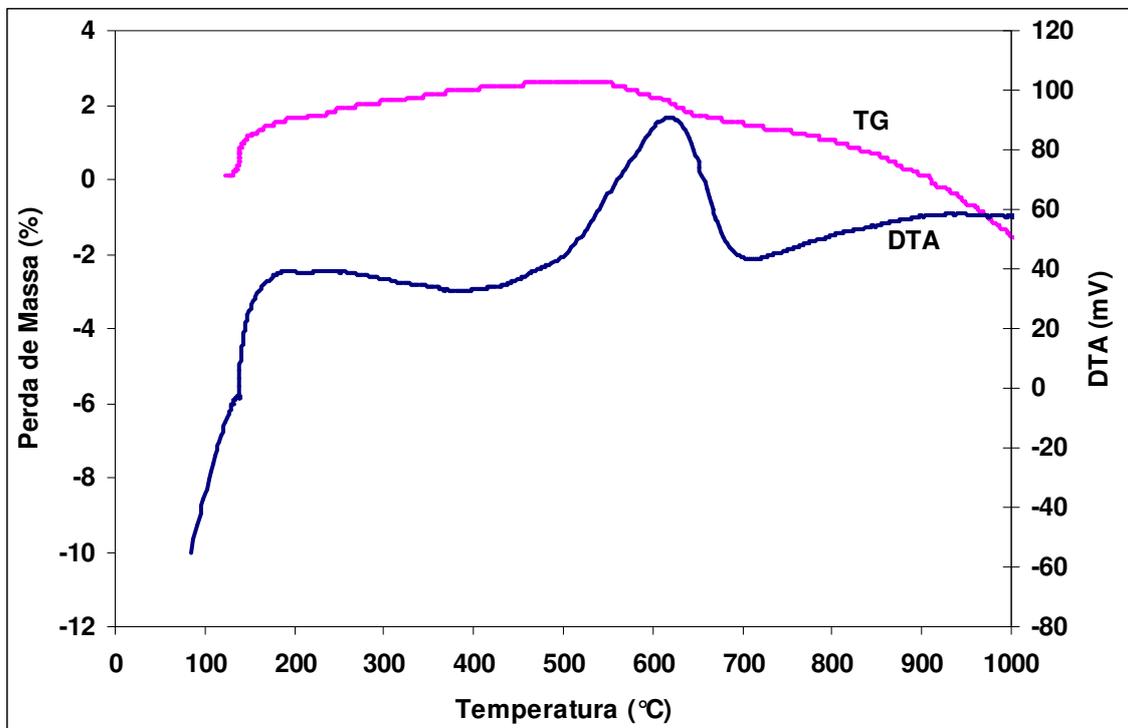


(C)

Figura 6.11: (A) Imagem de uma partícula do resíduo obtida em MEV, (B) espectro de EDS da fase clara e (C) espectro de EDS da fase escura.

### 6.1.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A Figura 6.12 apresenta os resultados das análises térmicas em atmosfera oxidante para a amostra de pó de aciaria elétrica.



**Figura 6.12: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do pó de aciaria em atmosfera oxidante.**

Observa-se, pela Figura 6.12, que entre 150°C e 200°C ocorreu uma perda de massa, devida provavelmente à evolução da água da amostra.

Entre 400°C e 700°C, ocorreram novas perdas de massa, devidas, provavelmente, à oxidação do ferro.

Acima de 700°C, observou-se mais um leve estágio de perda de massa, que pode ser devido à decomposição de pequenas quantidades de carbonatos presentes no resíduo ou à volatilização do material condensado da amostra. Conforme foi constatado na análise mineralógica do resíduo, o zinco está presente, na grande maioria, sob a forma de franklinita. Não foi constatada na análise térmica a volatilização de Zn, que ocorre a partir de 907°C, e nem a evaporação de óxido de zinco, pois esta inicia em torno de 1800°C.

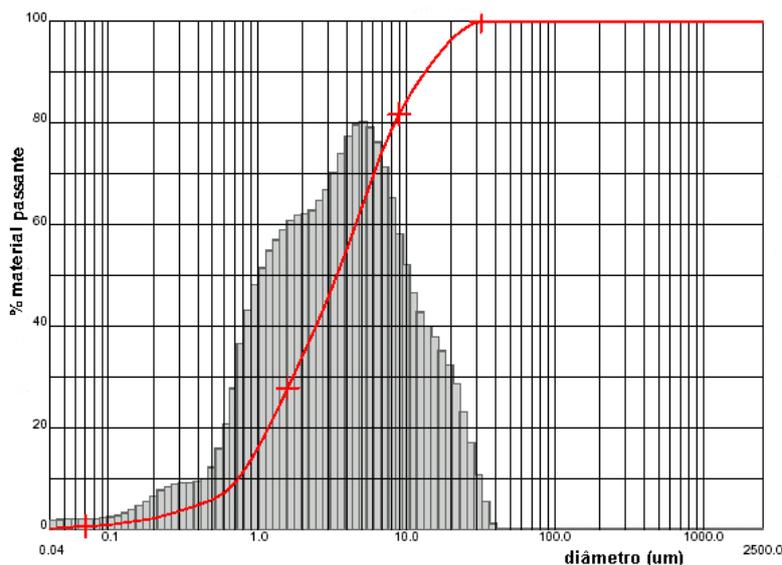
Pode-se também observar pela Figura 6.12 que a amostra de pó de aciaria apresentou uma significativa perda de massa total, em torno de 50% até 1000°C.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMELHA

A caracterização da amostra de argila vermelha está detalhada nos itens a seguir.

### 6.2.1 Análise granulométrica

Os resultados da distribuição de tamanho de partículas em relação ao diâmetro das mesmas está apresentado pela Figura 6.13. Nesta distribuição, também observa-se que o tamanho das partículas de argila vermelha está entre 0,74  $\mu\text{m}$  ( $D_{10}$ ) e 13,51  $\mu\text{m}$  ( $D_{90}$ ), sendo que o diâmetro médio das mesmas é de 5,44  $\mu\text{m}$  e o  $D_{50}$  é igual a 3,42  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.13: Distribuição granulométrica da argila vermelha.**

As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas possuem uma grande variedade de formas e tamanhos e podem se apresentar em diferentes estados de agregação. Quanto mais irregulares forem as partículas da amostra analisada, tanto maior será a diferença entre as distribuições de tamanho de partículas obtidas pelos distintos métodos para a determinação de tal propriedade [83]. E este fato foi observado na argila em estudo.

Como será visto mais adiante, a distribuição de tamanho de partículas, junto a outras características como forma e estado de agregação, determinam as propriedades do produto acabado (porosidade, tamanho de poro, resistência mecânica, entre outras) e regulam o comportamento da pasta durante o processo de fabricação [83].

Em comparação com o pó de aciaria, a argila apresenta uma distribuição granulométrica menos homogênea, e isto ocorre, provavelmente, pelo fato de que o pó de aciaria tem seu tamanho definido pelas malhas dos respectivos filtros de manga utilizados pela siderúrgica [62].

### 6.2.2 Limite de plasticidade

A partir dos resultados obtidos na determinação desta propriedade física, obteve-se 34,02% como limite de plasticidade para a argila vermelha. Este valor enquadra-se aos valores esperados para um material ílítico-caolínico, que variam de 30% a 46% [83].

### 6.2.3 Análise química

A Tabela 6.2 apresenta os resultados das análises químicas e da perda ao fogo para a argila vermelha utilizada nos ensaios.

Os resultados da composição química da argila vermelha em estudo mostram que os principais constituintes desta são  $\text{SiO}_2$ , com percentual de 69,86%, e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 13,94%, quantidade esta relacionada, normalmente, à proporção de mineral argiloso e feldspato presente nas diferentes argilas que compõem a formulação industrial.

Observa-se que a formulação industrial também apresenta um teor de 5,75% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , quantidade esta suficiente para garantir uma coloração avermelhada, como também podendo indicar a presença de hematita na amostra, a qual foi confirmada mais adiante pela análise mineralógica.

A presença de  $\text{K}_2\text{O}$ , com percentual de 2,60%, indica, provavelmente, a presença do argilomineral muscovita, posteriormente constatada pela análise mineralógica. As presenças de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  são, geralmente, provenientes de calcita e dolomita [128,129].

A perda ao fogo se deve, normalmente, à decomposição de minerais argilosos e carbonatos, e em menor proporção, à combustão de matéria orgânica.

**Tabela 6.2 - Composição química da argila vermelha e perda ao fogo (PF).**

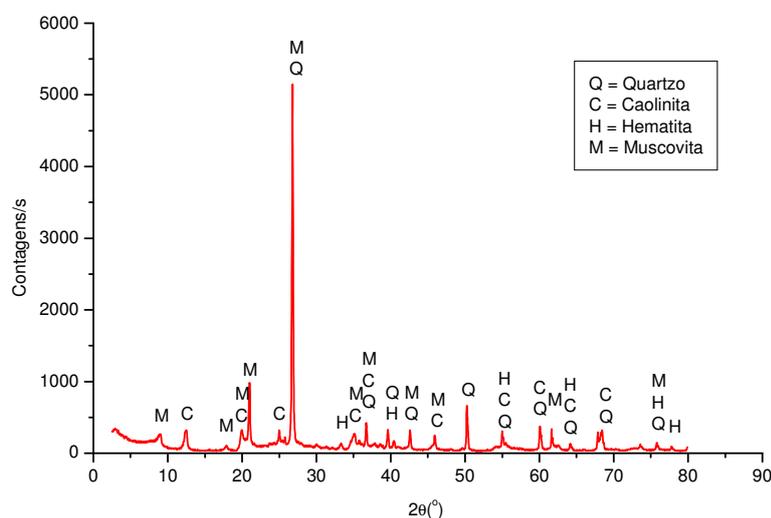
Composto	(%) em peso
$\text{SiO}_2$	69,86
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,94
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,75
$\text{K}_2\text{O}$	2,60
$\text{MgO}$	1,09
$\text{TiO}_2$	0,63
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,21
$\text{Na}_2\text{O}$	0,12
$\text{CaO}$	0,12
$\text{MnO}$	0,08
PF	6,31
Total	100,71

De acordo com a Tabela 6.2, pode-se observar que os elementos presentes na composição da argila vermelha e do pó de aciaria elétrica (vide Tabela 6.1, página 54) são muito semelhantes. Em se tratando de reciclagem, levando em conta que os elementos presentes no resíduo tradicionalmente fazem parte da composição de um produto de cerâmica vermelha, a adição do mesmo em argilas locais, como a formulação industrial em estudo, se tornaria uma alternativa econômica bastante interessante e ecologicamente correta.

Zn e Pb, contidos no pó, não são constituintes comuns em massas cerâmicas, entretanto, estão presentes como óxidos ( $\text{ZnO}$  e  $\text{PbO}$ ) em composições de esmaltes para produtos de cerâmica vermelha esmaltada, em percentuais significativos [130].

## 6.2.4 Análise mineralógica

A Figura 6.14 apresenta o difratograma de raios-X para a formulação industrial estudada.



**Figura 6.14: Composição mineralógica da argila vermelha por DRX.**

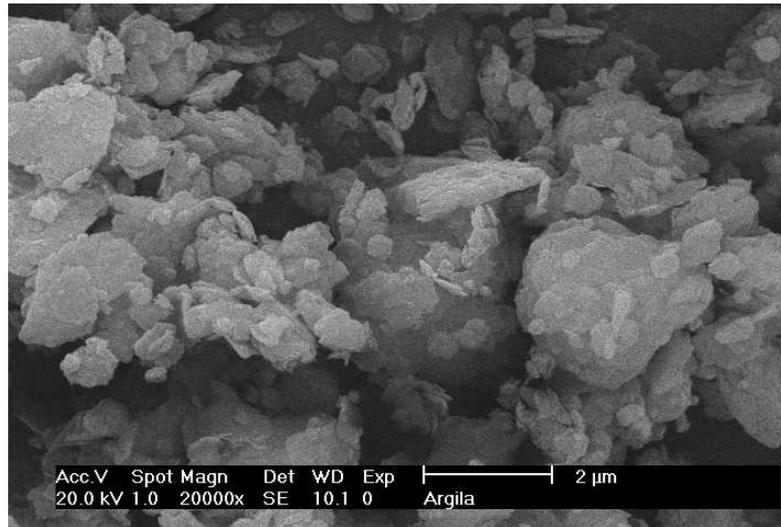
Pelo difratograma apresentado, pode-se constatar a presença dos argilominerais muscovita,  $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ , e caolinita,  $Al_2Si_2O_5(OH)_2$ , bem como outros minerais, como quartzo ( $SiO_2$ ) e hematita ( $Fe_2O_3$ ). As argilas vermelhas são, geralmente, ilítico-caoliníticas, com uma proporção média ou alta de ferro, normalmente superior a 3%, em peso [83].

Através da análise mineralógica pode-se comprovar que a presença de hematita está relacionada com a presença de  $Fe_2O_3$ , verificada na análise química, ocorrendo o mesmo com quartzo e  $SiO_2$ .

Com relação aos argilominerais presentes, a muscovita está relacionada com  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $K_2O$ , enquanto que a caolinita está relacionada com  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ .

## 6.2.5 Análise morfológica

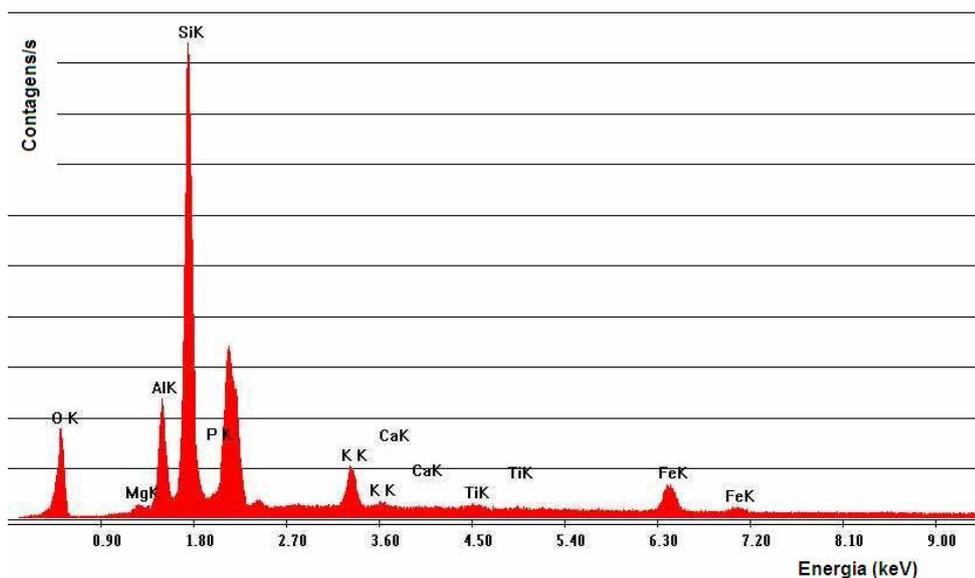
A imagem apresentada pela Figura 6.15, obtida em MEV, mostra que a morfologia das partículas de argila vermelha é bastante irregular.



**Figura 6.15: Imagens das partículas de argila vermelha obtidas em MEV.**

A análise morfológica da argila vermelha mostra-se completamente diferente da morfologia apresentada pelo pó de aciaria elétrica. Enquanto este apresenta formato predominantemente esférico, mas com a presença de fases dendríticas e outras formas irregulares (estruturas planas, em forma de agulhas, cubos, etc.), a argila vermelha mostra uma morfologia bem diferenciada, irregular.

As análises pontuais das partículas de argila vermelha por EDS, de acordo com a Figura 6.16, indicam a presença de elementos tais como silício, em maior quantidade, e também alumínio, magnésio, ferro, oxigênio, potássio, fósforo, titânio e cálcio, confirmando qualitativamente, de acordo com a Tabela 6.2, a composição química da argila em estudo.

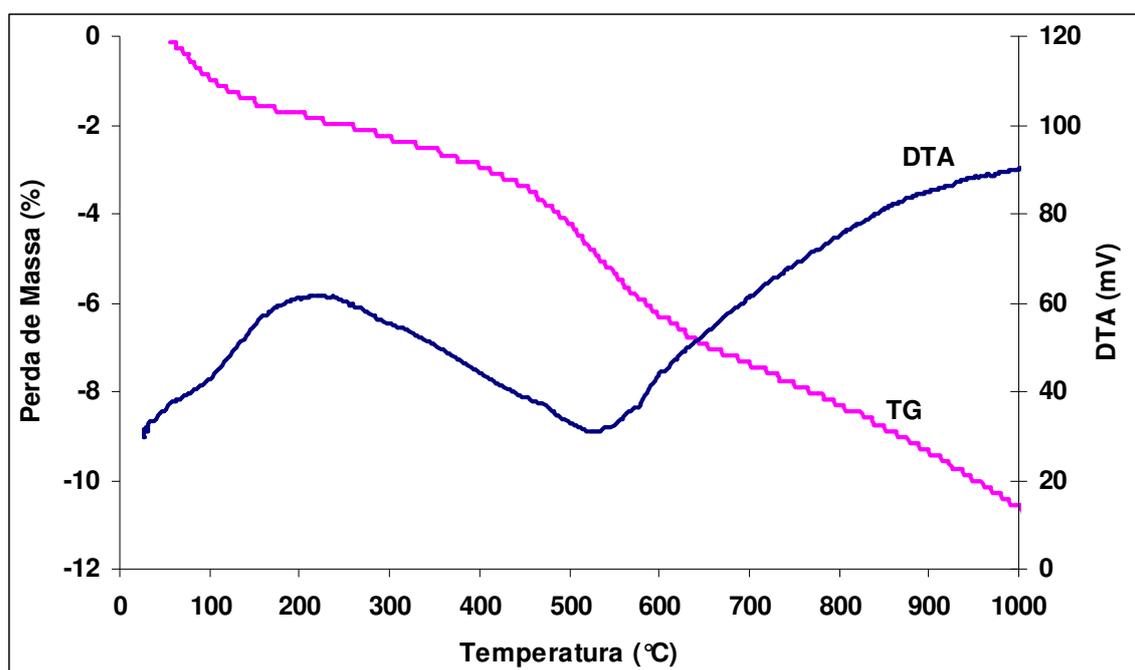


**Figura 6.16: Espectro de EDS das partículas de argila vermelha.**

## 6.2.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Os resultados das análises térmicas para a argila vermelha, em atmosfera oxidante, estão apresentados na Figura 6.17.

De acordo com a Figura 6.17, observa-se que ocorreu uma perda de massa em torno de 100°C, devida, provavelmente, à liberação de água líquida, sendo indicada por um pequeno pico endotérmico nas curvas DTA. A perda de massa observada na análise termogravimétrica em torno de 200°C, se dá, provavelmente, pela perda de água livre, adsorvida pelo material. Em aproximadamente 300°C, a perda de massa é devida à combustão de matéria orgânica. Nova perda de massa, observada em 600°C, é devida, provavelmente, à desoxidrilção e perda de grupos OH<sup>-</sup> da estrutura caolinítica.



**Figura 6.17: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da argila vermelha em atmosfera oxidante.**

Os resultados da análise térmica diferencial, apresentada na Figura 6.17, mostram que na queima da formulação industrial ocorrem transformações nas temperaturas de aproximadamente 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 600°C.

O segundo pico endotérmico, que se estende até a temperatura de 400°C, corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas fisicamente. A extensão do pico é dependente do tamanho de partículas, e quanto mais finas, maior é a quantidade de água adsorvida. Por se tratar de uma formulação ílítico-caolinítica, de grande quantidades de finos, a quantidade de água livre adsorvida é elevada. Nesta faixa de temperatura pode ocorrer também a perda de matéria carbonosa e combustão de matéria orgânica presentes na massa cerâmica.

Entre 400°C e 600°C, verifica-se a presença de um pico endotérmico nas curvas DTA. Neste intervalo de temperatura é provável que ocorra a liberação da água estrutural, proveniente do argilomineral illita, como também os íons OH<sup>-</sup> da estrutura cristalina da caolinita, produzindo um pico endotérmico em aproximadamente 600°C. Observa-se

também, neste intervalo de temperatura, a inversão alotrópica de quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ , que ocorre a 573°C. Porém, esta transformação não altera a composição química da amostra durante a queima [83]. Além disto, neste intervalo de temperatura, pode ocorrer também, a liberação exotérmica de sulfetos presentes no argilomineral ilita.

A curva TG da argila vermelha indicou perda de massa total em torno de 15% até 1000°C, diferentemente da análise termogravimétrica apresentada pelo pó de aciaria.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA QUEIMADOS

Os resultados obtidos nos ensaios para caracterização das propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, patamar de queima de 2 horas e taxa de aquecimento de 150°C/h, formulados com argila pura e incorporados com 1%, 5%, 10%, 20% e 30% em peso de pó de aciaria elétrica, são apresentados e discutidos neste item.

#### 6.3.1 Absorção de água e porosidade aparente

A Figura 6.18 e a Figura 6.19 apresentam os resultados obtidos, respectivamente, para absorção de água e porosidade aparente, das amostras ensaiadas nas diferentes formulações, em função da temperatura de queima.

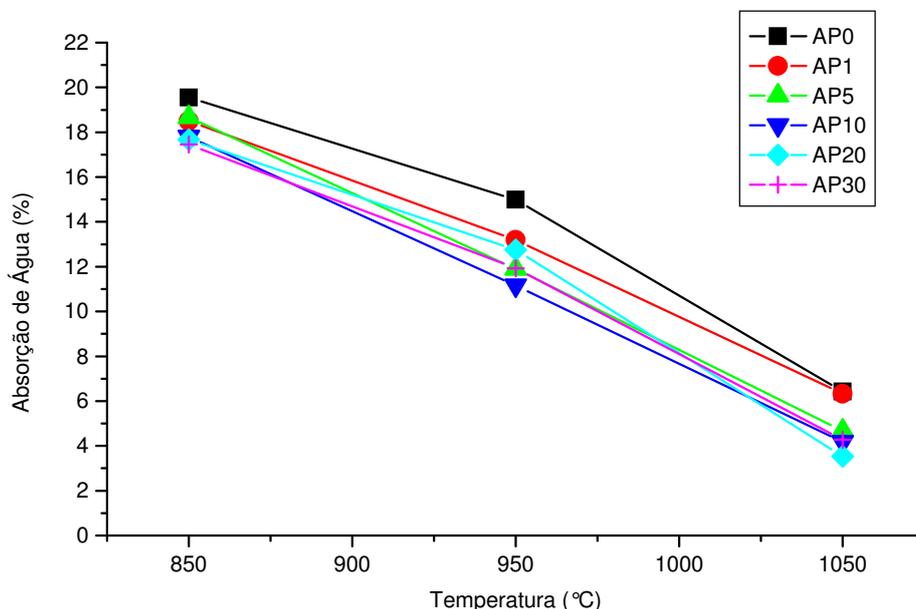
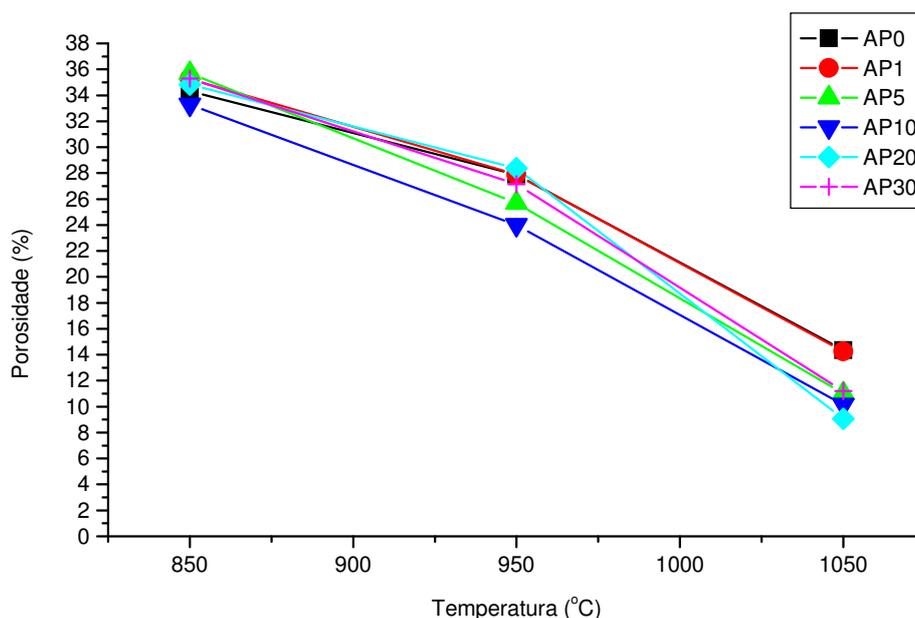


Figura 6.18: Variação da absorção de água em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.

Através da Figura 6.18 observa-se uma diminuição da absorção de água com o aumento da temperatura de queima para os corpos-de-prova prensados, tanto para a formulação de argila pura, AP0, como para as formulações incorporadas com pó de aciaria. Este comportamento foi observado por DOMÍNGUEZ e ULLMANN [13], e também por MONTEDO *et al.* [130]. O decréscimo da absorção de água é mais acentuado na temperatura de 1050°C. À medida que aumenta o teor de resíduo em argila ocorre uma diminuição nos valores de absorção de água, para todas as temperaturas de queima estudadas. Logo, a incorporação do resíduo provocou uma maior densificação nos corpos cerâmicos, quando comparados aos formulados somente com argila pura. Os resultados obtidos aqui estão de acordo com os estudos realizados por FLORÊNCIO *et al.*, com formulações de pó de aciaria em argilas ílítico-caoliníticas, até 5% em peso de resíduo, conformados por extrusão [63].

Aqui, deve-se considerar os fatores que concorrem para a densificação dos corpos cerâmicos durante a queima. Tais fenômenos, independentes entre si, interferem no processo. Podem ser citados o empacotamento de partículas durante a prensagem, a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase vítrea, conforme descrito na revisão bibliográfica.

A porosidade das amostras em função da temperatura e da quantidade de resíduo adicionado em argila, como mostra a Figura 6.19, variou à semelhança da absorção de água. Os valores desta propriedade são praticamente constantes em 850°C.



**Figura 6.19: Variação da porosidade em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.**

Os resultados mostraram uma relação direta da diminuição da porosidade e absorção de água para temperaturas crescentes de queima do material (vide Figura 6.18 e Figura 6.19), o que ocorre naturalmente para produtos fabricados a partir de materiais argilosos. Este comportamento é devido ao aumento da temperatura, o qual permite maiores

transformações físico-químicas, influenciando no comportamento do material quanto a estas propriedades, como também na sua densificação, como resultado de uma melhor sinterização/vitrificação. A maior densificação, neste caso, também deve-se à maior densidade da massa cerâmica, pois a densidade do pó é maior em relação à argila vermelha.

### 6.3.2 Densidade aparente

Os resultados médios obtidos para a densidade aparente dos corpos-de-prova prensados e queimados em várias temperaturas podem ser observados na Figura 6.20.

A partir da Figura 6.20 verifica-se o aumento da densidade aparente para todas as formulações estudadas, em relação à formulação AP0, o que também foi constatado por outros autores [13].

À medida que aumenta o teor de resíduo em argila ocorre um aumento nos valores de densidade aparente, para todas as temperaturas de queima estudadas. Analisando-se separadamente cada temperatura de queima, a adição de pó de aciaria em argila pode ter sido responsável pelo aumento da densidade em todas as formulações estudadas, pois o tamanho de partículas influencia a densificação do material. E também, devido à maior densidade do pó em relação à argila. Quanto menor a granulometria, maior a área superficial, maior a probabilidade que ocorram reações entre o resíduo e a massa cerâmica. E esta tendência permanece até que se atinge um máximo de densificação.

Os valores de densidade aparente encontrados nas temperaturas de 850°C e 950°C são praticamente semelhantes, para todas as formulações em estudo, porém, diminuem na temperatura de 1050°C.

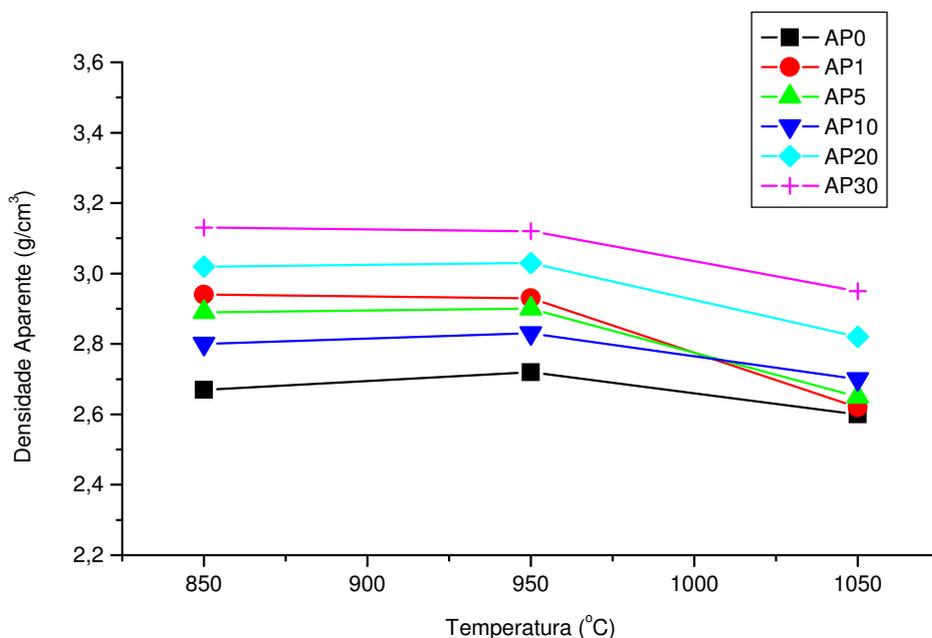


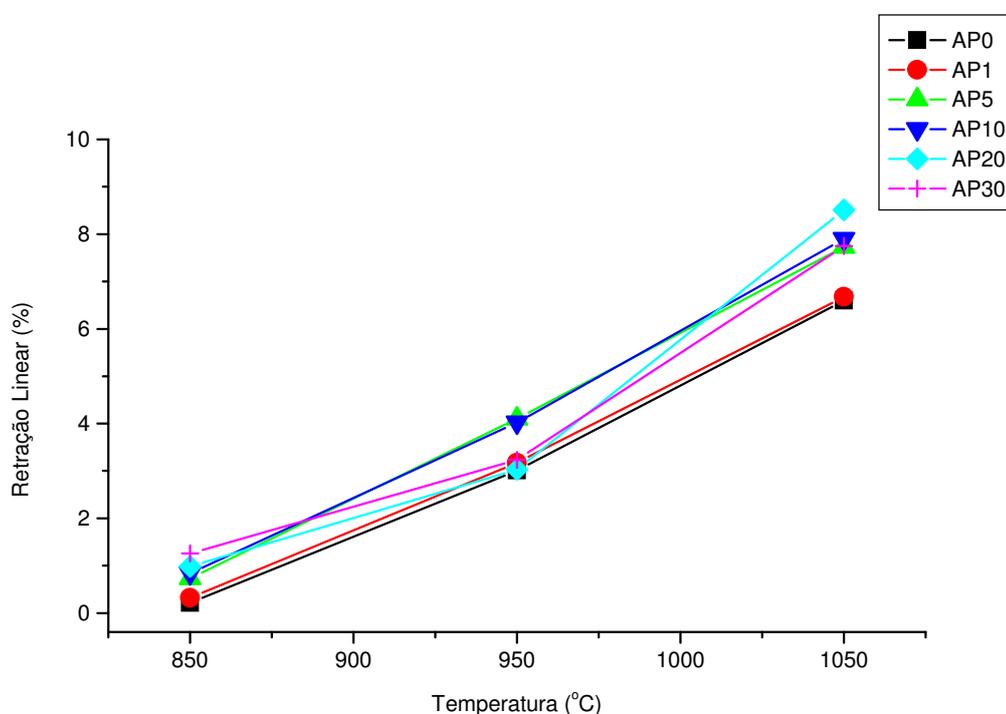
Figura 6.20: Variação da densidade aparente em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.

### 6.3.3 Retração linear

Os valores médios obtidos para a retração linear dos corpos-de-prova prensados e queimados em várias temperaturas podem ser observados na Figura 6.21.

Os resultados de retração linear estão associados à densificação das amostras com a sinterização crescente, em função da queima.

Pela análise da Figura 6.21, constata-se que a retração linear aumenta conforme a temperatura em que o material é queimado. Este comportamento foi verificado em todas as formulações estudadas, como era de se esperar. Pelos resultados obtidos, verifica-se uma maior retração linear na queima em temperatura de 1050°C, para todas as formulações ensaiadas, devido à maior sinterização/vitrificação.



**Figura 6.21: Variação da retração linear em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.**

Pode-se observar, através da avaliação dos resultados obtidos, que a adição de pó de aciaria provoca um aumento na retração linear, em relação à formulação de argila pura AP0. As amostras queimadas em 850°C praticamente não apresentaram retração linear.

A influência da adição de pó de aciaria no material pode ser evidenciada pelo comportamento das amostras durante a queima. A adição de resíduo às formulações parece propiciar a densificação, verificada por uma maior retração linear. A explicação para este fato pode estar na granulometria do resíduo, que por apresentar partículas menores que a argila, são mais reativas e distribuídas mais uniformemente nos interstícios formados pelas demais partículas da massa cerâmica. A maior área superficial, associada à granulometria,

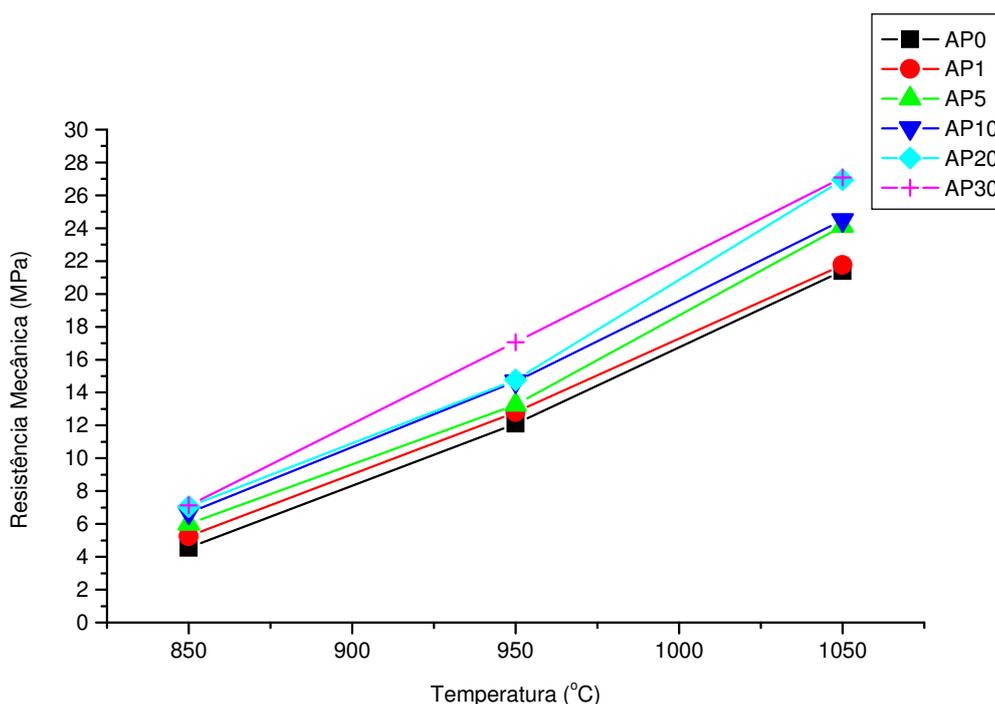
propicia esta sinterização mais efetiva, pois esta tem como força-motriz a redução de área superficial. A ocupação de interstícios por partículas menores provoca um maior empacotamento do corpo a verde.

Estudos de FLORÊNCIO *et al.*, com formulações de pó de aciaria em argilas ílítico-caoliníticas, até 5% em peso de resíduo, conformados por extrusão, mostraram que quanto maior a quantidade de pó de aciaria, maior a retração do corpo cerâmico [63].

Amostras contendo pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha foram pesquisadas por MONTEDO *et al.* [130]. Os resultados obtidos, por extrusão e temperatura de 970°C, mostram que a adição de resíduo, até um percentual de 5%, aumenta progressivamente a retração linear, mas não significativamente.

### 6.3.4 Resistência mecânica

A Figura 6.22 apresenta os resultados médios obtidos para a resistência mecânica dos corpos-de-prova prensados em função da temperatura de queima, para as amostras ensaiadas em diferentes formulações.



**Figura 6.22: Variação da resistência mecânica em função da porcentagem em peso de pó de aciaria em argila vermelha e da temperatura de queima.**

Pela análise da Figura 6.22, observa-se que o aumento da temperatura de queima acarreta no aumento da resistência mecânica, para todas as formulações estudadas, em relação à massa pura. Este comportamento também pode ser explicado pelo aumento da

densidade da massa cerâmica, que provocou uma diminuição na sua porosidade aparente. Este fato também foi constatado por DOMÍNGUEZ e ULLMANN [13].

Observa-se também, pela Figura 6.22, que as massas cerâmicas aditivadas com 1%, 5%, 10%, 20% e 30% de resíduo apresentam maiores valores de resistência mecânica, e superiores, inclusive, aos valores obtidos para a formulação de argila pura.

FLORÊNCIO *et al.* [63], em seus estudos, concluíram que a adição do resíduo elevou o valor deste parâmetro, em relação à massa básica de argila, apenas para adições até 5% em peso de resíduo.

Os resultados de MONTEDO *et al.* [130] mostram que até um percentual de 3% em peso não houve variação significativa na resistência mecânica à flexão do material. No entanto, a partir de 5% em peso de adição de pó de aciaria, a resistência mecânica à flexão do material diminuiu significativamente. Neste trabalho, embora a sinterabilidade do material tenha aumentado, a adição de pó de aciaria leva, provavelmente, a uma diminuição da plasticidade do material a partir de determinado percentual de adição, uma vez que este resíduo não é plástico, interferindo diretamente na resistência mecânica final do material.

PUREZA [62] realizou um estudo a fim de observar o comportamento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos preparados somente com matérias-primas, para fornecer informações da influência individual destes nos corpos cerâmicos formulados. Observou um comportamento análogo aos das formulações, isto é, valores de resistência mecânica aumentam com o acréscimo da temperatura de queima. Em relação aos corpos cerâmicos preparados com pó de aciaria, estes apresentaram valores de resistência mecânica inferiores aos obtidos nas argilas estudadas.

#### **6.4 AVALIAÇÃO GERAL DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS**

Avaliando-se os resultados obtidos, tem-se aqui uma correlação bastante imediata entre o comportamento da variação da resistência mecânica em função da temperatura, com as outras curvas já analisadas: a resistência mecânica aumenta, a retração linear aumenta, a densidade e a porosidade diminuem, e por conseqüência, tem-se uma menor absorção de água. O fenômeno responsável por isto é a sinterização. Isto já era esperado, uma vez que uma menor porosidade equivale a uma melhor densificação do corpo cerâmico, resultando em uma maior resistência mecânica. A variação da resistência mecânica obtida para as formulações estudadas pode ser explicada em função da porosidade, pois a quantidade de poros deixa vazios disponíveis à fratura.

Em relação às propriedades tecnológicas, absorção de água e resistência mecânica, estas são importantes propriedades neste estudo, pois as mesmas são geralmente utilizadas para a classificação de materiais à base de argilas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha, para uso na construção civil.

Os valores especificados destas propriedades para cerâmica vermelha (tijolos maciços, tijolos furados e telhas), de acordo com a ABNT [131], estão apresentados na Tabela 6.3, para fins de comparação com os resultados obtidos neste estudo.

**Tabela 6.3 - Valores limites característicos de produtos cerâmicos estruturais, segundo a ABNT [131].**

Propriedade	Tijolos Maciços	Tijolos Furados	Telhas
Tensão de ruptura à flexão após secagem a 110°C (valor mínimo, MPa)	1,53	2,55	3,05
Tensão de ruptura à flexão após a queima (valor mínimo, MPa)	2,04	5,60	6,62
Absorção de água após a queima (valor máximo, %)	25,0	25,0	20,0

Comparando-se os valores obtidos para as propriedades de absorção de água e resistência mecânica para todas as formulações cerâmicas estudadas, pode-se concluir que estas formulações são adequadas para tijolos maciços e telhas para a construção civil, pois as especificações foram atingidas em todas as temperaturas de queima testadas. Logo, a utilização de pó de aciaria potencializa o uso da massa aditivada como matéria-prima secundária na fabricação de tijolos maciços e telhas.

Também, de acordo com o estudo das propriedades tecnológicas, foi possível a obtenção de corpos cerâmicos a partir da adição de pó de aciaria em massas cerâmicas, com teores de 1%, 5%, 10%, 20% e 30%, em peso.

## 6.5 AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE AMBIENTAL

Tendo em vista que as temperaturas de queima praticadas industrialmente podem ir até 950°C, então esta foi a temperatura escolhida para ser aplicada nos corpos cerâmicos nos estudos de compatibilidade ambiental.

Os resultados dos ensaios de lixiviação em HCl para todas as formulações de pó de aciaria em argila estão apresentados na Tabela 6.4. As concentrações iniciais e finais de Zn estão expressas em miligramas de Zn por gramas de amostra ensaiada (10 g).

**Tabela 6.4 – Ensaio de lixiviação em HCl.**

Amostras	Zn inicial (mg Zn/g de amostra)	Zn final (mg Zn/g de amostra)	Extração de Zn (%)
AP1	1,34	0,79	41,04
AP5	6,70	0,73	89,10
AP10	13,40	0,16	98,80
AP20	26,80	0,87	96,75
AP30	40,20	1,83	95,44

Pela análise da Tabela 6.4, observa-se que à medida que adiciona-se mais resíduo em argila, a porcentagem de extração de zinco por lixiviação vai aumentando até a formulação AP10, atingindo quase 100%, permanecendo quase constante nas demais formulações.

A formulação AP1 foi a que apresentou menor porcentagem de extração de zinco por

lixiviação, com um percentual de 41,04%. Os percentuais de extração menores apresentados pelas amostras AP1 e AP5, em relação às demais amostras, são devidos, provavelmente, à concentração de zinco contida na amostra de pó de aciaria puro, cuja média é de 13,4%.

Para fins de comparação (Tabela 6.5), realizou-se o ensaio de lixiviação pela norma NBR 10005 [90], utilizando-se somente os corpos cerâmicos AP1 e AP30 queimados a 950°C, respectivamente, as amostras com menor e maior conteúdo de pó de aciaria em argila vermelha. Zinco também foi analisado, como nos ensaios anteriores, para comparação com os valores apresentados na Tabela 6.4.

A Tabela 6.5 apresenta os resultados das análises para determinação da concentração dos diferentes elementos estudados nos extratos lixiviados, respectivamente, nos ensaios de lixiviação dos corpos cerâmicos formulados com 1% e 30% em peso de pó de aciaria. Na mesma Tabela 6.5 estão indicados os limites máximos admissíveis de acordo com a NBR 10004 [1].

**Tabela 6.5 – Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de lixiviação segundo a norma NBR 10005 [90].**

Elementos	Formulação AP1 Concentração no extrato lixiviado	Formulação AP30 Concentração no extrato lixiviado	Limite Máximo Anexo F, NBR 10005 (mg/l)
Ag	< 0,01 mg/l	< 0,01 mg/l	5,0
As	< 2 µg/l	< 2 µg/l	1,0
Ba	< 0,5 mg/l	< 0,5 mg/l	70,0
Cd	0,04 mg/l	0,04 mg/l	0,5
Cr <sub>total</sub>	0,31 mg/l	0,60 mg/l	5,0
F <sup>-</sup>	1,3 mg/l	8,2 mg/l	150,0
Hg	0,3 µg/l	5,7 µg/l	0,1
Pb	0,11 mg/l	0,12 mg/l	1,0
Se	< 5 µg/l	< 5 µg/l	1,0
Zn	0,54 mg/l	1,20 mg/l	<b>não consta</b>

Pela análise da Tabela 6.5, constata-se que todos os elementos analisados nos extratos lixiviados das formulações AP1 e AP30 apresentam valores inferiores às concentrações máximas admissíveis citadas na norma NBR 10004 [1].

Logo, pelos resultados apresentados nos ensaios de lixiviação, as formulações contendo 1% e 30% em peso de pó de aciaria em argila vermelha, podem ser enquadradas como resíduos não perigosos – classe II.

Cabe salientar que o ensaio de lixiviação, de acordo com a norma NBR 10005 [90], consiste basicamente em analisar as concentrações de poluentes lixiviados do resíduo. Entretanto, o material submetido a este ensaio é reduzido de forma a obter-se uma granulometria abaixo de 9,5 mm, alterando, desta maneira, as características do produto ensaiado, no que diz respeito à forma como ele é utilizado. Diante deste fato, a validade deste ensaio é questionada na verificação do potencial poluidor do material cerâmico

contendo pó de aciaria elétrica. No entanto, o ensaio realizado como prevê esta norma, serve de referência para o desenvolvimento de novas técnicas que permitam uma avaliação mais de acordo com a situação real de utilização do material e seu comportamento ao longo do tempo.

Comparando os resultados da lixiviação do resíduo em HCl (Tabela 6.4) e a lixiviação do mesmo pela norma NBR 10005 (Tabela 6.5), tem-se que zinco lixivia muito pouco nas condições deste último ensaio. Observa-se, pelos dois tipos de ensaios, que se extrai mais Zn quanto mais resíduo incorporado em argila.

Como os resultados dos ensaios de lixiviação classificaram as formulações AP1 e AP30 como resíduos não perigosos, procedeu-se à verificação da inertização das formulações, através do ensaio de solubilização. Os resultados deste estudo estão apresentados na Tabela 6.6.

**Tabela 6.6 – Concentrações dos diferentes elementos presentes nos extratos dos testes de solubilização segundo a norma NBR 10006 [91].**

Elementos	Formulação AP1	Formulação AP30	Limite Máximo Anexo G, (mg/l) NBR 10005
	Concentração no extrato solubilizado	Concentração no extrato solubilizado	
Al	0,2 mg/l	0,4 mg/l	0,2
Ag	< 0,01 mg/l	< 0,01 mg/l	0,05
As	< 2 µg/l	< 2 µg/l	0,01
Ba	< 0,5 mg/l	< 0,5 mg/l	0,7
Cd	< 0,01 mg/l	< 0,01 mg/l	0,005
Cl <sup>-</sup>	62 mg/l	4,2 mg/l	250,0
Cr <sub>total</sub>	3,0 mg/l	2,0 mg/l	0,05
Cu	< 0,02 mg/l	< 0,02 mg/l	2,0
F <sup>-</sup>	1,6 mg/l	1,2 mg/l	1,5
Fe	0,03 mg/l	0,03 mg/l	0,3
Hg	< 0,2 µg/l	< 0,2 µg/l	0,001
Mn	0,01 mg/l	0,01 mg/l	0,1
Na	22 mg/l	5,5 mg/l	200,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (N)	5,9 mg/l	< 0,1 mg/l	10,0
Pb	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l	0,01
Se	< 5 µg/l	< 5 µg/l	0,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	241 mg/l	336 mg/l	250,0
Zn	0,01 mg/l	0,10 mg/l	5,0

Ensaio de solubilização, segundo a norma NBR 10006 [91], utilizados para classificação do material entre inerte e não inerte, foram realizados, como nos testes de lixiviação, apenas para as amostras AP1 e AP30, queimadas a 950°C.

Segundo os parâmetros estabelecidos pela norma NBR 10004 [1], Anexo G, o limite máximo admissível para Zn é de 5,0 mg/l. Os resultados das análises mostram que concentração residual de Zn após o ensaio de solubilização foi de 0,01 mg/l para a formulação AP1 e 0,10 mg/l para a formulação AP30. Logo, as concentrações de Zn nos extratos solubilizados encontraram-se abaixo do que estabelece a norma brasileira utilizada [91].

Em relação aos elementos Cd e Pb, pode-se observar, através da Tabela 6.6, que as concentrações apresentadas pelos mesmos, nas duas formulações avaliadas, estão abaixo de 0,01 mg/l e 0,05 mg/l, respectivamente. Estes dados não permitem afirmar que as concentrações de Cd e Pb estão acima do limite permitido pela norma, pois o valor residual ainda pode ser mais baixo que os apresentados, e também porque os limites de detecção para Cd e Pb, por espectroscopia de absorção atômica, no laboratório utilizado para análise, são, respectivamente, iguais a 0,01 mg/l e 0,05 mg/l.

Cromo, nas duas formulações avaliadas, AP1 e AP30, está acima dos limites admissíveis citados na norma NBR 10004 [1]. Observou-se uma diminuição da solubilização de cromo total em função do teor de pó de aciaria adicionado. Já na lixiviação, constatou-se o contrário: a adição de pó na argila levou a um aumento da lixiviação de cromo total. Logo, quanto maior a quantidade de resíduo adicionado, maior foi a lixiviação de cromo total dos corpos cerâmicos. Isto está de acordo com estudos realizados por BASEGIO [132], que incorporou vidro sodo-cálcico à cinza da serragem de couro curtido ao cromo. Segundo este autor, uma suposição para este fato estaria relacionada às fases formadas durante a queima das formulações, e também a capacidade destas fases de imobilizar o cromo no corpo cerâmico durante o processo de lixiviação.

Pode-se afirmar então, que o pó de aciaria, classificado como resíduo perigoso - classe I, quando adicionado às composições de massas cerâmicas estudadas neste trabalho, de acordo com os limites máximos de concentração estabelecidos pela norma NBR 10004 [1], pôde ser enquadrado como resíduo classe II A (não inerte).

Do mesmo modo, através dos resultados apresentados nos ensaios de solubilização, as formulações contendo de 1% a 30% em peso de pó de aciaria em argila vermelha, podem ser enquadradas como resíduos não inertes – classe II A.

BENTO [133] realizou um ensaio de lixiviação segundo a norma alemã DIN 38414-S4, para um aprofundamento de seu estudo, projetando uma aplicação de maior alcance em termos da utilização de pó de aciaria. Estudou formulações cerâmicas de argila e pó de aciaria, com até 5% em peso de resíduo em argila. Os resultados foram comparados aos limites das norma federal alemã TA-Abfall e norma de Nordrhein-Westfallen. As concentrações dos elementos no lixiviado encontraram-se abaixo do que estabelecem as normas alemãs utilizadas. Desta forma, o produto cerâmico final foi classificado como não perigoso ou inerte.

Estudos de lixiviação de pó de aciaria puro realizados por VARGAS *et al.* [59] e BREHM [60] mostraram que Cd e Pb ultrapassaram as concentrações máximas permitidas pela NBR 10004 [1], comprovando, de acordo com esta norma, que o pó é classificado como resíduo perigoso.

DOMÍNGUEZ e ULLMANN realizaram a lixiviação de corpos-de-prova contendo pó de aciaria puro e também com resíduo incorporado em argila. Em testes de lixiviação apenas com pó de aciaria, as concentrações dos elementos Zn, Cd, Pb e Ba, ficaram acima dos níveis permitidos pela EPA. Um protótipo de “tijolo ecológico”, feito na indústria a partir de resultados obtidos por estes pesquisadores em laboratório, com 20% em peso de pó em argila, foi submetido à lixiviação. Os resultados mostraram que as concentrações dos contaminantes analisados apresentaram valores muito menores do que os citados pela norma EPA. Concluíram que o tijolo era ambientalmente inerte, e que o processo cerâmico utilizado satisfaz as exigências da norma EPA para disposição de resíduos perigosos [13].

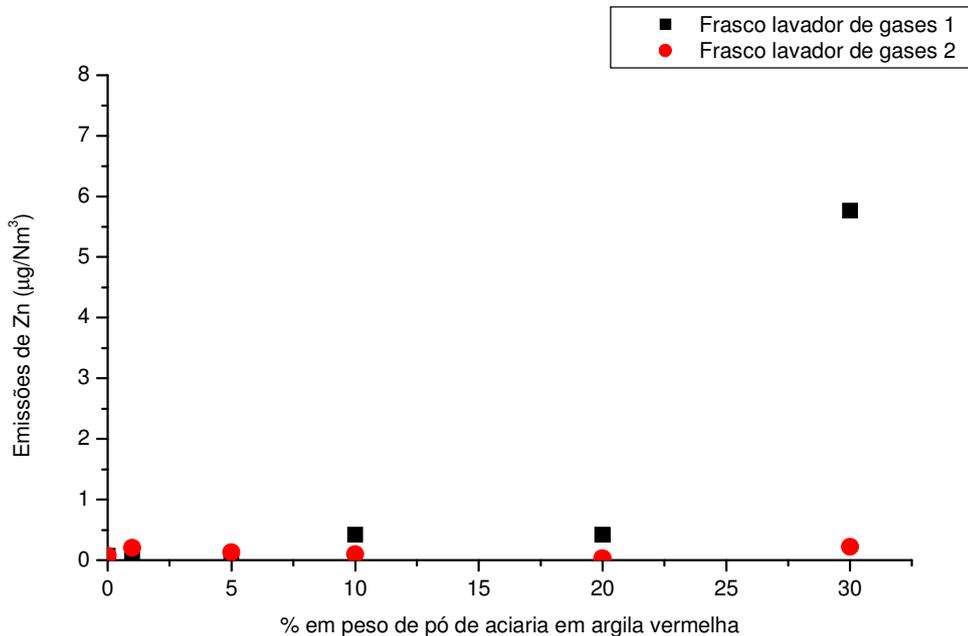
## 6.6 AVALIAÇÃO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE ZINCO COM CARGA COMPACTADA EM FORNO MUFLA

Todos os experimentos deste capítulo foram realizados no aparato apresentado pela Figura 5.3 (vide página 49), seguindo o fluxograma mostrado na Figura 5.1 (vide página 39). A água de lavagem dos gases de cada ensaio foi recolhida e analisada para avaliar as possíveis emissões atmosféricas geradas durante a queima dos corpos cerâmicos em forno mufla. O estudo da imobilização de poluentes em material cerâmico foi concentrado exclusivamente nas emissões de zinco.

Em experimentos iniciais, após a realização dos ensaios, a água de lavagem dos gases foi analisada nos dois primeiros frascos lavadores de gases, frasco 1 e frasco 2, para a avaliação da eficiência de coleta de zinco.

Para tanto, foi realizado um ensaio, escolhido aleatoriamente, com todos os dos corpos cerâmicos na temperatura de 950°C, taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de temperatura máxima de 2 horas, conforme ilustra a Figura 6.23.

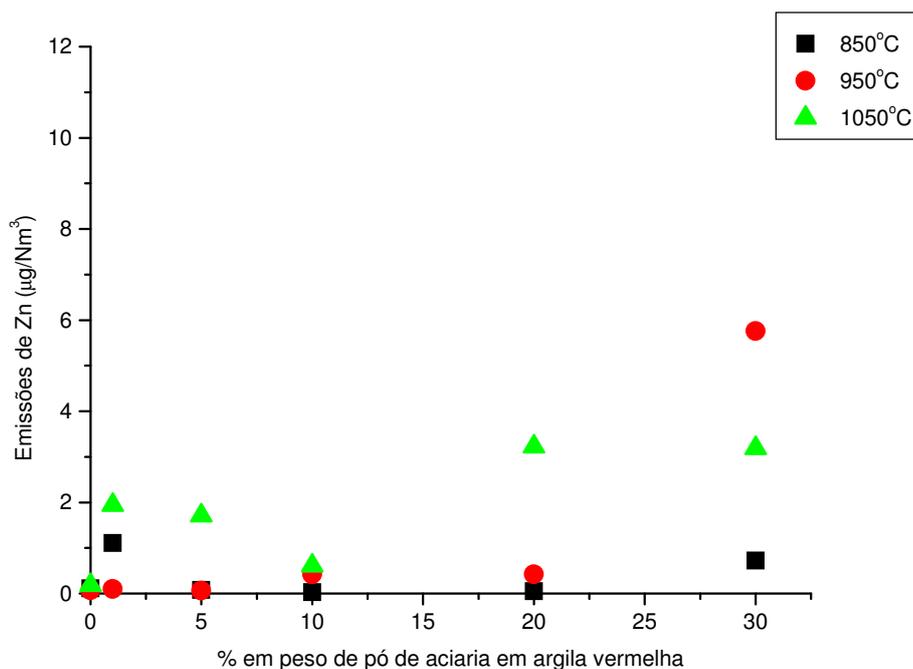
Nota-se, pelo ensaio da Figura 6.23, que a concentração de zinco, em  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , na água de lavagem dos gases, é praticamente nula para ensaios com até 20% em peso de pó de aciaria em argila vermelha. Isto ocorre, provavelmente, porque as concentrações lidas estão abaixo do limite de detecção de Zn pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, cujo limite de detecção para o elemento zinco é de 0,0016 mg/l, ou devido ao baixo teor de zinco contido na água deionizada (< 0,01 mg/l), ou até mesmo devido a erros experimentais.



**Figura 6.23: Avaliação da eficiência de coleta de Zn em frascos lavadores de gases, em 950°C, taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de 2 horas.**

Como as perdas no frasco 2 não foram significativas, pois acima de 90% de Zn foi coletado na água de lavagem do frasco 1, manteve-se o segundo frasco durante a realização dos ensaios seguintes, mas adotou-se a leitura de zinco somente no primeiro frasco lavador de gases.

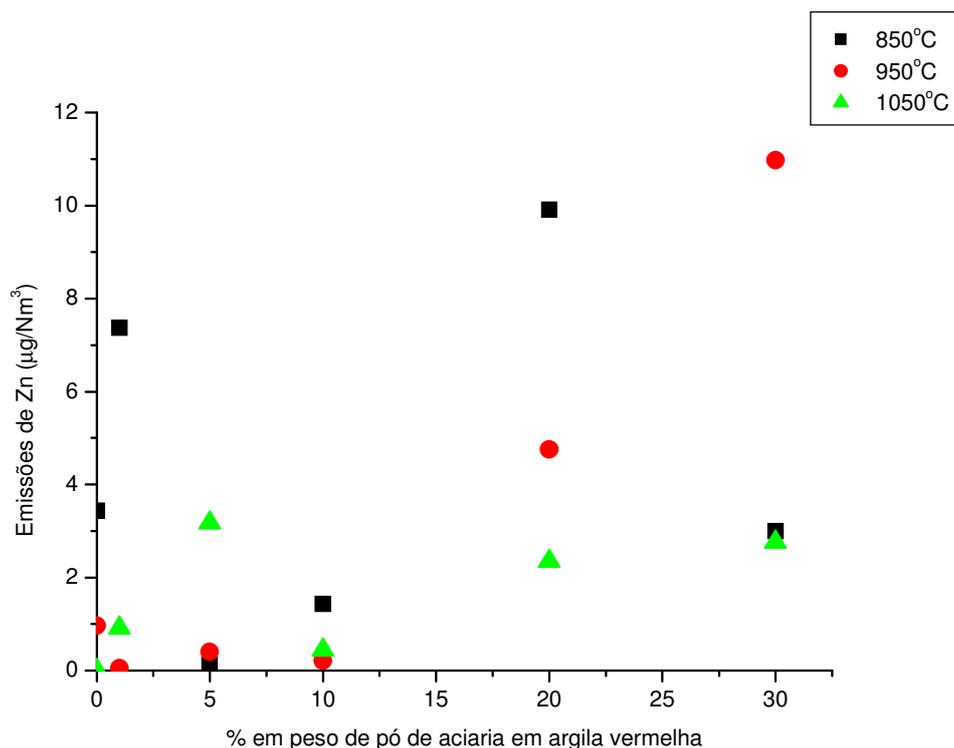
A Figura 6.24 apresenta o ensaio de avaliação de emissões atmosféricas para os corpos cerâmicos queimados em 850°C, 950°C e 1050°C, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 150°C/h, em patamar de 2 horas.



**Figura 6.24: Concentração de Zn na água de lavagem em função da formulação cerâmica, em taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de 2 horas.**

Observou-se, através da Figura 6.24, que quanto maior a temperatura de queima, nas condições aplicadas no ensaio, maior a emissão de zinco, exceto para a formulação AP30.

A Figura 6.25 apresenta o ensaio de avaliação de emissões atmosféricas realizados nas mesmas condições anteriores, porém, com taxa de aquecimento de 300°C/h.



**Figura 6.25: Concentração de Zn na água de lavagem em função da formulação cerâmica, em taxa de aquecimento de 300 °C/h e patamar de 2 horas.**

Comparando-se a Figura 6.24 e a Figura 6.25, em relação à taxa de aquecimento, observou-se que quanto maior este parâmetro, maior a emissão de Zn nas águas de lavagem dos gases. Logo, de acordo com os dados obtidos, observa-se que a taxa de aquecimento tem efeito na geração de emissões atmosféricas de zinco no aparato em estudo.

Os valores dos teores de Zn encontrados nas análises para avaliação das emissões atmosféricas de zinco, correspondem a uma média de emissões ao longo do tempo do ensaio, levando em conta a queima desde a temperatura ambiente até a temperatura máxima, como também o tempo de patamar. No geral, não foi verificado um aumento significativo nas concentrações de zinco nos ensaios pela adição de pó de aciaria às massas cerâmicas de argila vermelha.

O CONAMA, por meio de resoluções, vem fornecendo subsídios para o controle das emissões atmosféricas, como a Resolução n. 316 [112], que visa o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes lançados na atmosfera por unidades de tratamento térmico. Uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho e os limites definidos pelo CONAMA não seria válida, mas pode fornecer um parâmetro de avaliação. Desta forma, antes de definir a periculosidade concernente à queima das formulações com pó de aciaria, os dados aqui obtidos fornecem informações apenas qualitativas sobre as emissões atmosféricas geradas durante a queima de tais formulações cerâmicas.

Quanto aos ensaios realizados neste trabalho, o maior valor encontrado de emissões atmosféricas de Zn geradas durante a queima de formulações cerâmicas desta série foi de 10,98 µg/Nm<sup>3</sup>. Pela análise da Tabela 4.6 (vide página 36), observa-se que Zn está citado

junto a um conjunto extenso de outros elementos, onde o limite máximo de emissão para tal conjunto é de 7,0 mg/Nm<sup>3</sup>. Comparando-se os dois valores, conclui-se que as emissões de zinco geradas nos ensaios realizados são muito menores que o valor apresentado pela Resolução n. 264, do CONAMA (Tabela 4.6).

Desta forma, não haveria nenhuma restrição para a utilização deste resíduo como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos, já que o mesmo não é responsável pela geração de altas concentrações de emissões gasosas de Zn decorrentes do processo de queima destes produtos. Mas, levando em conta os ensaios de lixiviação e solubilização, cabe lembrar que as formulações de pó de aciaria em argila, AP1 e AP30, foram enquadradas como resíduos não inertes – classe II A.

Diante destes resultados, foi realizado um estudo de mapeamento por imagem, com o objetivo de identificar os principais elementos presentes nos corpos cerâmicos após a queima em forno mufla. Os corpos cerâmicos queimados a 850°C, 950°C e 1050°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h, em patamar de 2 horas, foram utilizados como amostra. Os elementos escolhidos para análise foram ferro, zinco e oxigênio. O resultado do mapeamento destes elementos, apenas para o corpo cerâmico contendo 30% em peso de pó de aciaria em argila vermelha, está apresentado na Figura 6.26. As análises químicas semi-quantitativas e pontuais por EDS desta mesma amostra, nas três temperaturas, estão apresentadas na Figura 6.27.

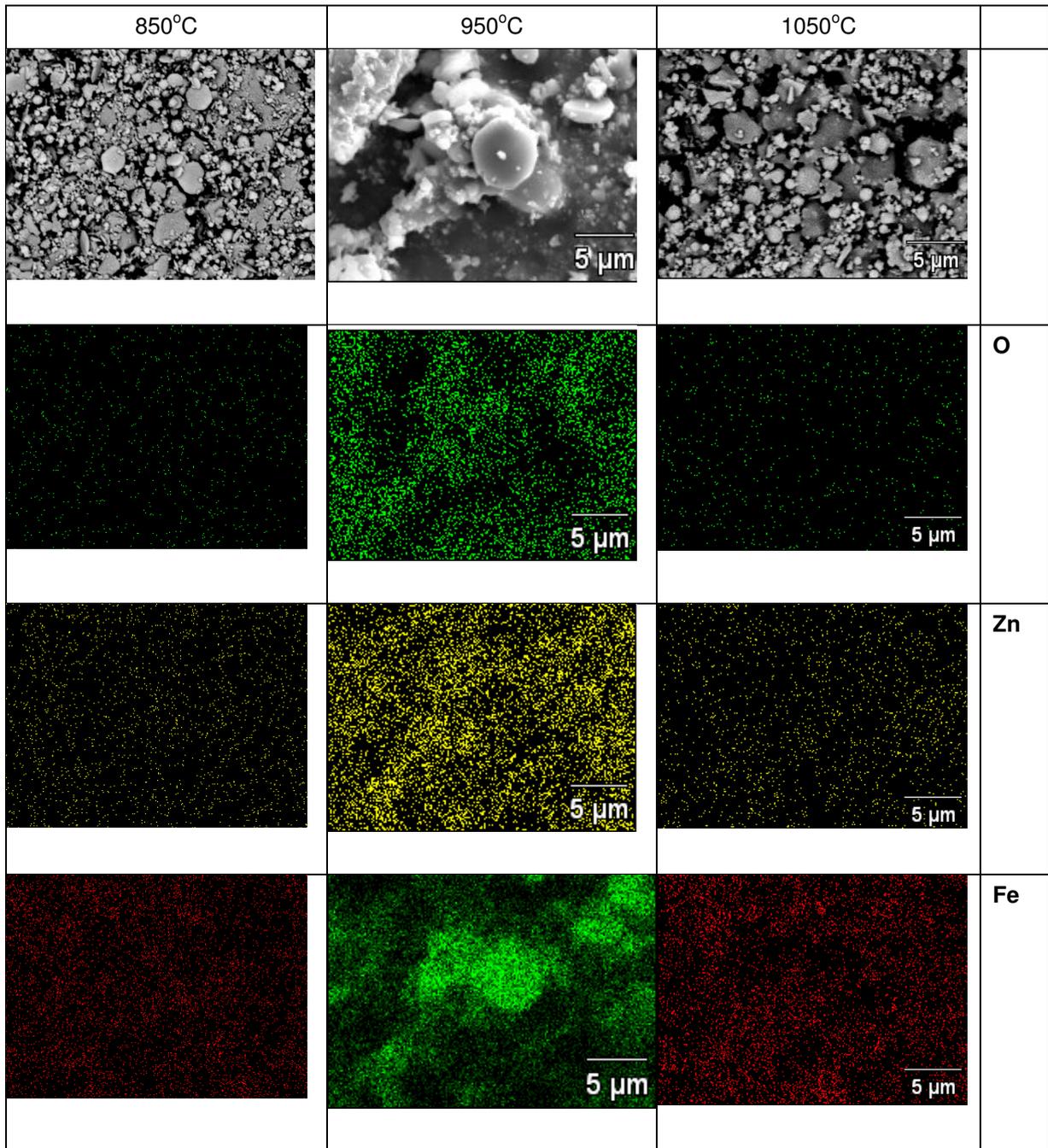


Figura 6.26: Mapeamento por imagem da amostra AP30, queimada a 850 °C, 950 °C e 1050 °C. Elementos de interesse: oxigênio, zinco e ferro.

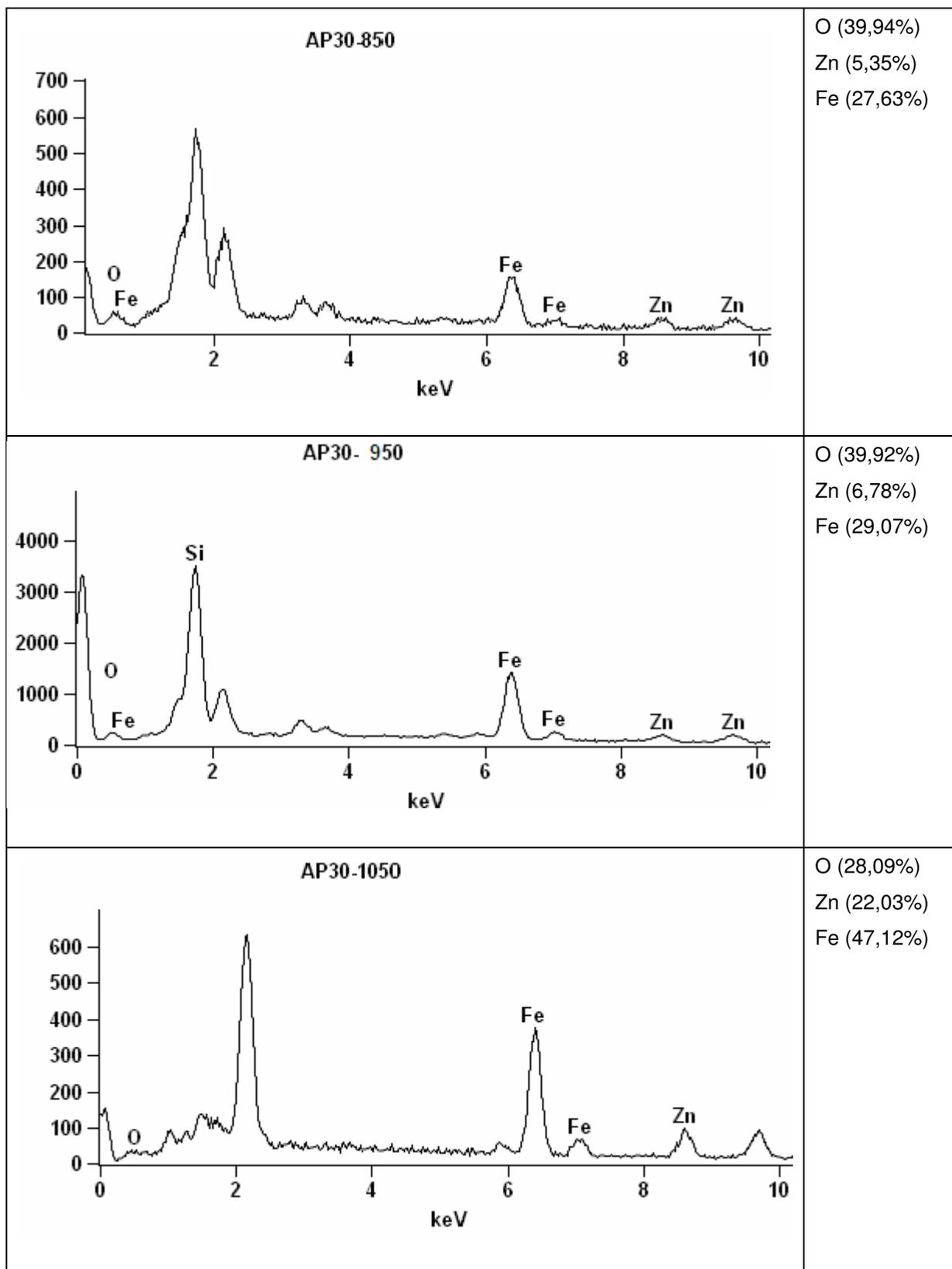


Figura 6.27: Análise química por EDS da amostra AP30 queimada, respectivamente, a 850°C, 950°C e 1050°C. Elementos identificados: oxigênio, zinco e ferro.

Observa-se, pela Figura 6.26, e pelas análises semi-quantitativas por EDS, Figura 6.27, que zinco, ferro e oxigênio estão presentes nas três temperaturas estudadas. À medida que aumenta a temperatura, observa-se pela média das análises pontuais por EDS que a quantidade de zinco e ferro vai aumentando. Pelo mapeamento de Zn, Fe e O pode-se observar que estes elementos existem conjuntamente nas regiões observadas, nas três temperaturas em estudo.

Conforme será visto mais adiante, na Figura 6.29, para a amostra de pó de aciaria puro queimada entre 700°C e 1100°C, em atmosfera oxidante, os difratogramas a 900°C identificaram somente o grupo de espinélios e hematita, e entre 1000°C e 1100°C, espinélios somente. Confrontando os dados obtidos nestas condições e os resultados do mapeamento por imagem da amostra AP30, observa-se que, provavelmente, zinco pode estar sob a forma de franklinita. Zincita pode ainda estar presente, pois sua evaporação inicia somente ao redor de 1800°C; porém, pode ter formado uma solução sólida com a hematita, gerando uma quantidade maior de franklinita. A zincita também pode ter formado uma reação com o quartzo, originando a wilemita ( $ZnSiO_4$ ), porém este composto não foi identificado na DRX, talvez devido à sua baixa concentração e também devido ao limite de detecção da técnica de análise.

Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas foram realizadas para todas as formulações cerâmicas, e estão constantes nos Anexos. Em relação às curvas TG, as perdas de massa total são da ordem de 35%-45%, com exceção da amostra AP30, que apresentou um valor de 15%. Todas as curvas DTA apresentaram picos exotérmicos e endotérmicos semelhantes, nas temperaturas de 100°C, 200°C, 550°C, 700°C e 950°C. Este último pico pode ser devido às espécies SiF, que aparecem acima de 950°C na queima de argilas, indicando a presença de HF [11]; ou então devido à possível volatilização de zinco, que inicia em 907°C.

## **6.7 AVALIAÇÃO DA DESTILAÇÃO DE ZINCO COM CARGA EM PÓ, EM FORNO ELÉTRICO TUBULAR**

Para subsidiar o entendimento dos fenômenos ocorrentes durante a queima dos corpos cerâmicos cujas formulações continham pó de aciaria, foram realizados ensaios de destilação deste resíduo em forno elétrico tubular.

Os ensaios para destilação de elementos voláteis foram iniciados após a etapa de caracterização das matérias-primas e demais formulações, seguidas dos ensaios para avaliar as emissões atmosféricas de zinco geradas na queima de tais amostras.

Foram estudadas duas distintas rotas: destilação em atmosfera oxidante (oxigênio) e destilação em atmosfera inerte (nitrogênio). Todos os ensaios foram realizados no equipamento apresentado na Figura 5.4 (página 51).

Os dados aqui obtidos foram comparados aos dados referentes aos ensaios para avaliação das emissões atmosféricas de zinco geradas durante a queima das amostras de pó de aciaria e de formulações deste resíduo em argila vermelha, com carga compactada, em forno mufla.

## 6.7.1 Pó de aciaria puro

### 6.7.1.1 Material restante nos cadinhos

O pó de aciaria puro foi colocado em cadinho de alumina e processado em forno elétrico tubular. A caracterização do material que restou nos cadinhos foi realizada através de análise química por absorção atômica, com a finalidade de se conhecer qual a quantidade de zinco que volatilizou.

A microscopia eletrônica de varredura e a análise de micro-regiões por EDS foram utilizadas para análise morfológica e semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras que restaram nos cadinhos.

A fim de determinar qual a quantidade de Zn evaporado durante o processo (ver Equação 5.7) foram realizadas análises químicas das amostras de pó de aciaria que permaneceram nos cadinhos após os ensaios realizados, inicialmente, entre 700°C e 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e 4 horas, em atmosfera de oxigênio e nitrogênio. Estes resultados foram também comparados com as análises de Zn por MEV/EDS no material condensado e no material particulado retido nos filtros.

Os resultados das análises químicas de Zn contido no material que permaneceu no cadinho após a queima, para amostras de pó de aciaria puro, em atmosfera de oxigênio e nitrogênio, em patamar de 2 horas e 4 horas, para temperaturas entre 700°C e 1100°C, estão apresentados na Tabela 6.7.

Observa-se pela Tabela 6.7 que, com o aumento da temperatura, principalmente a partir de 900°C, ocorreu um efetivo aumento na porcentagem de evaporação de zinco em amostras de pó de aciaria queimadas em atmosfera inerte.

**Tabela 6.7 - Evaporação de Zn contido no material que permaneceu no cadinho após cada ensaio, para amostra de pó de aciaria.**

ENSAIO	Evaporação Zn (%)		Evaporação Zn (%)	
	2 horas, atm O <sub>2</sub>	2 horas, atm N <sub>2</sub>	4 horas, atm O <sub>2</sub>	4 horas, atm N <sub>2</sub>
700°C	1,0	4,3	7,9	2,4
800°C	7,9	8,2	5,2	7,1
900°C	9,1	12,5	3,2	11,5
1000°C	3,2	19,7	3,6	25,9
1100°C	4,6	28,1	6,1	34,6

Entre 700°C e 800°C a evaporação de Zn é mais baixa, e isso já era esperado, pois a volatilização de zinco se dá a partir de 907°C. Em patamar de 4 horas, tanto em atmosfera de oxigênio ou de nitrogênio, a evaporação de zinco tende a ser um pouco maior devido, provavelmente, à cinética de volatilização e a posterior condensação de zinco como pó no reator de cobre utilizado no ensaio.

Verificou-se que em nenhuma das condições aplicadas nos ensaios, houve total evaporação de zinco. Mas ocorreu uma significativa diminuição da concentração de Zn em relação ao teor inicial da amostra, principalmente a partir de 900°C. Os resultados apresentados na Tabela 6.7 não apresentam uma tendência, devido, provavelmente, ao fato de que os valores estão calculados sobre uma concentração média de Zn na amostra de pó

de aciaria testada nos ensaios, e não sobre a real concentração de zinco da amostra avaliada.

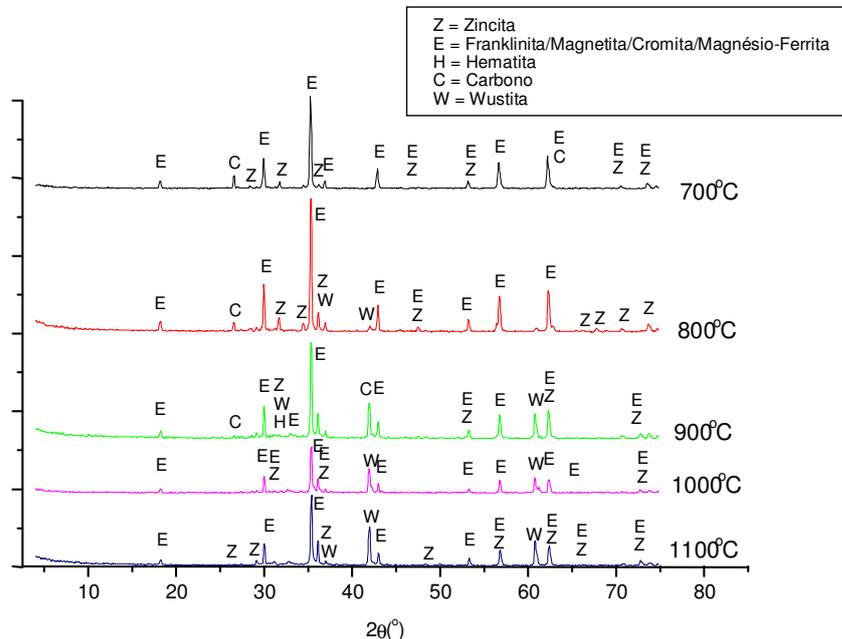
Após estas análises para avaliar a quantidade de zinco que permaneceu no cadinho, as mesmas amostras foram analisadas em relação à presença de fases e/ou compostos após a queima em forno tubular.

A Figura 6.28 apresenta os resultados da análise mineralógica para ensaios com pó de aciaria sob atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 150°C/h, em diferentes temperaturas. Este estudo levou em conta apenas os ensaios realizados em patamar de 2 horas, visto que os resultados obtidos em relação aos dois patamares não apresentaram diferença significativa nos valores.

Os principais minerais identificados na análise em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas entre 700°C e 1100°C, foram o grupo de espinélios (franklinita, magnetita, cromita e/ou magnésio-ferrita), com picos sobrepostos, e zincita. Em menores proporções, a análise apresentou picos de hematita, carbono e wustita.

Comparando a Figura 6.28 com a Figura 6.2 (vide página 55), observa-se que os picos de quartzo e pirolusita não foram identificados na análise após a queima do resíduo, em todas as temperaturas estudadas. Isto se deve, provavelmente, à formação de outros compostos, possivelmente em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

Sabe-se também que MnO é miscível com óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ), formando facilmente soluções sólidas, tais como  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Estes óxidos podem ser atomizados e originar partículas de espinélios.



**Figura 6.28: Difratograma do material que permaneceu no cadinho após ensaios sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , em função da temperatura de processo.**

Com o aumento da temperatura aparecem mais picos de wustita, os quais não foram identificados na Figura 6.2. Isto ocorreu, provavelmente, devido à atmosfera inerte, onde a

magnetita se transforma em hematita e wustita.

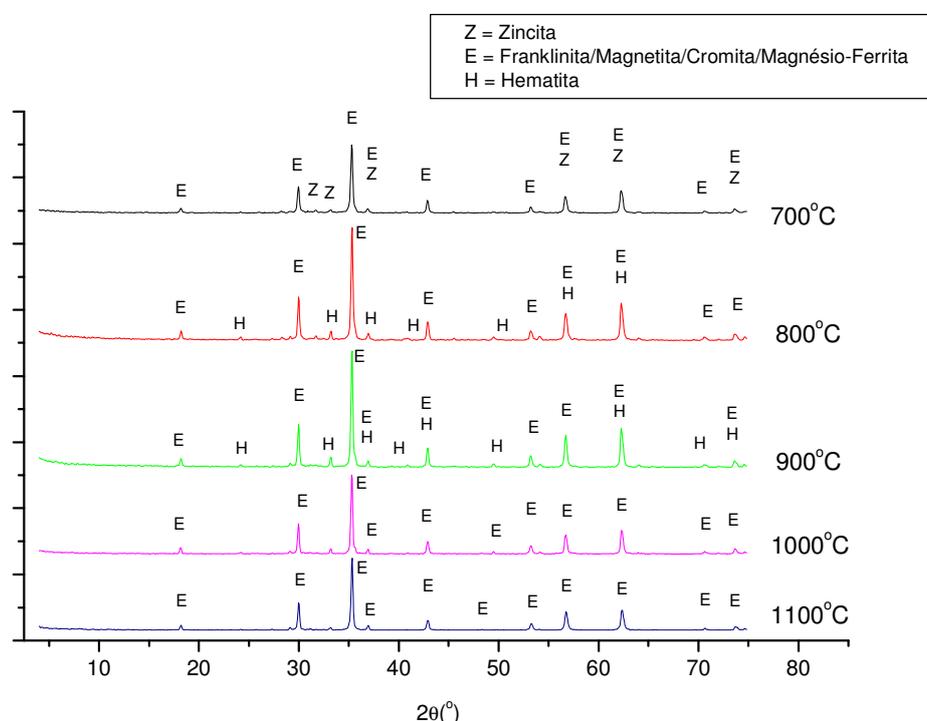
Picos de espinélios permanecem em todas as temperaturas, porém com intensidades diferentes e menores que na análise do resíduo antes da queima (vide Figura 6.2, página 55). Em temperaturas altas, quando em contato tanto com hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a zincita pode formar soluções sólidas com estes óxidos.

Os picos de zincita diminuem nos difratogramas realizados, principalmente entre  $900^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , o que justifica os dados de volatilização de pó de aciaria apresentados na Tabela 6.7. Segundo esta tabela, quanto mais alta a temperatura, em atmosfera de nitrogênio e em patamar de 2 horas e 4 horas, maior a volatilização de zinco contido no pó de aciaria.

Nas mesmas condições do ensaio anterior, porém em atmosfera de oxigênio, como ilustra a Figura 6.29, os principais compostos identificados foram o grupo de espinélios (franklinita, magnetita, cromita e/ou magnésio-ferrita) e, em menor proporção, zincita e hematita.

Como observado na Figura 6.28, os picos de quartzo e pirolusita também não foram identificados após a queima do resíduo, em todas as temperaturas estudadas, quando comparados com a difração de raios-X do resíduo antes da queima (ver Figura 6.2). Isto ocorreu, provavelmente, pela formação de outros compostos, não detectados na análise, em concentrações menores que o limite de detecção da técnica de difração de raios-X.

Em ensaios realizados com o resíduo sob estas condições, a hematita é encontrada nos difratogramas apresentados na Figura 6.29 somente nas temperaturas de  $800^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ .



**Figura 6.29: Difratograma do material que permaneceu no cadinho após ensaios sob atmosfera de  $\text{O}_2$ , em função da temperatura de processo.**

À medida que a temperatura aumenta, a partir de 800°C, os picos de zincita não são mais identificados na análise, porém ainda permanecem os picos de espinélios, o que justificaria a baixa volatilização de zinco em atmosfera oxidante, apresentada na Tabela 6.7. Nos ensaios realizados sob atmosfera inerte, diferentemente dos resultados apresentados aqui, os picos de zincita permanecem em todas as temperaturas estudadas. Provavelmente, sob atmosfera oxidante, o óxido de zinco quando em contato com a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou com a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pode ter formado uma solução sólida com estes óxidos, gerando mais espinélios de franklinita.

Nas temperaturas de 1000°C e 1100°C, os difratogramas apresentam apenas o grupo de espinélios. Porém, é possível concluir que ainda resta franklinita nas amostras, pois as análises químicas de zinco residual, após a queima em forno tubular, apresentadas na Tabela 6.7, indicam que a porcentagem de volatilização de Zn foi muito baixa.

Resultados de difração de raios-X realizados por MIKHAIL *et al.* [11] com pó de aciaria gerado na produção de aço carbono, após aquecimento a 1000°C, em atmosfera oxidante, indicaram que os principais componentes da amostra eram ZnO,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , CaO e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Porém, neste trabalho, sob as mesmas condições, somente o grupo contendo espinélios foi identificado por DRX nas temperaturas entre 1000°C e 1100°C.

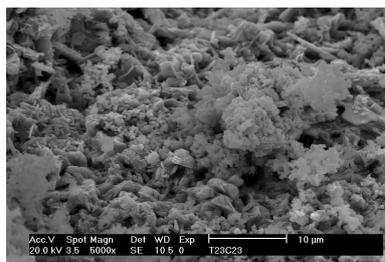
### 6.7.1.2 Material condensado

As imagens dos condensados obtidas em MEV apresentam os resultados dos ensaios realizados em forno elétrico tubular, utilizando-se, primeiramente, pó de aciaria como amostra.

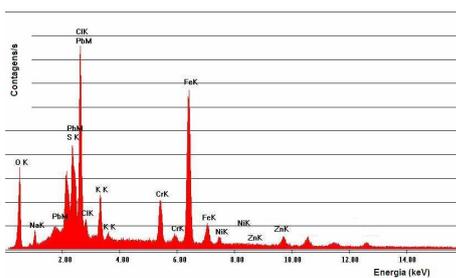
A quantidade de material condensado (massa menor que 1 g) recolhida nos ensaios não foi suficiente para análise por difração de raios-X. Desta forma, sua caracterização foi realizada por análises de micro-regiões por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Em alguns ensaios, devido à baixa obtenção de material condensado (menor que 0,1 g), este foi recolhido com auxílio do papel de filtro em microfibra de vidro, o mesmo tipo de filtro utilizado para retenção de possíveis materiais particulados, na saída do forno elétrico tubular. As regiões do papel que continham uma maior concentração de amostra foram recortadas e coladas em um suporte, que foi recoberto com ouro, seguindo para análise por MEV e EDS.

A Figura 6.30 apresenta os ensaios de destilação realizados com o resíduo nas temperaturas de 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150 K/h, patamar de 2 horas, em atmosfera de oxigênio, através das imagens dos condensados por MEV e análises pontuais e semi-quantitativas por EDS. Destaca-se, ainda, nesta figura, os principais elementos identificados por EDS.

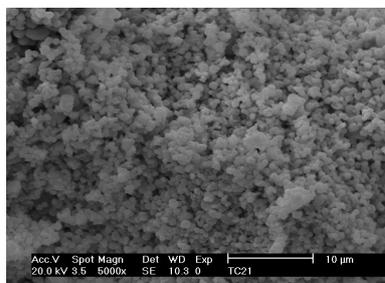
Nesta série de ensaios, zinco aparece nos condensados de quase todas as temperaturas trabalhadas. O material condensado recolhido no ensaio a 700°C não apresentou zinco em sua composição, bem como o ensaio a 900°C. Uma maior concentração de zinco no material condensado foi apresentada no ensaio de destilação realizado em 1100°C. Porém, pela comparação entre os condensados obtidos e os compostos presentes no resíduo após a queima (vide Figura 6.29), observa-se que a zincita foi identificada apenas em 700°C e a franklinita está presente em todas as temperaturas estudadas. Logo, é provável que o zinco identificado nos condensados seja proveniente da volatilização de Zn contido na franklinita.



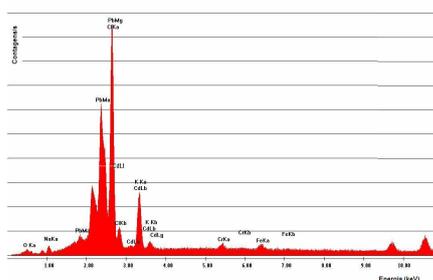
800 °C



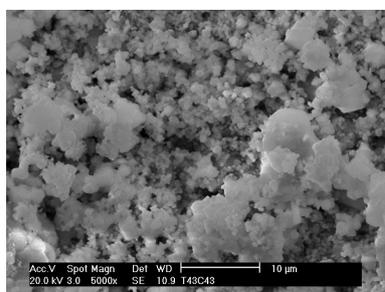
Na (1,54%)  
Cl (13,92%)  
K (3,79%)  
Cr (6,5%)  
Fe (33,81%)  
Zn (0,2%)



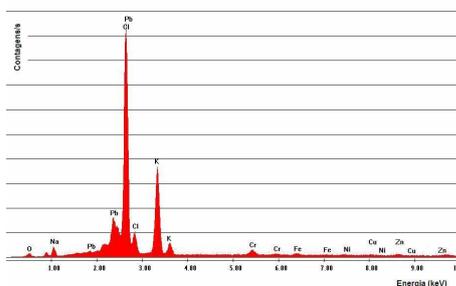
900 °C



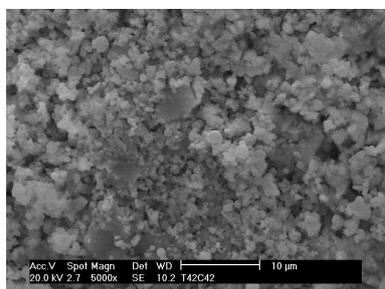
Na (0,69%)  
Cl (26,05%)  
K (8,16%)  
Cr (1,15%)  
Fe (1,59%)



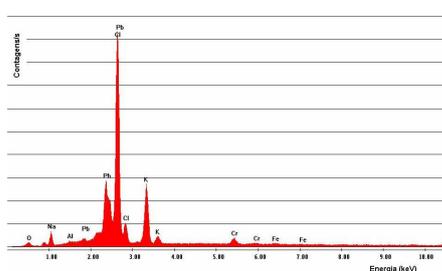
1000 °C



Na (1,71%)  
Cl (39,75%)  
K (21,82%)  
Cr (1,91%)  
Zn (1,29%)



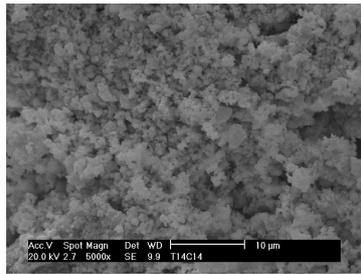
1100 °C



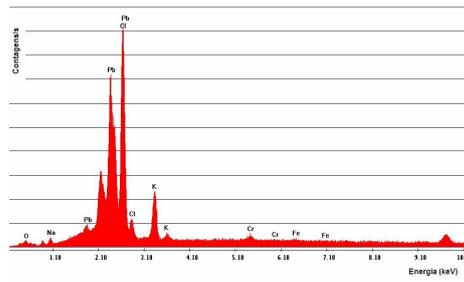
Na (3,17%)  
Cl (44,87%)  
K (17,74%)  
Cr (3,12%)  
Mn (12,17%)  
Fe (0,62%)  
Zn (27%)

**Figura 6.30: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.**

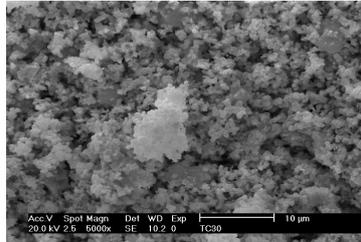
A Figura 6.31 apresenta os condensados obtidos nos ensaios efetuados nas mesmas condições apresentadas pela Figura 6.30, porém, em patamar de 4 horas.



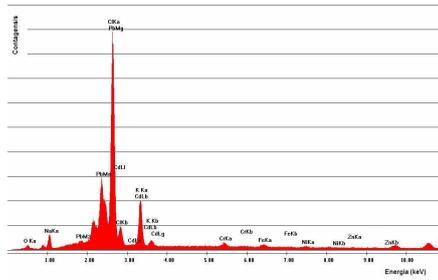
800°C



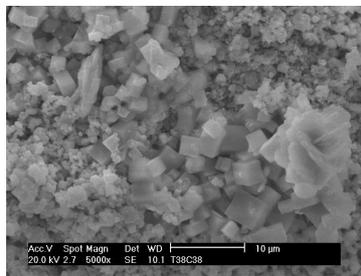
Na (0,79%)  
Cl (33,26%)  
K (10,02%)  
Cr (1,65%)  
Fe (0,91%)



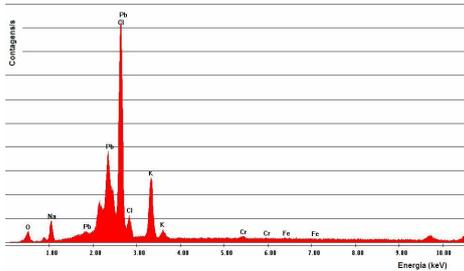
900°C



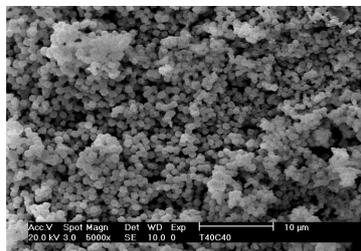
Na (2,66%)  
Cl (37,69%)  
K (11,28%)  
Cr (1,6%)  
Fe (1,44%)  
**Zn (0,56%)**



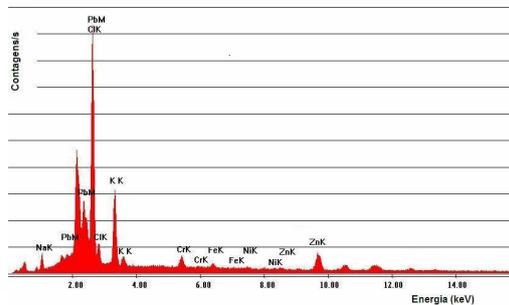
1000°C



Na (4,22%)  
Cl (40,91%)  
K (16,03%)  
Cr (0,93%)  
Fe (0,67%)



1100°C



Na (2,87%)  
Cl (36,53%)  
K (16,3%)  
Cr (4,23%)  
Fe (2,62%)  
**Zn (0,76%)**

**Figura 6.31: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.**

De acordo com a Figura 6.31, observa-se que Zn nos condensados é encontrado apenas nos ensaios de destilação realizados nas temperaturas de 900°C e 1100°C.

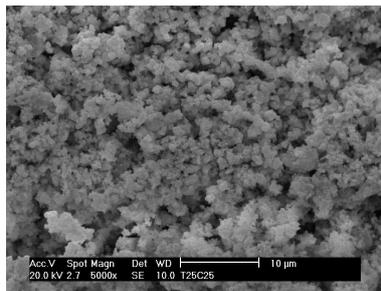
Para efeitos de comparação, a série de ensaios a seguir tem como parâmetros constantes a taxa de aquecimento em 150°C/h e patamar de queima de 2 horas e 4 horas, porém, em atmosfera de nitrogênio, para amostras de pó de aciaria puro.

A Figura 6.32 apresenta os condensados desta série, realizados entre 800°C e 1100°C.

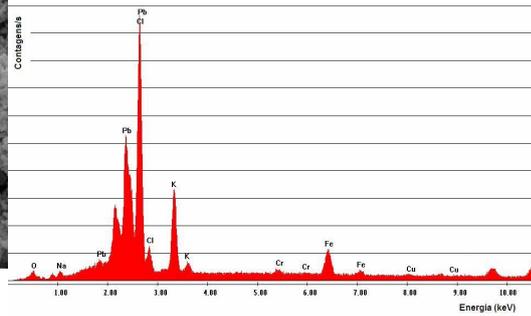
Zinco, de acordo com as análises semi-pontuais por EDS, é apresentado apenas nos condensados dos ensaios a 1000°C e 1100°C, com maior teor nesta última temperatura.

Comparando-se a Figura 6.32 com a Figura 6.30 pode-se observar pelos resultados que o material condensado apresenta menores teores de zinco em atmosfera inerte. Pela comparação dos condensados desta série com os resultados de evaporação de zinco apresentados pela Tabela 6.7 (vide página 77), observa-se que apenas uma parte de zinco foi recolhida como pó nos condensados entre as temperaturas de 1000°C e 1100°C, temperaturas estas onde ocorre maior evaporação de zinco.

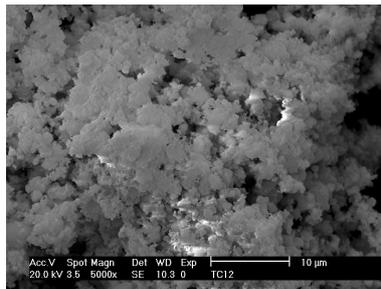
As análises mineralógicas do resíduo após a queima em forno tubular mostraram que os compostos contendo zinco (franklinita e zincita) foram identificados em todas as temperaturas estudadas.



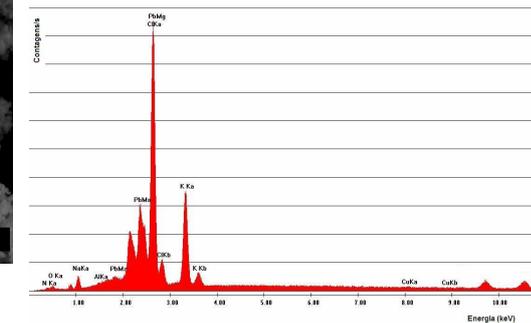
800°C



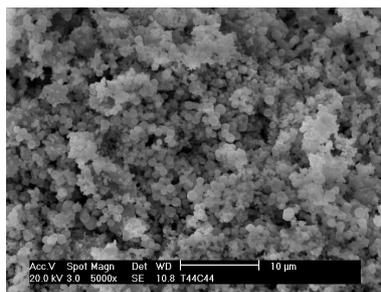
Na (0,67%)  
Cl (25,81%)  
K (10,4%)  
Cr (0,98%)  
Fe (6,81%)  
Cu (0,89%)



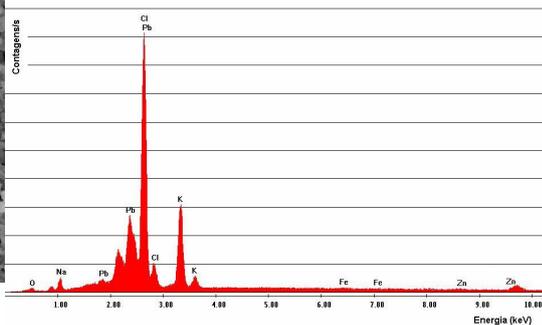
900°C



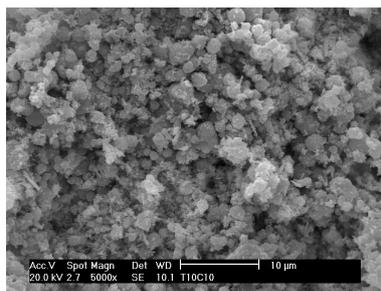
Na (1,78%)  
Al (0,53%)  
Cl (35,72%)  
K (17,33%)  
Cu (0,72%)



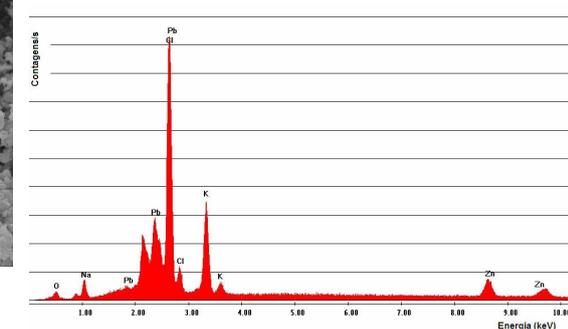
1000°C



Na (1,9%)  
Cl (38,73%)  
K (17,84%)  
Zn (1,2%)



1100°C



Na (4,31%)  
Cl (39,57%)  
K (20,75%)  
Zn (16,14%)

**Figura 6.32: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS.**

A Figura 6.33 apresenta os ensaios realizados entre 800°C e 1100°C, dos condensados obtidos nas destilações realizadas nas mesmas condições apresentadas pela

Figura 6.32, porém, em patamar de queima de 4 horas.

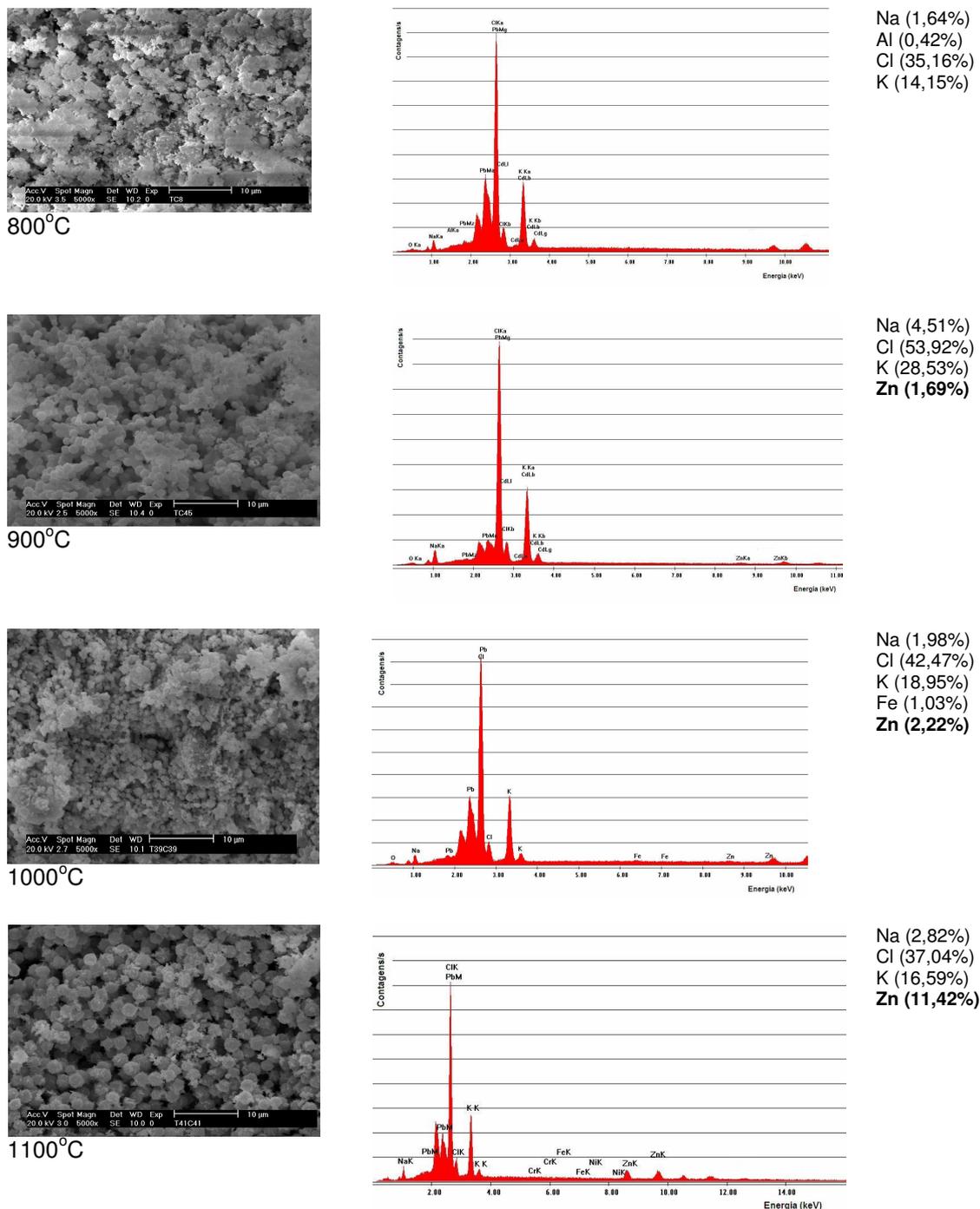


Figura 6.33: Análise dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar 4 horas e atmosfera nitrogênio, por MEV/EDS.

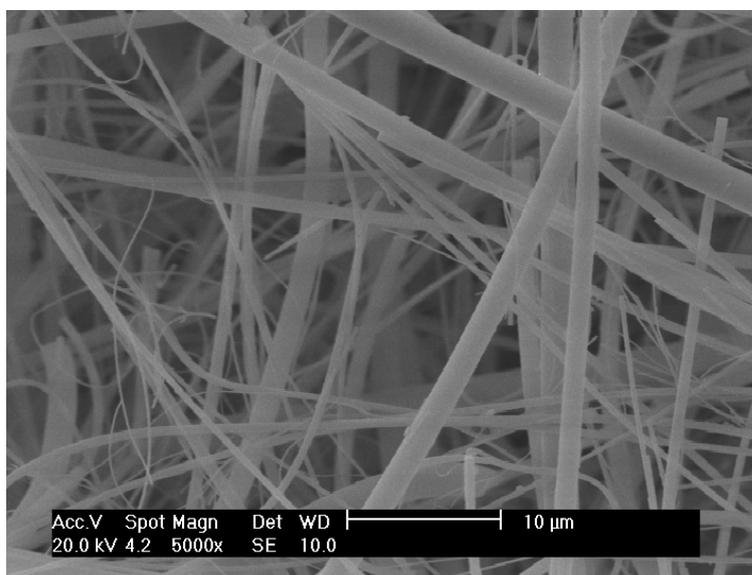
Através da Figura 6.33 observa-se que zinco foi encontrado no material condensado nas destilações entre 900°C e 1100°C. À medida que aumenta a temperatura, o teor de zinco nos EDS aumenta consideravelmente, fato este justificado por sua volatilização, que inicia na temperatura de 907°C.

Pela comparação entre a Figura 6.31 e a Figura 6.33 observa-se que a troca da atmosfera de O<sub>2</sub> para N<sub>2</sub> aumentou a presença de Zn nos condensados desta série, através das análises de microrregiões via ED, ou seja, um efeito contrário ao do patamar de 2 horas.

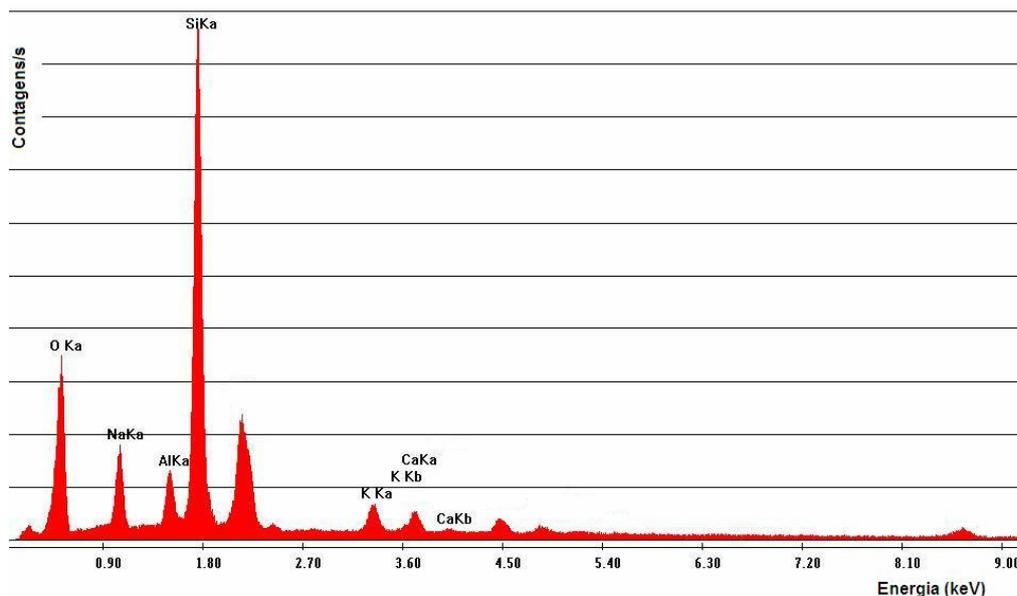
### 6.7.1.3 Material retido nos filtros

As imagens dos filtros obtidas em MEV e analisadas por EDS apresentam os resultados de vários ensaios realizados em forno elétrico tubular, utilizando-se pó de aciaria como amostra.

Como citado anteriormente, o filtro utilizado para retenção de possíveis materiais particulados foi o filtro AP40, em microfibras de vidro. Este filtro também foi analisado por MEV, obtendo-se os seguintes resultados, apresentados na Figura 6.34.



**Figura 6.34:** Imagem da morfologia do papel de filtro utilizado nos ensaios em forno tubular, obtida em MEV.



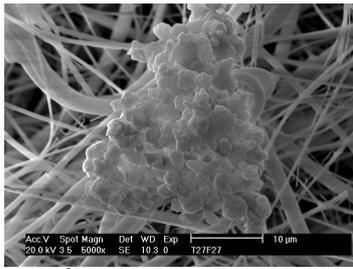
**Figura 6.35: Espectro de EDS do papel de filtro utilizado para reter possíveis materiais particulados.**

Pela análise de microrregiões por EDS, de acordo com a Figura 6.35, observa-se que o filtro apresenta os seguintes elementos em sua composição: Si (38,86%) e O (29,25%), em maior proporção, além de Na (8,44%), Al (4,67%), K (3,08%), Ca (2,49%), justificando sua especificação. Cabe salientar que os filtros não foram previamente pesados.

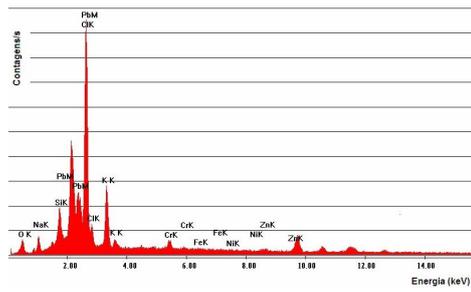
A Figura 6.36 apresenta o ensaio realizado na temperatura de 700°C a 1100°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de temperatura máxima de queima de 2 horas, em atmosfera de oxigênio, tendo pó de aciaria como amostra.

Pela Figura 6.36 tem-se que o zinco recolhido nos filtros foi identificado por análises de microrregiões por EDS em quase todas as temperaturas, com exceção de 800°C. Os resultados das análises semi-quantitativas, a exceção do ensaio a 900°C, são muito parecidos (em torno de 3%).

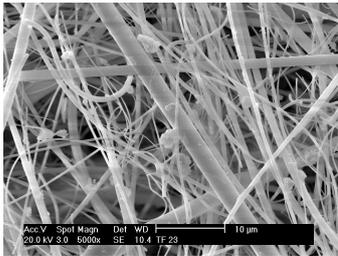
Observa-se, pelas imagens em MEV, que a quantidade de material particulado nos filtros aumenta com a temperatura.



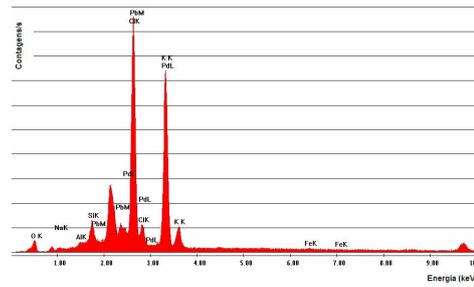
700°C



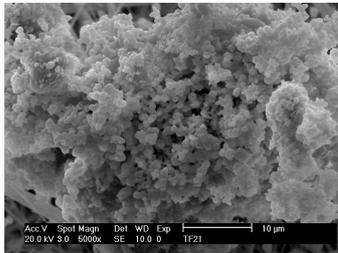
Na (2,53%)  
Si (4,47%)  
Cl (38,34%)  
K (12,44%)  
Cr (3,09%)  
Fe (0,78%)  
Ni (0,82%)  
**Zn (2,6%)**



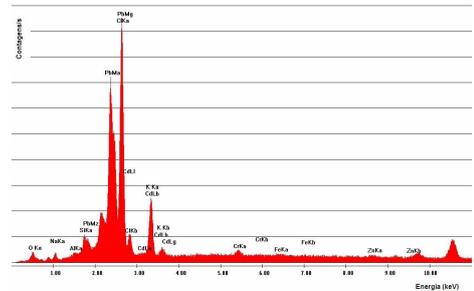
800°C



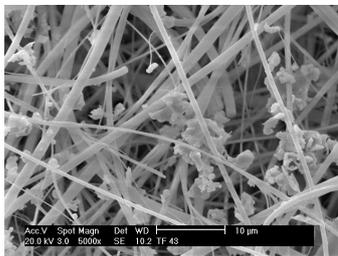
Na (0,81%)  
Al (1,15%)  
Si (3,72%)  
Cl (36,27%)  
K (42,46%)  
Fe (0,67%)



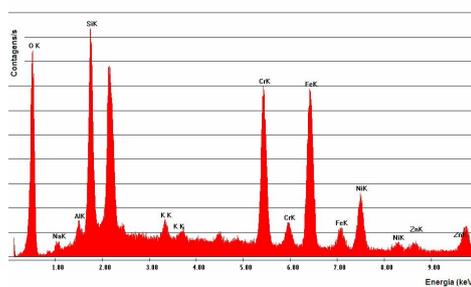
900°C



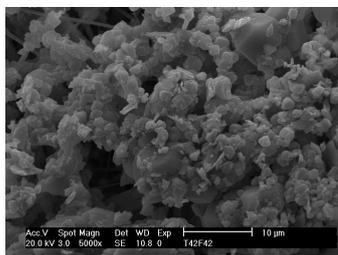
Na (0,68%)  
Si (1,43%)  
Cl (22,09%)  
K (6,53%)  
Cr (1,03%)  
Fe (0,62%)  
**Zn (0,62%)**



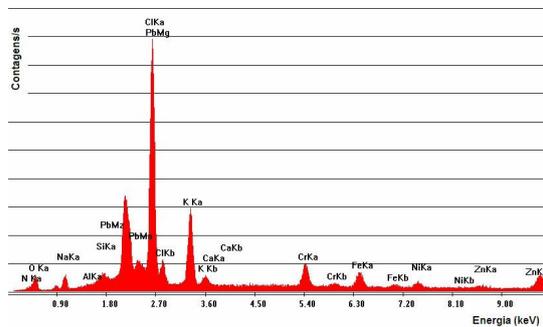
1000°C



Na (0,94%)  
Al (2,05%)  
Si (17,5%)  
K (1,2%)  
Cr (21,25%)  
Fe (33,47%)  
Ni (16,81%)  
**Zn (4,03%)**



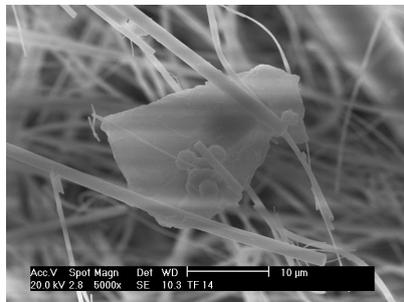
1100°C



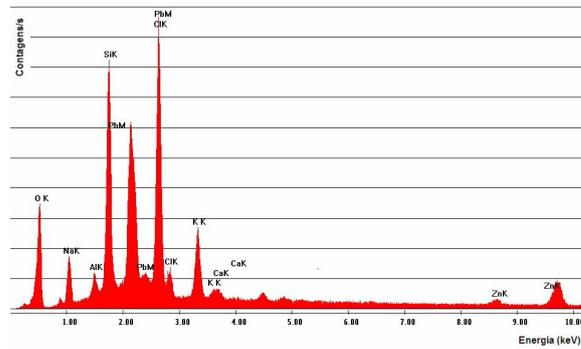
Na (3,29%)  
Al (0,63%)  
Cl (36,84%)  
K (16,17%)  
Cr (8,72%)  
Fe (8,18%)  
Ni (4,25%)  
**Zn (3,41%)**

Figura 6.36: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 700°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.

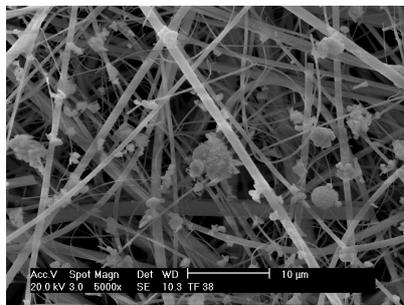
A Figura 6.37 apresenta os ensaios realizados entre 800°C e 1100°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h, em atmosfera de oxigênio, porém, em patamar de queima de 4 horas. Observa-se pela mesma figura que zinco também foi identificado em quase todos os ensaios, menos nas temperaturas de 700°C e 900°C. Os valores encontrados por análises de microrregiões por EDS, nesta série, tendem a ser um pouco maiores que os ensaios realizados em patamar de 2 horas (vide Figura 6.36). Como nos ensaios da série anterior, observa-se a baixa coleta de particulados nos filtros.



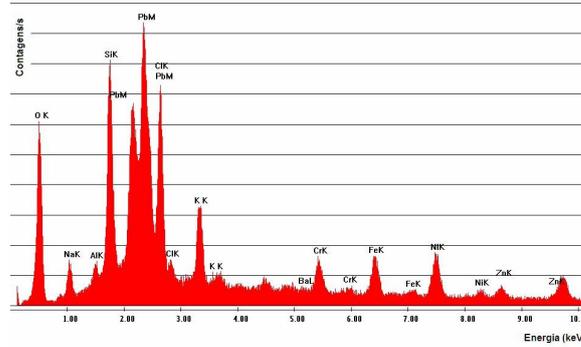
800°C



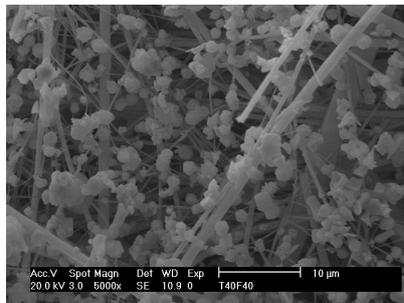
Na (6,1%)  
Al (2,96%)  
Si (21,76%)  
Cl (33,59%)  
K (11,59%)  
Ca (1,86%)  
**Zn (5,24%)**



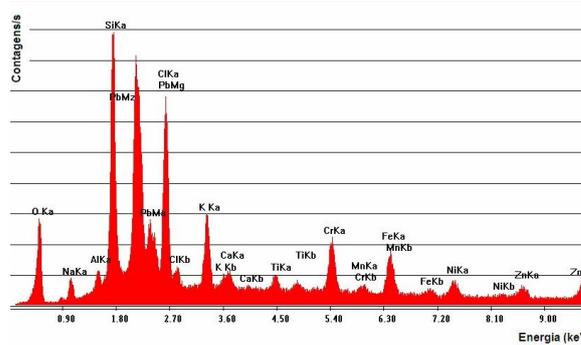
1000°C



Na (3%)  
Al (1,78%)  
Si (11,17%)  
Cl (12,65%)  
K (5,87%)  
Cr (3,47%)  
Fe (5,58%)  
Ni (8,7%)  
**Zn (3,71%)**



1100°C

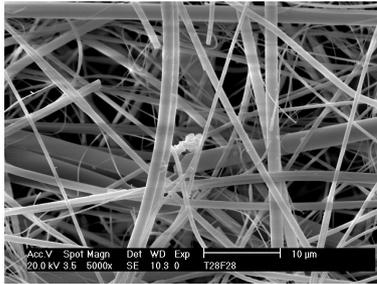


Na (3,89%)  
Al (2,98%)  
Cl (19,01%)  
K (9,23%)  
Ca (2,38%)  
Ti (2,18%)  
Cr (11,71%)  
Mn (0,75%)  
Fe (12,91%)  
Ni (7,78%)  
**Zn (7,65%)**

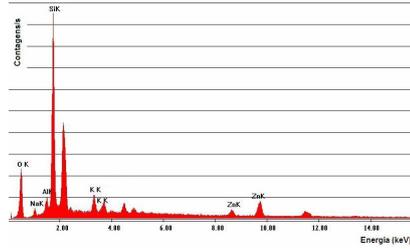
**Figura 6.37: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de oxigênio, por MEV/EDS.**

A Figura 6.38 apresenta o experimento realizado entre 700°C 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de queima de 4 horas, em atmosfera de oxigênio.

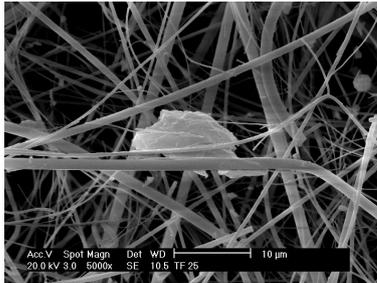
Através desta figura, pode-se observar a presença de material particulado contendo zinco, em quase todas as temperaturas trabalhadas. Nota-se também, que a partir de 900°C os filtros mostram-se impregnados com bastante material particulado.



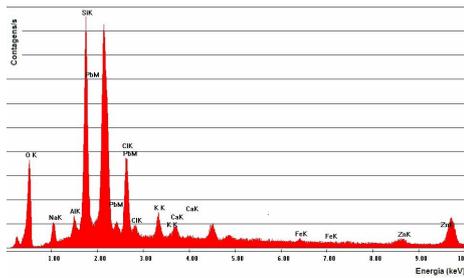
700°C



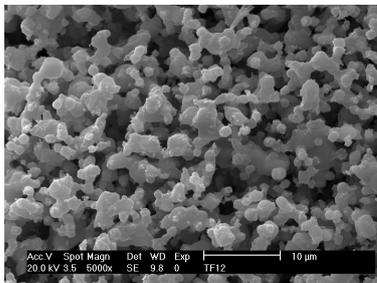
Na (2,02%)  
Al (3,9%)  
Si (41,14%)  
K (4,64%)  
**Zn (11,11%)**



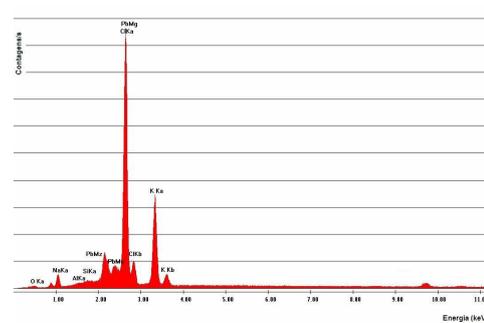
800°C



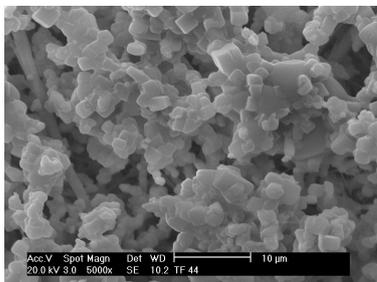
Na (4,89%)  
Al (4,34%)  
Si (31,47%)  
Cl (15,9%)  
K (5,98%)  
Ca (3,62%)  
Fe (1,61%)  
**Zn (7,15%)**



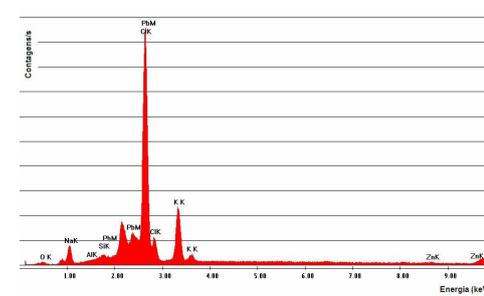
900°C



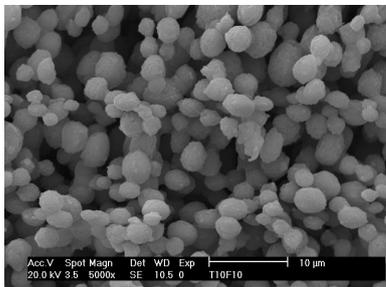
Na (3,08%)  
Si (0,89%)  
Cl (52,05%)  
K (29,57%)



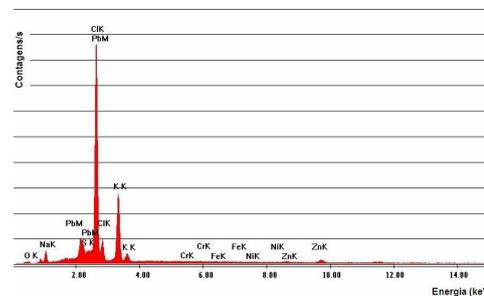
1000°C



Na (5,19%)  
Al (0,56%)  
Si (1,55%)  
Cl (54,7%)  
K (17,68%)  
**Zn (2,01%)**



1100°C



Na (3,6%)  
S (1,36%)  
Cl (54,04%)  
K (28,63%)  
Cr (0,29%)  
Fe (0,52%)  
Ni (0,56%)  
**Zn (0,96%)**

Figura 6.38: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 700°C a 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas e atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS.

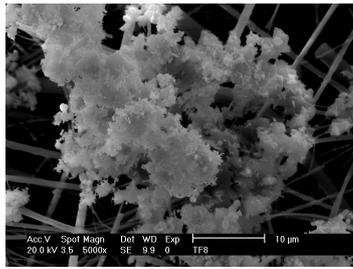
A Figura 6.39 apresenta os ensaios realizados entre 800°C e 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de queima de 4 horas, em atmosfera de nitrogênio.

Zinco, por esta figura, foi identificado em todos os ensaios desta série, com análises semi-pontuais com valores próximos de 3%, como nos ensaios da Figura 6.36.

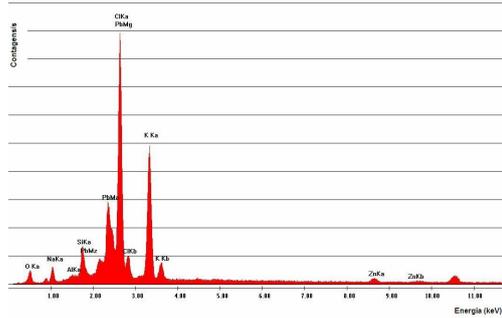
Os filtros mostram-se repletos de material particulado retido, com exceção da imagem por MEV no ensaio de destilação realizado na temperatura de 800°C.

Comparando a Figura 6.38 com a Figura 6.39, tem-se que em patamar de queima de 4 horas, os teores de zinco nos EDS dos filtros são menores que em patamar de 2 horas, para a mesma atmosfera inerte de queima, contrariando os resultados esperados.

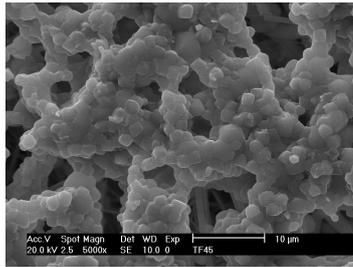
Porém, comparando-se a Figura 6.37 com a Figura 6.39, tem-se que os filtros dos ensaios realizados em atmosfera de nitrogênio apresentam EDS com teores menores em zinco, para o mesmo patamar de queima de 4 horas.



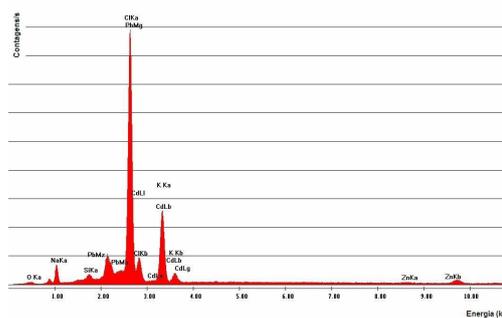
800°C



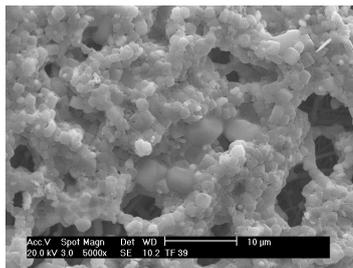
Na (2,18%)  
Al (0,71%)  
Si (2,92%)  
Cl (29,83%)  
K (21,56%)  
**Zn (3,11%)**



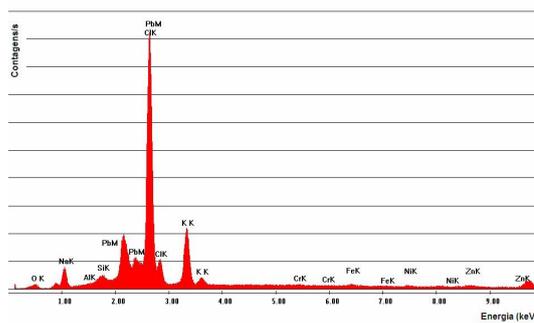
900°C



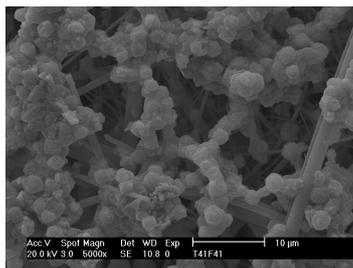
Na (4,96%)  
Si (1,53%)  
Cl (54,99%)  
K (25,32%)  
**Zn (2,03%)**



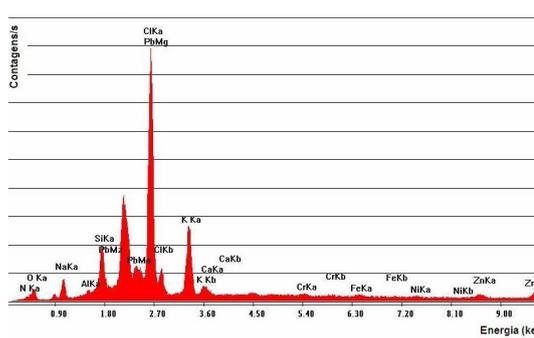
1000°C



Na (5,42%)  
Al (0,65%)  
Si (2,13%)  
Cl (53,18%)  
K (16,42%)  
Cr (0,64%)  
Fe (1,43%)  
Ni (0,93%)  
**Zn (2,89%)**



1100°C



Na (4,47%)  
Al (0,97%)  
Cl (43,07%)  
K (18,39%)  
Ca (0,97%)  
Cr (1,11%)  
Fe (1,42%)  
Ni (1,55%)  
**Zn (5,33%)**

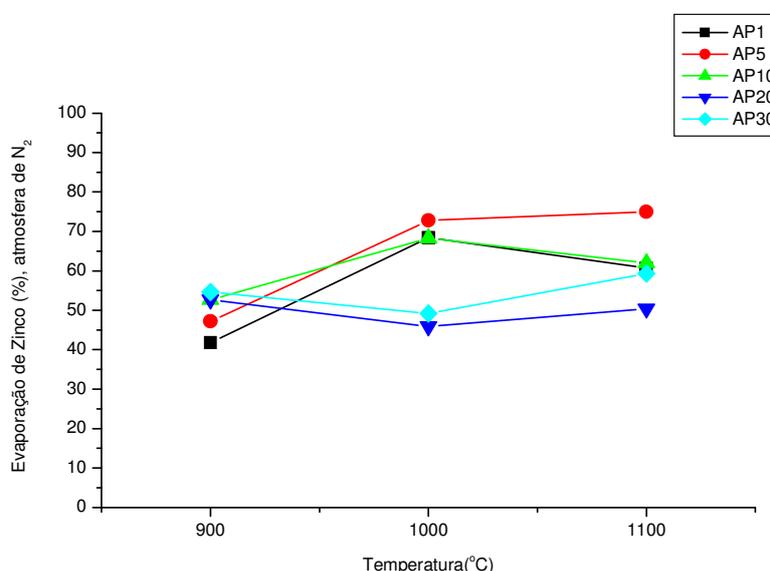
Figura 6.39: Análise dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de pó de aciaria, temperaturas entre 800°C a 1000°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 4 horas e atmosfera de nitrogênio, por MEV/EDS.

## 6.7.2 Formulações de pó de aciaria em argila

### 6.7.2.1 Material restante nos cadinhos

As figuras Figura 6.40 e Figura 6.41 apresentam a porcentagem de evaporação de Zn em função da temperatura e da atmosfera de queima, para as formulações de pó de aciaria em argila vermelha estudadas.

A Figura 6.40 apresenta o ensaio das formulações cerâmicas sob atmosfera de nitrogênio, em patamar de queima de 2 horas e taxa de aquecimento de 150°C/h, no intervalo de temperatura entre 900°C e 1100°C.



**Figura 6.40: Percentual de evaporação de Zn em função da temperatura e das formulações cerâmicas estudadas, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.**

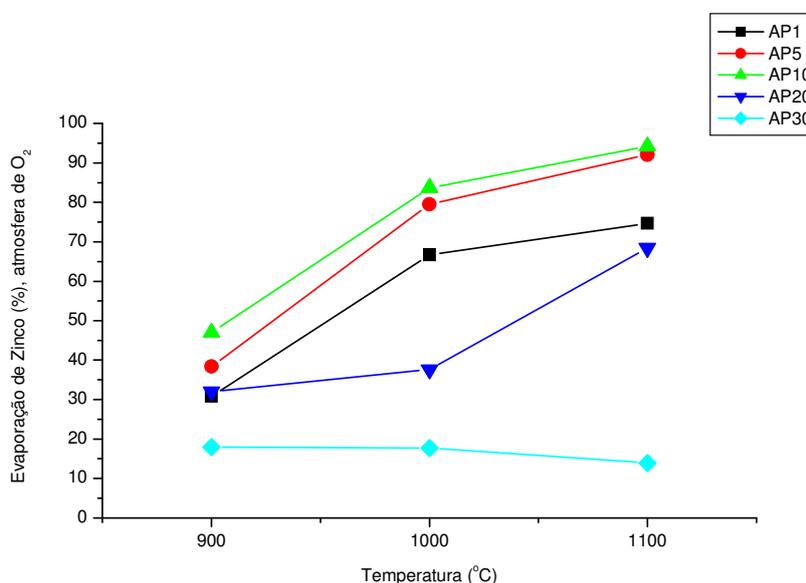
Observa-se, pela análise da Figura 6.40, que à medida que aumenta a temperatura, aumenta a porcentagem de evaporação de zinco até 1000°C e para formulações até AP10, sob as condições do ensaio.

AP20 e AP30 apresentam resultados praticamente semelhantes, nas três temperaturas estudadas. Entre 1000°C e 1100°C, estas formulações apresentam valores de evaporação mais baixos em relação às demais formulações cerâmicas. Quanto maior a quantidade de resíduo, até AP10, maior a porcentagem de evaporação de Zn, em temperaturas entre 900°C e 1100°C.

A baixa volatilidade de Zn nos ensaios com as amostras AP20 e AP30 deve-se, provavelmente, à menor quantidade de argila vermelha presente nas formulações. Em concentrações menores de pó de aciaria nas formulações, e conseqüentemente uma maior quantidade de argila, provavelmente houve a formação de um composto contendo Zn que volatilizou mais facilmente que a franklinita ou a zincita. Tal composto poderia ser o ZnCl<sub>2</sub>,

que volatiliza a partir de 732°C, ou então  $ZnF_2$ , que funde a partir de 872°C.

A Figura 6.41 apresenta o ensaio das formulações cerâmicas sob atmosfera de oxigênio, em patamar de queima de 2 horas e taxa de aquecimento de 150°C/h, nas temperaturas em estudo.



**Figura 6.41: Percentual de evaporação de Zn em função da temperatura e das formulações cerâmicas estudadas, sob atmosfera de  $O_2$ .**

Observa-se, pela análise da Figura 6.41, que à medida que aumenta a concentração de pó de aciaria em argila, até a formulação AP10, aumenta a volatilização de zinco, para todas as temperaturas estudadas, sendo mais pronunciada em 1100°C.

Também nota-se que, à medida que aumenta a temperatura, aumenta a evaporação de Zn para formulações cerâmicas até AP10, diminuindo significativamente em AP20 e AP30. Semelhantemente ao ensaio sob atmosfera inerte, entre 900°C e 1100°C, estas formulações apresentam valores de evaporação mais baixos em relação às demais formulações cerâmicas. Quanto às análises termogravimétricas (vide Anexo), estas acusaram baixa perda de massa total para a amostra AP 30 (15%), e apresentaram um pico de perda de massa em torno de 950°C. Devido, provavelmente, à esta baixa perda de massa total, ou até mesmo devido a erros de análise, os resultados de evaporação de zinco na amostra AP30 foram os menores em relação às demais formulações, sob atmosfera oxidante. Outra suposição é a não formação de compostos contendo zinco, que seriam mais voláteis que a franklinita ou zincita, presente no resíduo.

Comparando-se a Figura 6.40 com a Figura 6.41, tem-se que a evaporação de zinco é maior entre 1000°C e 1100°C, também até a formulação AP10, em atmosfera oxidante.

Comparando estes dados com os obtidos nos ensaios para avaliação das emissões gasosas de zinco, em atmosfera oxidante, tem-se uma concordância, ou seja, quanto maior a temperatura de queima, maior a geração de emissões atmosféricas contendo zinco.

### **6.7.2.2 Material condensado**

As amostras dos condensados de ensaios realizados em forno elétrico tubular, utilizando-se formulações cerâmicas de pó de aciaria em argila vermelha, foram analisadas por EDS.

A Tabela 6.8 e a Tabela 6.9 apresentam, respectivamente, os resultados das análises pontuais e semi-quantitativas por EDS dos condensados obtidos entre 900°C e 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, em atmosfera de oxigênio e de nitrogênio. Estas tabelas também mostram as análises por EDS de cada formulação antes da queima.

Pode-se observar, pela análise destas tabelas, que zinco é identificado nas análises por EDS principalmente a partir da formulação contendo 10% em peso de pó de aciaria em argila.

Através dos resultados apresentados por estas duas tabelas, também pode-se observar que em atmosfera de nitrogênio, zinco é identificado nos condensados em quase todos os ensaios, com teores de Zn mais significativos que no ensaio sob atmosfera de oxigênio.

**Tabela 6.8 – Análises por EDS dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de oxigênio.**

Temperatura Formulações	900°C	1000°C	1100°C	Antes da queima
AP1	Al (1,59%) Si (11,83%) Cl (13,07%) K (1,31%) Ca (1,77%) Cr (0,45%) Fe (1,22%) Ni (1,26%) Cu (47,19%) <b>Zn (2,85%)</b>	Si (7,07%) K (0,71%) Cr (13,8%) Fe (54,99%) Ni (22,94%)	Na (1,57%) Al (3,03%) Si (36,77%) S (15,67%) K (5,51%) Ca (4,63%) Ti (1,83%) Cr (4,27%) Fe (6,74%) Ni (4,39%) <b>Zn (9,29%)</b>	O (27,40%), Na (0,30%) Mg (1,14%), Al (11,62%) Si (35,75%), P (4,88%) S (3,24%), Cl (0,34%) K (3,69%), Ca (0,37%) Cr (0,25%), Mn (0,11%) Fe (7,04%), Zn (0,46%)
AP5	Na (0,15%) Al (0,69%) Si (3,34%) Cr (31,5%) Fe (38,86%) Ni (10,22%) Cu (0,71%)	Si (4,98%) Cr (8,77%) Fe (47,76%) Ni (37,6%)	Na (0,57%) Si (1,64%) S (14,44%) K (1,84%) Cr (14,83%) Fe (52,49%) Ni (14,19%)	O (27,52%), Na (0,33%) Mg (1,01%), Al (8,99%) Si (36,19%), P (3,71%) S (2,22%), Cl (0,45%) K (4,39%), Ca (0,55%) Cr (0,15%), Mn (0,33%) Fe (12,07%), Zn (2,08%).
AP10	Na (1,13%) Al (1,37%) Si (5,83%) S (10,22%) Cl (5,07%) K (0,58%) Ca (2,83%) Cr (3,29%) Fe (30,3%) Ni (12,32%) Cu (17,21%) <b>Zn (5,03%)</b>	Al (1,01%) Si (2,91%) S (15,31%) Cl (10%) Cu (70,77%)	Na (2,38%) Al (3,71%) Si (35,43%) S (10,27%) Cl (2,28%) K (4,36%) Ca (3,24%) Cr (4,17%) Fe (6,53%) Ni (4,74%) Cu (6,3%) <b>Zn (8,31%)</b>	O (28,82%), Na (0,15%) Mg (0,84%), Al (8,72%) Si (34,826%), P (2,67%) S (1,58%), Cl (0,34%) K (4,07%), Ca (0,88%) Cr (0,32%), Mn (0,56%) Fe (13,72%), Zn (2,52%).
AP20	Na (1,13%) Al (0,67%) Si (2,84%) S (20,06%) K (1,14%) Cr (1,72%) Fe (11,84%) Ni (22,13%) Cu (10%) <b>Zn (13,73%)</b>	Al (1,46%) Si (3,63%) Cl (25,94%) K (2,5%) Fe (1,53%) Cu (4,04%) <b>Zn (5,86%)</b>	Na (1,74%) Al (1,9%) Si (16,69%) S (12,83%) K (2,63%) Ca (1,33%) Cr (11,57%) Fe (24,76%) Ni (12,31%) Cu (5,43%) <b>Zn (5,16%)</b>	O (25,10%), Na (0,35%) Mg (1,00%), Al (7,92%) Si (30,20%), P (3,21%) S (2,09%), Cl (0,58%) K (3,55%), Ca (1,32%) Cr (0,35%), Mn (1,06%) Fe (18,30%), Zn (4,97%).
AP30	Na (1,58%) Si (1,95%) K (4,63%) Cr (1,8%) Fe (3,28%) Ni (3,23%) Cu (6,75%) <b>Zn (11,7%)</b>	Al (1,7%) Si (14,71%) S (14,59%) K (2,66%) Ca (1,57%) Cr (3,36%) Fe (7,05%) Ni (4,24%) Cu (4,38%) <b>Zn (11,74%)</b>	Na (1,22%) Al (1,44%) Si (13,9%) S (21,32%) K (2,19%) Ca (0,97%) Cr (8,73%) Fe (17,05%) Ni (10,04%) Cu (14,35%) <b>Zn (5,61%)</b>	O (22,89%), Na (0,65%) Mg (1,10%), Al (7,11%) Si (26,92%), P (3,08%) S (1,83%), Cl (1,01%) K (3,41%), Ca (1,73%) Cr (0,34%), Mn (0,94%) Fe (21,72%), Zn (7,27%).

**Tabela 6.9 - Análises por EDS dos condensados obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio.**

Temperatura Formulações	900°C	1000°C	1100°C	Antes da queima
AP1		Si (3,02%) Cl (0,83%) K (0,7%) Cr (15,14%) Fe (63,38%) Ni (10,69%)	Na (4,64%) Al (2,69%) Si (10,36%) Cl (32,09%) K (1,84%) Ca (13,54%) Fe (1,23%) Cu (6,88%) <b>Zn (21,09%)</b>	O (27,40%), Na (0,30%) Mg (1,14%), Al (11,62%) Si (35,75%), P (4,88%) S (3,24%), Cl (0,34%) K (3,69%), Ca (0,37%) Cr (0,25%), Mn (0,11%) Fe (7,04%), Zn (0,46%).
AP5	Na (0,74%) Al (1,07%) Si (2,08%) Cl (13,35%) K (7,18%) Cr (6,3%) Fe (16,48%) Ni (7,52%) Cu (1,19%) <b>Zn (4%)</b>	Al (1,07%) Si (7,99%) Cl (2,64%) K (1,21%) Ca (0,62%) Cr (17,88%) Fe (50,02%) Ni (18%)	Na (1,95%) Al (2,22%) Si (16,15%) S (9,86%) Cl (27,11%) K (6,5%) Ca (1,88%) Ti (0,83%) Cr (1,05%) Fe (2,08%) Ni (1,78%) Cu (8,2%) <b>Zn (6,39%)</b>	O (27,52%), Na (0,33%) Mg (1,01%), Al (8,99%) Si (36,19%), P (3,71%) S (2,22%), Cl (0,45%) K (4,39%), Ca (0,55%) Cr (0,15%), Mn (0,33%) Fe (12,07%), Zn (2,08%).
AP10	Na (3,59%) Al (1,52%) Si (9,03%) Cl (27,75%) K (1,83%) Ca (1,07%) Fe (1,92%) Ni (0,62%) Cu (0,89%) <b>Zn (32,52%)</b>	Na (2,79%) Si (4,36%) S (37,5%) Cl (11%) K (4,74%) Ni (2,93%) Cu (19,64%) <b>Zn (16,67%)</b>	Na (1,61%) Al (1,44%) Si (5,84%) S (18,31%) Cl (29,13%) K (4,3%) Ca (0,98%) Cr (2,39%) Fe (5,2%) Ni (3,48%) Cu (8,73%) <b>Zn (7,3%)</b>	O (28,82%), Na (0,15%) Mg (0,84%), Al (8,72%) Si (34,826%), P (2,67%) S (1,58%), Cl (0,34%) K (4,07%), Ca (0,88%) Cr (0,32%), Mn (0,56%) Fe (13,72%), Zn (2,52%).
AP20	Al (2,03%) Si (11,85%) Cl (23%) K (1,86%) Ca (1,02%) Fe (2,92%) <b>Zn (25,3%)</b>		Al (1,07%) Si (7,38%) Cl (22,73%) K (0,98%) Fe (2,01%) Cu (1,11%) <b>Zn (60,08%)</b>	O (25,10%), Na (0,35%) Mg (1,00%), Al (7,92%) Si (30,20%), P (3,21%) S (2,09%), Cl (0,58%) K (3,55%), Ca (1,32%) Cr (0,35%), Mn (1,06%) Fe (18,30%), Zn (4,97%).
AP30	Na (1,38%) Al (73,74%) Cl (2,44%) Fe (3,14%) <b>Zn (19,3%)</b>	Al (1,12%) Si (6,96%) Cl (28,07%) K (1,05%) Fe (2,57%) <b>Zn (44,8%)</b>	Na (9,5%) Al (1,72%) Cl (4,2%) Ca (0,08%) Fe (0,48%) <b>Zn (76,16%)</b>	O (22,89%), Na (0,65%) Mg (1,10%), Al (7,11%) Si (26,92%), P (3,08%) S (1,83%), Cl (1,01%) K (3,41%), Ca (1,73%) Cr (0,34%), Mn (0,94%) Fe (21,72%), Zn (7,27%).

### **6.7.2.3 Material retido nos filtros**

As amostras dos filtros obtidas utilizando-se formulações de pó de aciaria em argila, em vários ensaios realizados em forno elétrico tubular, foram analisadas por EDS.

A Tabela 6.10 e a Tabela 6.11 apresentam, respectivamente, os resultados das análises pontuais e semi-quantitativas por EDS dos filtros para retenção de particulados entre 900°C e 1100°C, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, em atmosfera de oxigênio e de nitrogênio. Estas tabelas também mostram a análise por EDS de cada formulação antes da queima.

Observa-se que zinco foi identificado nos filtros praticamente em todos os ensaios, nas três temperaturas estudadas, em todas as formulações cerâmicas, principalmente sob atmosfera de nitrogênio, como no caso dos condensados.

**Tabela 6.10 – Análises por EDS dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de oxigênio.**

Temperatura Formulações	900°C	1000°C	1100°C	Antes da queima
AP1	Na (5,93%) Al (5,13%) Si (40,17%) Cl (9,98%) K (6,01%) Ca (4,43%) Fe (7,29%) Ni (2,18%) <b>Zn (8,71%)</b>	Na (0,86%) Al (1,63%) Si (10,74%) K (0,78%) Ca (0,45%) Cr (3,7%) Fe (15,11%) Ni (64,88%)	Si (4,05%) K (0,42%) Cr (14,04%) Fe (41,6%) Ni (37,8%) <b>Zn (1,26%)</b>	O (27,40%), Na (0,30%) Mg (1,14%), Al (11,62%) Si (35,75%), P (4,88%) S (3,24%), Cl (0,34%) K (3,69%), Ca (0,37%) Cr (0,25%), Mn (0,11%) Fe (7,04%), Zn (0,46%).
AP5	Na (4,33%) Al (4,15%) Si (29,92%) S (7,35%) Cl (16,01%) K (15,96%) Ca (8,41%) Fe (2,12%) <b>Zn (4,83%)</b>	Na (5,1%) Al (3,51%) Si (20,55%) Cl (24,15%) K (5,28%) Ca (2,84%) Cr (2,71%) Fe (3,49%) Ni (2,58%) <b>Zn (25,85%)</b>	Na (1,53%) Al (2,1%) Si (18,59%) Cl (0,32%) K (1,92%) Ca (1,18%) Cr (11,69%) Fe (31,45%) Ni (22,92%) <b>Zn (3,9%)</b>	O (27,52%), Na (0,33%) Mg (1,01%), Al (8,99%) Si (36,19%), P (3,71%) S (2,22%), Cl (0,45%) K (4,39%), Ca (0,55%) Cr (0,15%), Mn (0,33%) Fe (12,07%), Zn (2,08%).
AP10	Na (1,19%) Al (2,27%) Si (16,68%) S (3,49%) Cl (1,24%) K (3,03%) Ca (54,22%) Cr (0,82%) Fe (2,97%) Ni (4,02%) <b>Zn (5%)</b>	Na (1,96%) Al (3,81%) Si (24%) Cl (0,76%) K (2,49%) Ca (4,37%) Cr (12,61%) Fe (20,69%) Ni (19,16%) <b>Zn (4,88%)</b>	Na (2,97%) Al (3,79%) Si (19,27%) Cl (1,81%) K (3,89%) Ca (2,71%) Cr (12,01%) Fe (20,31%) Ni (19,9%) <b>Zn (4,79%)</b>	O (28,82%), Na (0,15%) Mg (0,84%), Al (8,72%) Si (34,826%), P (2,67%) S (1,58%), Cl (0,34%) K (4,07%), Ca (0,88%) Cr (0,32%), Mn (0,56%) Fe (13,72%), Zn (2,52%).
AP20	Na (2,36%) Al (2,33%) Si (15,83%) K (1,67%) Ca (1,32%) Cr (13,8%) Fe (47,65%) Ni (7,99%) <b>Zn (3,89%)</b>	Na (3,21%) Al (4,2%) Si (20,78%) Cl (1,93%) K (4,79%) Ca (2,59%) Cr (7,73%) Fe (21,56%) Ni (15,17%) <b>Zn (9,07%)</b>	Na (3,67%) Al (4,93%) Si (34,39%) Cl (1,57%) K (6,05%) Ca (3,74%) Cr (6,4%) Fe (11,11%) Ni (5,88%) <b>Zn (10,53%)</b>	O (25,10%), Na (0,35%) Mg (1,00%), Al (7,92%) Si (30,20%), P (3,21%) S (2,09%), Cl (0,58%) K (3,55%), Ca (1,32%) Cr (0,35%), Mn (1,06%) Fe (18,30%), Zn (4,97%).
AP30	Na (4,66%) Al (6,68%) Si (40,17%) Cl (6,31%) K (10,59%) Ca (5,4%) Cr (1,29%) Fe (3,18%) Ni (1,52%) <b>Zn (8,82%)</b>	Na (3,81%) Al (5,7%) Si (35,68%) Cl (3,02%) K (8,69%) Ca (5,59%) Cr (1,99%) Fe (2,16%) Ni (1,68%) <b>Zn (12,12%)</b>	Na (2,38%) Al (2,9%) Si (17,24%) Cl (1,04%) K (3,02%) Ca (1,88%) Cr (11,21%) Fe (20,18%) Ni (12,8%) <b>Zn (5,39%)</b>	O (22,89%), Na (0,65%) Mg (1,10%), Al (7,11%) Si (26,92%), P (3,08%) S (1,83%), Cl (1,01%) K (3,41%), Ca (1,73%) Cr (0,34%), Mn (0,94%) Fe (21,72%), Zn (7,27%).

**Tabela 6.11 – Análises por EDS dos filtros obtidos nos ensaios de destilação de formulações cerâmicas, taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio.**

Temperatura Formulações	900°C	1000°C	1100°C	Antes da queima
AP1	Na (2,39%) Al (4,4%) Si (48,14%) K (6,31%) Ca (3,92%) Cr (0,75%) Fe (1,61%) Ni (4,7%) <b>Zn (19,92%)</b>	Na (0,74%) Mg (3,17%) Al (58,49%) Si (14,22%) Cl (23,38%)	Na (1,55%) Mg (1,82%) Al (13,53%) Si (43,13%) Cl (1,76%) K (6,88%) Ca (10,76%) Fe (12,56%) <b>Zn (3,83%)</b>	O (27,40%), Na (0,30%) Mg (1,14%), Al (11,62%) Si (35,75%), P (4,88%) S (3,24%), Cl (0,34%) K (3,69%), Ca (0,37%) Cr (0,25%), Mn (0,11%) Fe (7,04%), Zn (0,46%).
AP5	Na (4,82%) Al (5,03%) Si (26,65%) Cl (19,28%) K (6,26%) Ca (7,07%) Fe (0,93%) <b>Zn (21,17%)</b>	Na (4,12%) Al (5,29%) Si (41,2%) Cl (12,31%) K (11,63%) Ca (5,95%) Fe (1,31%) <b>Zn (8,26%)</b>	Na (6%) Al (3,2%) Si (13,78%) Cl (28,4%) K (4,17%) Ca (2,43%) Fe (0,6%) <b>Zn (34,26%)</b>	O (27,52%), Na (0,33%) Mg (1,01%), Al (8,99%) Si (36,19%), P (3,71%) S (2,22%), Cl (0,45%) K (4,39%), Ca (0,55%) Cr (0,15%), Mn (0,33%) Fe (12,07%), Zn (2,08%).
AP10	Na (4,49%) Al (6,12%) Si (56,45%) Cl (0,84%) K (6,68%) Ca (3,44%) <b>Zn (9,61%)</b>	Na (3,89%) Al (6,08%) Si (41,97%) Cl (1,57%) K (8,48%) Ca (7,19%) <b>Zn (13,4%)</b>	Na (3,79%) Al (6,33%) Si (41,47%) Cl (1,7%) K (7,84%) Ca (7,83%) Fe (1,73%) <b>Zn (12,01%)</b>	O (28,82%), Na (0,15%) Mg (0,84%), Al (8,72%) Si (34,826%), P (2,67%) S (1,58%), Cl (0,34%) K (4,07%), Ca (0,88%) Cr (0,32%), Mn (0,56%) Fe (13,72%), Zn (2,52%).
AP20	Na (5,35%) Al (7,38%) Si (35,49%) Cl (2,65%) K (9,11%) Ca (7,88%) <b>Zn (11,78%)</b>	Na (4,46%) Al (7,26%) Si (35,72%) Cl (2,29%) K (8,57%) Ca (14,4%) <b>Zn (11,47%)</b>	Na (1,9%) Al (2,82%) Si (24,65%) Cl (8,58%) K (4,31%) Ca (2,35%) Fe (1,05%) <b>Zn (8,37%)</b>	O (25,10%), Na (0,35%) Mg (1,00%), Al (7,92%) Si (30,20%), P (3,21%) S (2,09%), Cl (0,58%) K (3,55%), Ca (1,32%) Cr (0,35%), Mn (1,06%) Fe (18,30%), Zn (4,97%).
AP30	Na (3,58%) Al (5,02%) Si (29,95%) Cl (2,46%) K (6,37%) Ca (3,83%) Cr (4,84%) Mn (11,9%) Ni (8,37%) <b>Zn (10,18%)</b>	Na (5,16%) Al (6,96%) Si (42,57%) Cl (1,95%) K (8,81%) Ca (5,11%) <b>Zn (10,83%)</b>	Na (4,54%) Al (6,22%) Si (40,47%) Cl (1,85%) K (8,79%) Ca (5,82%) <b>Zn (12,93%)</b>	O (22,89%), Na (0,65%) Mg (1,10%), Al (7,11%) Si (26,92%), P (3,08%) S (1,83%), Cl (1,01%) K (3,41%), Ca (1,73%) Cr (0,34%), Mn (0,94%) Fe (21,72%), Zn (7,27%).

Analisando-se todas as tabelas apresentadas, referentes aos condensados (ver Tabela 6.8 e Tabela 6.9) e aos filtros (ver Tabela 6.10 e Tabela 6.11) obtidos nos ensaios de destilação de elementos voláteis em forno tubular, para amostras de formulações cerâmicas, pode-se concluir através dos EDS, que estas análises mostram Zn em quase todos os ensaios. Estes valores por EDS são referentes à análises semi-pontuais, portanto não são médias. Tais resultados mostram que podem ocorrer emissões de zinco durante a queima das amostras, e que estas poderiam ser coletadas em frascos lavadores de gases e filtros para retenção de materiais particulados.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi possível estabelecer várias considerações a respeito da utilização de pó de aciaria elétrica como matéria-prima secundária na fabricação de materiais cerâmicos argilosos, com ênfase no estudo das emissões atmosféricas de Zn geradas durante a queima das formulações cerâmicas. A seguir, lista-se as principais:

### • Quanto à caracterização das matérias-primas

A análise química de pó de aciaria, resíduo gerado na produção do aço via forno a arco elétrico, mostrou que o mesmo é basicamente composto por 42% de Fe e 13,4% de Zn, contendo também outros metais pesados, tais como Pb, Cr, Cd, entre outros, assim como cloretos, emitidos à atmosfera durante a fabricação do aço.

A granulometria do pó de aciaria é muito fina, com tendência à aglomeração. A análise granulométrica realizada mostrou que 90% das partículas deste resíduo têm diâmetro inferior a 8,63  $\mu\text{m}$  e que o diâmetro médio das mesmas é de 3,32  $\mu\text{m}$ . A argila apresentou um diâmetro médio de 5,44  $\mu\text{m}$ .

Os principais compostos encontrados no resíduo por difração de raios-X foram os espinélios do tipo franklinita/magnetita/cromita/magnésio-ferrita, além de zincita, hematita, pirolusita e quartzo. Para a argila vermelha, os principais argilominerais presentes foram muscovita e caolinita, além dos minerais quartzo e hematita.

A morfologia das partículas do resíduo é predominantemente esférica, apresentando também formatos irregulares e estruturas dendríticas no interior das partículas. A composição química das mesmas foi confirmada por análises semi-quantitativas e pontuais por EDS. A morfologia do pó de aciaria apresentada neste e em outros trabalhos confirma o principal mecanismo de formação deste resíduo em forno elétrico a arco, ou seja, a ejeção de partículas de metal líquido e da escória. E este conhecimento é muito importante para a diminuição do volume de resíduo gerado nas siderúrgicas. A morfologia da argila vermelha mostrou-se bem distinta da morfologia do resíduo, irregular.

### • Quanto à caracterização das propriedades tecnológicas

Verificou-se uma correlação imediata entre o comportamento da variação da resistência mecânica das formulações cerâmicas em função da temperatura, com as outras curvas de propriedades tecnológicas analisadas: a resistência mecânica aumenta, a retração linear aumenta, a densidade e a porosidade diminuem, e por conseqüência, tem-se uma menor absorção de água. E o fenômeno responsável por isto é a sinterização.

Conforme os resultados obtidos e a análise dos mesmos, pode-se afirmar que a incorporação de pó de aciaria à massa cerâmica proporcionou melhorias consideráveis nas características físicas e mecânicas avaliadas. Logo, foi possível a utilização de pó de aciaria como matéria-prima secundária na formulação da massa cerâmica base usada na produção de materiais cerâmicos.

Pela comparação dos valores obtidos para as propriedades de absorção de água e resistência mecânica, para todas as formulações cerâmicas estudadas, concluiu-se que estas formulações são adequadas para tijolos maciços e telhas para a construção civil, pois as especificações foram atingidas em todas as temperaturas de queima testadas.

## • Quanto aos ensaios de compatibilidade ambiental

Constatou-se que todos os elementos analisados nos extratos lixiviados das formulações AP1 e AP30 apresentam valores inferiores às concentrações máximas admissíveis citadas na norma NBR 10004, podendo ser enquadrados como resíduos não perigosos – classe II.

Pelos resultados apresentados nos ensaios de solubilização, de acordo com a norma NBR 10006, as formulações de pó de aciaria em argila vermelha foram enquadradas como resíduos não inertes – classe II A.

Pode-se afirmar então, que a mistura de pó de aciaria, classificado como resíduo perigoso - classe I, e de massas cerâmicas, estudada neste trabalho, de acordo com os limites máximos de concentração estabelecidos pela norma NBR 10004, pôde ser enquadrada como produto final de classe II A (não inerte).

## • Quanto à avaliação das emissões atmosféricas de Zn

Ensaio para a avaliação da evolução de Zn na produção de materiais cerâmicos, em forno mufla, mostraram que o zinco foi coletado nas águas de lavagens dos gases, não ficando totalmente imobilizado na estrutura cerâmica. De acordo com os resultados obtidos neste estudo, observou-se que em relação a taxa de aquecimento, quanto maior este parâmetro, maior a emissão de Zn nas águas de lavagem dos gases.

Os valores dos teores de Zn encontrados em  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  de Zn, nestas análises, correspondem a uma média de emissões ao longo do tempo do ensaio, levando em conta a queima desde a temperatura ambiente até a temperatura máxima, como também o tempo de patamar.

Os resultados obtidos no estudo da volatilização de zinco indicam que o zinco, assim como outros elementos voláteis, experimentam no intervalo de temperatura entre  $900^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , uma intensificação da vaporização, condensando sob a forma de pó no reator utilizado.

Para amostras de pó de aciaria puro observou-se ainda, que quanto maior a temperatura, independente do tempo patamar, em atmosfera de nitrogênio, maior a evolução de Zn na atmosfera de queima.

Para amostras contendo pó de aciaria em argila vermelha observou-se, pela análise dos condensados e filtros obtidos, que estas mostram Zn em quase todos os ensaios, onde os valores por EDS são referentes à análises semi-pontuais. Tais resultados mostram que podem ocorrer emissões de Zn durante a queima das amostras, e que estas poderiam ser coletadas em frascos lavadores de gases e filtros para retenção de materiais particulados.

Os resultados obtidos nos ensaios de avaliação das emissões atmosféricas de Zn, em forno mufla, com os realizados em forno elétrico tubular, apresentaram uma concordância, ou seja, quanto maior a temperatura de queima, maiores as emissões atmosféricas de zinco. Tais valores encontrados para as emissões são da ordem de  $10,98 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  Zn, muito menores quando comparados à Resolução n. 264, do CONAMA.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram inferir as seguintes conclusões:

O pó de aciaria é basicamente composto por 13,4% de Zn e 42% de Fe. Sua granulometria muito fina, com tendência à aglomeração, tem 90% das partículas com diâmetro inferior a 8,63  $\mu\text{m}$ , e diâmetro médio de 3,32  $\mu\text{m}$ . A argila apresentou um diâmetro médio de 5,44  $\mu\text{m}$ . Os principais compostos identificados no pó por DRX foram a franklinita, zincita, hematita, pirolusita e quartzo. Para a argila, os principais argilominerais presentes foram muscovita e caolinita, além dos minerais quartzo e hematita. A morfologia das partículas de pó de aciaria é predominantemente esférica, confirmando o principal mecanismo de formação deste resíduo em forno elétrico a arco, ou seja, a ejeção de partículas de metal líquido e da escória. A morfologia da argila mostrou-se bem distinta da morfologia do resíduo, irregular.

A incorporação do resíduo em argila vermelha promoveu uma maior densificação, levando a uma redução da absorção de água e da porosidade, e a um aumento da retração linear e da resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da temperatura. Ou seja, a adição de pó de aciaria à massa cerâmica proporcionou melhorias consideráveis nas características físicas e mecânicas avaliadas. Pela comparação dos valores obtidos para absorção de água e resistência mecânica, para todas as formulações cerâmicas estudadas, concluiu-se que estas são adequadas para tijolos maciços e telhas para a construção civil. Portanto, foi possível a utilização do resíduo como matéria-prima secundária na formulação da massa cerâmica base usada na produção de materiais cerâmicos. A mistura de pó de aciaria e argila vermelha, estudada neste trabalho, pôde ser enquadrada como resíduo classe II A (não inerte).

A avaliação da evolução de Zn, em forno mufla, mostrou que Zn foi coletado nas águas de lavagens dos gases, não ficando totalmente imobilizado na estrutura cerâmica. Quanto maior a taxa de aquecimento aplicada, maior a emissão atmosférica de Zn. Independente do tempo de patamar, em atmosfera de nitrogênio, quanto maior a temperatura, maior a evolução de Zn na atmosfera de queima, para pó de aciaria queimado puro. As análises dos condensados e filtros obtidos nos ensaios com pó de aciaria e formulações cerâmicas mostrou que podem ocorrer emissões atmosféricas de Zn durante a queima, e que estas poderiam ser coletadas em frascos lavadores de gases e filtros para retenção de materiais particulados. Os resultados obtidos na avaliação das emissões atmosféricas de Zn, em forno mufla, e na destilação de elementos voláteis em forno elétrico tubular, apresentaram uma concordância, ou seja, quanto maior a temperatura de queima, maiores as emissões atmosféricas de Zn. Tais valores encontrados para as emissões foram da ordem de 10,98  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  Zn, e são muito mais baixos quando comparados à Resolução n. 264, do CONAMA.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

**a** - Ensaios de avaliação de emissões atmosféricas: otimização do aparato experimental para leitura da concentração de Zn nas emissões em função do tempo e da temperatura.

**b** - Avaliação de cloretos, fluoretos, cádmio e chumbo nos ensaios para avaliação de emissões atmosféricas.

**c** - Análise mineralógica por difração de raios-X antes e após a queima de corpos cerâmicos nos ensaios para avaliação de emissões gasosas em forno mufla e nas formulações cerâmicas nos ensaios de destilação de Zn em forno elétrico tubular.

**d** - Análises do resíduo e formulações cerâmicas em ensaios para avaliação de emissões atmosféricas por Espectroscopia Mössbauer, a fim de confirmar e quantificar a presença de determinados compostos presentes nas amostras após a queima.

**e** - Análises TG, DTA e FTIR realizadas conjuntamente, tendo como amostras as matérias-primas (pó de aciaria e argila vermelha) e as formulações cerâmicas, a fim de verificar as perdas de massa, possíveis transformações de fases e identificação de grupos funcionais.

**f** - Análise dos gases emitidos durante a queima das formulações cerâmicas por Espectroscopia de Massa/TG.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.004. Resíduos Sólidos - Classificação. Segunda Edição. 2004.
- 2 Environmental Protection Agency. USA. 40CFR. Chapter I. Part 261 – Identification and Listing of Hazardous Waste. App VIII. 1998.
- 3 Bundesrat: Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA-Abfall). GMDI 170, 1990, Germany.
- 4 Sobrinho, P. J. N.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Caracterização da Poeira Gerada na Fabricação de Aço Inoxidável Visando a sua Reciclagem. *Metalurgia & Materiais*, 53 (4): 257-263, 2000.
- 5 Hagni, A. M.; Hagni, R. D.; Demars, C.: Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dusts. *JOM*, April, p. 28-30, 1991.
- 6 Brehm, F.; Vargas, A.; Moraes, C. A. M.; Masuero, A.; Molin, D.; Vilela, A. C. F.; Bernardes, A. M.; Mafaldo, I.: Characterization and Use of EAF Dust in Construction. In: Third Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, 2001, São Paulo. Third Japan-Brazil Symposium on Dust processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries. São Paulo: Tohoku University/USP, 2001, p. 173-180.
- 7 Nolasco Sobrinho, P. J.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Characterization of Dusts and Sludges Generated During Stainless Steel Production in Brazilian Industries. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 3, n. 1, p. 11-17, 2003.
- 8 Instituto Brasileiro de Siderurgia – IBS. Acesso em 03/10/2005, em [www.ibs.org.br](http://www.ibs.org.br)
- 9 Takano, C.; Capocchi, J. D. T.; Nascimento, R. C.; Mourão, M. B.; Lenz, G.; Santos, D. M.: A Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2000.
- 10 Southwick, L. M.: Commercializing EAF Dust Treatment Technologies. In: REWAS 1999. TMS, p. 311-451.
- 11 Mikhail, S. A.; Turcotte, A. M.; Aota, J.: Thermoanalytical Study of EAF Dust and its Vitrification Product. *Thermochimica Acta*, 287, 1996, p. 71-79.
- 12 Zunkel, A. D.: EAFD Treatment Technologies and Processes: A Status Report. In: REWAS 1999. TMS, p. 1453-1461.
- 13 Domínguez, E. A.; Ullmann, R.: “Ecological Bricks” Made with Clays and Steel Dust Pollutants. *Applied Clay Science* 11 (1996) 237-249.
- 14 Zordan, S. E.; John, V. M.: Research & Development Methodology for Recycling Residues as Building Materials – a Proposal. *Waste Management* 21 (2001) 213-219.
- 15 Machado, A. C. M.: Utilização de Resíduo de Tinta em Pó como Matéria-Prima Secundária na Obtenção de Materiais Cerâmicos. Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 1999.

- 
- 16 Singh, D.; Wagh, A. S.; Tlustochowicz, M.; Jeong, S. Y.: Phosphate Ceramic Process for Macroencapsulation and Stabilisation of Low-Level Debris Wastes. *Waste Management*, 1998, 18, 135-143.
- 17 Lin, J. S.; Schen, P.: Fabrication of  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glasses and Glass-Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 204, 135-140.
- 18 Pelino, M.: Recycling of Zinc-Hydrometallurgy Wastes in Glass and Glass Ceramic Materials. *Waste Management*, 20 (2000), 561-568.
- 19 Kim, I. T.; Kim, J. H.; Lee, K. S.; Seo, Y. C.; Koo, J. K.: Leaching Characteristics of Glassy Waste Forms Containing Two Different Incineration Ashes. *Waste Management*, 2000, 20, 409-416.
- 20 Barbieri, L.; Bonamartini, A. C.; Lancellotti, I.: Alkaline and Alkaline-Earth Silicate Glasses and Glass-Ceramics from Municipal and Industrial Wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20, 2477-2483.
- 21 Romero, M.; Rawlings, R. D.; Rincon, J. M.: Development of a New Glass-Ceramic by means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 2049-2058.
- 22 Piscicella, P.; Crisucci, S.; Karamonov, A.; Pelino, M.: Chemical Durability of Glasses obtained by Vitrification of Industrial Wastes. *Waste Management*, 2001, 21, 1-9.
- 23 Cimmins, R.; Rozenstrauha, A.; Berzina, L.; Bossert, J.; Bucker, M.: Glassceramics obtained from Industrial Waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, 29, 285-290.
- 24 Pereira, C. F.; Pinero, M. R.; Vale, J.: Solidification/Stabilization of Electric Arc Furnace Dust Using Coal Fly Ash – Analysis of the Stabilization Process. *Journal of Hazardous Materials B82* (2001) pp. 183-195.
- 25 Filibeli, A.; Buyukkamaci, N.; Senol, H.: Solidification of Tannery Wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, 29, 251-261.
- 26 Weng, C-H.; Lin, D-F.; Chiang, P-C.: Utilization of Sludge as Brick Materials. *Advances in Environmental Research* 7 (2003), p. 679-685.
- 27 Means, J. L. et al.: *The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials*. Lewis Publishers. 334 p., 1995.
- 28 Soundarajan, R.: An Overview of Present Day Immobilization Technologies. *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990), p. 199-212.
- 29 Basegio, T.; Berutti, F.; Bernardes, A.; Bergmann, C. P.: Environmental and Technical Aspects of the Utilisation of Tannery Sludge as a Raw Material for Clay Products. *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 2251-2259.
- 30 Bergmann, C. P.; Basegio, T. M.; Berutti, F. A.: Influência da Adição da Cinza de Couro Curtido ao Cromo nas Propriedades de uma Argila Refratária. *Revista Tecnologia, Canoas - RS - Brasil*, v. 1, n. 2, p. 19-25, 2000.

- 
- 31 Bergmann, C. P.; Basegio, T. M.; Berutti, F. A.: Aspectos Ambientais no Uso de Lodo de Curtume como Matéria-Prima para Cerâmica Vermelha. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, v. 1, 2001.
- 32 Bergmann, C. P.; Basegio, T. M.; Berutti, F. A.: Inertização de Resíduos de Curtume Através do Processo de Ceramização. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, São Pedro-SP, 2000, p.12801-12812.
- 33 Bergmann, C. P.; Villanova, D. L.: Reaproveitamento da Cinza de Carvão Através do Processamento Cerâmico. Anais do XV Congresso Brasileiro de Materiais, Natal, 2002.
- 34 Bergmann, C. P.; Heck, N. C.: Reciclagem do Resíduo da Borra Salina da Fusão de Alumínio como Matéria-Prima para Cerâmica Tradicional. Anais do 54º Congresso da ABM, 1999, v. CD-ROM.
- 35 Modesto, C.; Bristot, V.; Menegali, G.; De Brida, M.; Mazzucco, M.; Mazon, A.; Borba, G.; Virtuoso, J.; Gastaldon, M.; Oliveira, A. P. N.: Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a Partir de Resíduos Sólidos Industriais. Cerâmica Industrial, 8 (4), Julho/Agosto, 2003. p. 14-18.
- 36 Almeida, M.; Frade, P.; Campante, H.; Marques, J. C.; Correia, A.M.S.: Redução do Teor de Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica. Cerâmica Industrial, 6 (3) Maio/Junho, 7-13, 2001.
- 37 Dondi, M.; Ercolani, G.; Fabbri, B.: Cessione di Fluoro, Zolfo e Cloro nella Produzione di Laterizi in Italia. RICERCA, 2002.
- 38 Gálan, E.; González, I.; Fabbri, B.: Estimation of Fluorine and Chlorine Emissions from Spanish Structural Ceramic Industries. The Case Study of the Bailen Area, Southern Spain. Atmospheric Environment, 36 (2002) 5289-5298.
- 39 Frajnlich, E. U. C.; Riella, H. G.: Estudo da Liberação de Fluoreto na Etapa de Queima de Produtos da Indústria Cerâmica Estrutural. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Maio/2002, São Paulo.
- 40 Almeida, M. I. A.; Frade, P.; Marques, J. C.; Campante, H.; Correia, A.M.S.: Fluorine Control in Ceramic Gaseous Emissions. Conferência CIMTEC – 10th International Ceramics Congress & Forum on New Materials, Florence-Italia, 2002.
- 41 González, I.; Aparicio, P.; Gálan, E.; Fabbri, B.: A Proposal for Reducing F and Cl Emission in the Brick Industry Using New Formulations. Applied Clay Science, 22 (2002) 1-7.
- 42 Chipera, S. J.; Bish, D.: Thermal Evolution of Fluorine from Smectite and Kaolinite. Clays and Clay Minerals, v. 50, n. 1, 38-46, 2002.
- 43 Hinshaw, G. D.; Trenholm, A. R.: Hazardous Waste Incineration Emissions in Perspective. Waste Management, 21 (2001), 471-475.
- 44 Zhang, F. S.; Yamasaki, S.; Nanzyo, M.; Kimura, K.: Evaluation of Cadmium and Other Losses from Various Municipal Wastes During Incineration Disposal. Environmental Pollution, 115 (2001), 253-260.
- 45 Nyrenda, R.: The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. Minerals Engineering, v. 4, ns. 7-11, p. 1003-1025, 1991.

- 
- 46 Huber, J. C.; Patisson, F.; Rocabois, P.; Birat, J. P.; Ablitzer: Some Means to Reduce Emissions and Improve the Recovery of Electric Arc Furnace Dust by Controlling the Formation Mechanisms. In: REWAS, p. 1483-1492, 1999.
- 47 NEWSTEEL, Recycling EAF Dust into DRI, Shingles and Rubber. Site consultado em 05/08/2005. [www.newsteel.com/news/NW971201.htm](http://www.newsteel.com/news/NW971201.htm)
- 48 Mantovani, M. C.: Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos a Arco e seu Estudo quando Aglomeradas na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. São Paulo: Escola Politécnica – USP, 1998. 165 p. Tese de Doutorado.
- 49 Baker, L. A.; Ward, R. G.: Reaction of an Iron-Carbon Droplet During Free Fall Through Oxygen. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 205, n. 7, July, p. 714-717, 1967.
- 50 Ellis, A. F.; Glover, J.: Mechanism of Fume Formation in Oxygen Steelmaking. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 209, n. 8, August, 1971.
- 51 See, J. B.; Warner, N. A.: Reactions of Iron Alloy Drops in Free Fall Through Oxidizing Gases. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 211, n. 1, January, 1973.
- 52 Roddis, P. G.: Mechanism of Descarburization of Iron-Carbon Alloy Drops Falling Through an Oxidizing Gas. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 211, n. 1, January, 1973.
- 53 Nedar, L.: Dust Formation in a BOF Converter. Steel Research, v. 67, n. 8, p. 320-327, 1996.
- 54 Tsujino, R.; Hirai, M.; Ohno, T.; Ishiwata, N.; Inoshita, T.: Mechanism of Dust Generation in a Converter with Minimum Slag. ISIJ International, v. 29, n. 4, pp. 291-299, 1989.
- 55 Nedar, L.; Lindblom, B.; Bkorkman, B.: Mechanisms of Dust formation in LD Converter. Ironmaking Conference Proceedings, p. 759-766, 1996.
- 56 Delhaes, C.; Hauck, A.; Neuschütz, D.: Mechanisms of Dust Generation in a Stainless Steelmaking Converter. Steel Research, v. 64, n. 1, p. 22-27, 1993.
- 57 Dreisinger, D. B.; Peters, E.; Morgan, G.: The Hydrometallurgical Treatment of Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust by the UBC-Chaparral Process. Hydrometallurgy, 25 (1990), pp. 137-152.
- 58 Schmitt, R. J. Et al.: Minimization Electric Arc Furnace Dust Generation. In: Electric Furnace Conference, 55, Chicago, 1997. Proceedings. Warrendale, ISS, p. 567-581.
- 59 Vargas, A. S.; Masuero, A. B.; Vilela, A. C.F.: Estudo Microestrutural e Determinação do Calor de Hidratação em Pastas de Cimento Portland com Pó de Aciaria Elétrica. Ambiente Construído, v. 4, n. 2, pp. 7-18, Abril/Junho, 2004.
- 60 Brehm, F. A.: Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pastas de Cimento Portland Visando Viabilizar a Reciclagem de Pós de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Porto Alegre, 2004. 105 p. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.

- 
- 61 Mantovani, M. C.; Takano, C., Cavallante, F. L.: Caracterização de Três Tipos de Poeiras em Fornos Elétricos a Arco. 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 1998. p. 1329-1343.
- 62 Pureza, J. C. C.: Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha – Aspectos Tecnológicos e Ambientais. Porto Alegre, 2004. 133 p. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 63 Florêncio, R.S.V.; Gouvêa, D.; Camargo, A.C.; Portela, J.C.S.: Fabricação de Tijolos com Matérias-Primas Argilosas do Município de Salto e Indaiatuba e com Pó de Aciaria Elétrica. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Julho/ 2003.
- 64 Prado, F. G.; Prado, F. L.: EAF Dust – A Viable Complete Minimization. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, 1993. Proceedings. TMS, San Francisco, California, February, v. 1, p. 543-553.
- 65 Lemos, F. A., Paiva, P. R. P.; Silva, F. T., Dutra, A. J. B.: Reciclagem de Metais Não-Ferrosos em Poeiras de Fornos Elétricos (FEA) por Processos Pirometalúrgicos. 10º Seminário de Metais Não-Ferrosos, ABM. São Paulo. 2002.
- 66 Jarupisitthorn, C.; Pimtong, T.; Lothongkum, G.: Investigation of Kinetics of Zinc Leaching from Electric Arc Furnace Dust by Sodium Hydroxide. Materials Chemistry and Physics 77 (2002), p. 531-535.
- 67 Olper, M.; Maccagni, M.: Zn Production from Zinc Bearing Secondary Materials: The Combined Indutech/Ezinex Process. Proceedings of European Metallurgical Conference. Dresden, Alemanha, v. 2, p. 491-499, 2005.
- 68 Moraes, C. A. M.; Brehm, F.; Graffitti, D.; Vilela, A. C. F.: Estado da Arte da Reciclagem e Reutilização de Resíduos Sólidos de Aciaria Elétrica – Uma ou Várias Linhas de Aço? 57º Congresso Internacional da ABM. São Paulo, Julho, 2002.
- 69 Jacomino, V. M. F.; Castro, L. F. A.; Ribeiro, E. D. L.; Leão, M. M. D.; Souza, C. M.; Gomes, A. M.; Almeida, M. L. B.; Lopes, L. E. F.: Controle Ambiental das Indústrias de Produção de Ferro-Gusa em Altos – Fornos a Carvão Vegetal – Projeto Minas Ambiente. Ed. Segrac. Belo Horizonte, 302 p., 2002.
- 70 [www.revistametalurgia.com.br](http://www.revistametalurgia.com.br), Edição 518, Tecnoed Processa Carga Metálica em Tempo Recorde e pode ser uma Nova Rota Tecnológica para a Obtenção de Gusa. Acesso em Abril/2005.
- 71 Al-Zaid, R. Z.; Al-Sugair, F. H.; Al-Negheimish, A. I.: Investigation of Potencial Uses of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) in Concrete. Cement and Concrete Research, v. 27, n. 2, pp. 267-278, 1997.
- 72 Velez, L. MA. F.; Dominguez, O.: Characterization and Properties of Portland Cement Composites Incorporating Zinc-Iron Oxide Nanoparticles. Journal of Materials Science, 37 (2002), p. 983-988.
- 73 Pelino, M.; Karamanov, A.; Piscicella, P.; Crisucci, S.; Zonetti, D.: Vitrification of Electric Arc Furnace Dusts. Waste Management 22 (2002) pp. 945-949.

---

74 Cheng, T. W.: Combined Classification of EAF Dust and Incinerator Fly Ash. *Chemosphere* 50 (2003) pp. 47-51.

75 *Jornal do Meio Ambiente*, de 02 de abril de 2005.

76 Personal Communication. Luiz Fernando Bodanese, Consultor Técnico – Energia e Meio Ambiente da Gerdau. Junho de 2005.

77 Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Junior, M. C.: As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte 1: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. *Cerâmica Industrial*, 6 (2), Março/Abril, 2001, p. 28-39.

78 Soares, S. R. *et al.*: Análise do Ciclo de Vida de Produtos (Revestimento, Blocos e Telhas) do Setor Cerâmico da Construção Civil. “Relatório Parcial I/IV da Universidade de Santa Catarina – Centro Tecnológico. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, fevereiro, 2002

79 Ferreira, M. S.: Telha Cerâmica: Identificação do Sistema de Produção e Estudo de Alternativa Industrializável por Extrusão. Dissertação de Mestrado: UFSC, set. 1992.

80 Facincani, E.: *Tecnología Cerámica - Los Ladrillos*. 2ª ed, Grupo Editoriale Faenza Editrice Iberica S.L., p. 23-88 e 95–213, 1993.

81 Pracidelli, S., Melchiades, F. G.: Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica. *Cerâmica Industrial* 02, Janeiro/Abril, 1997, p. 31-35.

82 Matsumoto, R. L. K.: *Mechanical Consolidation*. Hercules Advanced Materials and Systems Company, Hercules Incorporated, 1991, p. 124-127.

83 Barba, A., Beltran, V., Feliu, Carlos, García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V.: *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica - AICE. Faenza Editrice Iberica, Espanha, 292 p., 1997.

84 Pedrassani, J.: *Caracterização do Sienito Piqueri como Fundente Cerâmico*. Porto Alegre, 115 p., 2001. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.

85 Hlavac, J.: *The Technology of Glass and Ceramics. An Introduction*. Vol. IV, Chap. I e II, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1983.

86 Tomandl, G., Rodel, J. : *Sintering of Ceramics*. Ceramic Monograph 3.5, Handbook of Ceramics, p. 1 – 9, Schmid Verlag, República Federal da Alemanha, 1984.

87 Kingery, W. D.; Uhlmann, D. R.; Bowen, H. K.: *Introduction to Ceramics*. 2ª Ed., Ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 1976.

88 Resolução CONAMA n. 006, de 15 de junho de 1988. “Dispõe sobre o Licenciamento de Obras de Resíduos Industriais Perigosos”.

89 Lei Estadual n. 9.921, de 27 de julho de 1993. “Dispõe sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos, nos termos do artigo 247, parágrafo 3º da Constituição do Estado e dá outras providências”. Estado do Rio Grande do Sul.

- 
- 90 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.005. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. Segunda Edição, 31/05/2004. Válida a partir de 30/11/2004. 2004.
- 91 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.006. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubiizado de Resíduos Sólidos. Segunda Edição, 31/05/2004. Válida a partir de 30/11/2004. 2004.
- 92 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.007. Amostragem de Resíduos – Procedimento. Segunda Edição 31/05/2004. Válida a partir de 30/11/2004. 2004.
- 93 Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.: O Estado da Arte sobre o Uso de Resíduos como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 6, n. 2, pp. 303-313, 2002.
- 94 Soares, J. M. D.; Reichert, M.; Tomazetti, R. R.; Tavares, I. S.: Adição de Resíduo de Couro na Massa para Produção de Cerâmica Vermelha. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Santa Catarina, 2001.
- 95 Souto, K. M.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Silva, M. C.: Aproveitamento de Resíduos da Serragem de Granitos para Confecção de Tijolos e Telhas Cerâmicos. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Santa Catarina, 2001.
- 96 Santos, I. S. S.; Ramires, M. V.V.; Kazmierczak, C. S.; Silva, H. C.; Kern, A. P.; Camargo, S. A.: Reciclagem do Resíduo (Lodo) da Estação de Tratamento de Água do Município de São Leopoldo – RS, Visando a Produção de Componentes Cerâmicos. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 2001.
- 97 Balaton, V. T., Gonçalves, P. S., Ferrer, L. M.: Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. Cerâmica Industrial, 7 (6), p. 42-45, 2002.
- 98 Andrade, P. M.; Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N.; Jr, F. V.: Caracterização de Lama Fina de Aciaria. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro-SP, 2005.
- 99 Júnior, E. L. S.; Intorne, S. C.; Dias, D. P.; Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N.: Incorporação de Escória de Aciaria Elétrica em Cerâmica Vermelha. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro-SP, 2005.
- 100 Oliveira, G. E.; Holanda, J. N. F.: Reaproveitamento de Resíduo Sólido Proveniente do Setor Siderúrgico em Cerâmica Vermelha. Cerâmica 50 (2004), pp. 75-80.
- 101 Norma NEN 7345. Determination of the Release of Inorganic Constituents from Construction Materials and Stabilized Waste Products – Standard Committee 390 11, Delft. Formerly Draft NEN 5432. 1993.
- 102 Ferrari, K. R.; Filho, P. M. F.; Almeida, E. B.; Roveri, C. D.; Carvalho, A. O.; Almeida, M.; Frade, P.; Correa, A. M. S.; Zanardo, A.: Determinação das Emissões de Fluoreto Durante a Queima de Amostras de Massas Cerâmicas. Cerâmica Industrial, 8 (5/6), Setembro/Dezembro, 2003.
- 103 Bundesrat: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift Zum Bundes - Immissionsschutzgesetz (TA-Luft) – Technische Anleitung Zur Reinhaltung Der Luft, 1986, Carl Heymanns Verlag. Germany.

---

104 Dehne, G.: Relationship Between Fluorine Emission During Firing of Ceramic Products and the Firing Temperature and Composition of Raw Material. Applied Clay Science, 2 (1987), 1-9.

105 Resolução CONAMA n. 003, de 28 de junho de 1990. “Dispõe sobre Padrões de Qualidade do Ar, previstos no PRONAR”.

106 Resolução CONAMA n. 008, de 06 de dezembro de 1990. “Dispõe sobre Padrões de Qualidade do Ar, previstos no PRONAR”.

107 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 11.175, Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – Padrões de Desempenho, Julho, 1990.

108 Resolução CONAMA n. 264, de 26 de agosto de 1999. “Licenciamento de Fornos Rotativos de Produção de Clínquer para Atividades de Co-Processamento de Resíduos”.

109 Resolução n. 041/02 SEMA, de 08 de maio 2000. “Dispõe sobre a Qualidade do Ar”. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná.

110 Resolução CONSEMA n. 002, de 08 de maio 2000. “Dispõe de Norma sobre o Licenciamento Ambiental para Co-Processamento de Resíduos em Fornos de Clínquer”.

111 Resolução CONSEMA n. 009, de 25 de outubro de 2000. “Dispõe de Norma para o Licenciamento Ambiental de Sistemas de Incineração de Resíduos Provenientes de Serviços de Saúde, Classificados como Infectantes (Grupo A) e dá outras Providências”.

112 Resolução CONAMA n. 316, de 29 de outubro de 2002. “Dispõe sobre Procedimentos e Critérios para o Funcionamento de Sistemas de Tratamento Térmico de Resíduos”.

113 Guia de Bolso para o Mundo do Zinco. 185 p., 2000. Associação Internacional do Zinco.

114 Consumo de Zinco está Aquecido. Revista Minérios & Minerale. Outubro, p. 10-13, 1999.

115 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7180 – Determinação do Limite de Plasticidade, Outubro, 1984.

116 ASTM C - 133/94-88 – Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.

117 ASTM C – 134/95 – Test Method for Size, Dimensional Measurements, and Bulk Density of Refractory Brick and Insulating Firebrick.

118 ASTM C - 210/95 – Test Method for Reheat Change of Insulation Firebrick.

119 ASTM C - 773/88 – Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials.

120 Espinosa, D. C. R.: Reciclagem de Baterias Níquel-Cádmio. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 195 p. São Paulo, 2002.

121 Mourão, M. B.; Nascimento, R. C.; Silva, G. F. B. L.; Mantovani, M. C.; Capocchi, J. D. T.; Takano, C.: Behavior of Oxygen and Electric Steelmaking Dusts Aiming Recycling in the Form of Composite Pellets. In: REWAS, p. 1521-1529, 1999.

- 
- 122 Heck, N. C.; Costa Jr., M. I.: Caracterização Mineralógica de Poeiras do Forno Elétrico a Arco. 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 1998. p. 1329-1343.
- 123 Gonçalves, J. M.; Brehm, F. A.; Santos, C. A.; Vilela, A. C. F.; Moraes, C. A.: Estudo de Caracterização das Fases Presentes no Pó de Aciaria Elétrica. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, Novembro/Dezembro. 16 p., 2004.
- 124 Bruckard, W. J.; Davey, K. J.; Rodopoulos, T.; Woodcock, J. T.; Italiano, J.: Water Leaching and Magnetic Separation for Decreasing the Chloride Level and Upgrading the Zinc Content of EAF Steelmaking Baghouse Dusts. International Journal of Mineral Processing, 75 (2005) 1-20.
- 125 Xia, D. K.; Pickles, C. A.: Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 38, n. 3, pp. 175-186, 1999.
- 126 Sofilic, T.; Mioc, A. R.; Stefanovic, S. C.; Radovic, V. N.; Jenko, M.: Characterization of Steel Mill Electric Arc Furnace Dust. Journal of Hazardous Materials B109 (2004), pp.59-70.
- 127 Rossi, G.; Perin, A.: Some Notes on Brown Fume Powders. Journal of The Iron and Steel Institute, October, 1969, p. 1365-1368.
- 128 Vieira, C. M. F.; Holanda, J. N. F.; Pinatti, D. G.: Caracterização de Massa de Cerâmica Vermelha Utilizada na Fabricação de Tijolos na Região de Campos de Goytacazes – RJ. Cerâmica, v. 46, n. 297, São Paulo, Jan/Fev/Mar, 2000.
- 129 Dutra, R. P. S.; Pontes, L. R. A.: Estudo das Características de Argilas no Litoral Paraibano – Parte II. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, Maio, pp. 509-516, 2002.
- 130 Montedo, O. R. K.; Reitz, G. M.; Bertan, F. M.; Piccoli, R.; Hotza, D.; Oliveira, A. P. N.: Utilização de Pó de Aciaria em Massa de Cerâmica Vermelha. Cerâmica Industrial, 8 (5/6) Setembro/Dezembro, p. 14-17, 2003.
- 131 Associação Brasileira de Normas Técnicas: ABNT 18810 – Valores Limites Característicos de Produtos Cerâmicos Estruturais.
- 132 Basegio, T. M.: Imobilização do Íon Cromo Oriundo de Cinzas da Incineração de Serragem de Couro em Corpos Cerâmicos Vitrificados. Porto Alegre, 2004. 118 p. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS
- 133 Moni, J. B.: Massas Cerâmicas Aditivadas com Pó de Aciaria Elétrica: Avaliação das Propriedades Tecnológicas e Inertização do Resíduo. Trabalho de Diplomação. UFRGS. 95 p., Fevereiro, 2003.

## ANEXOS

Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das formulações cerâmicas.

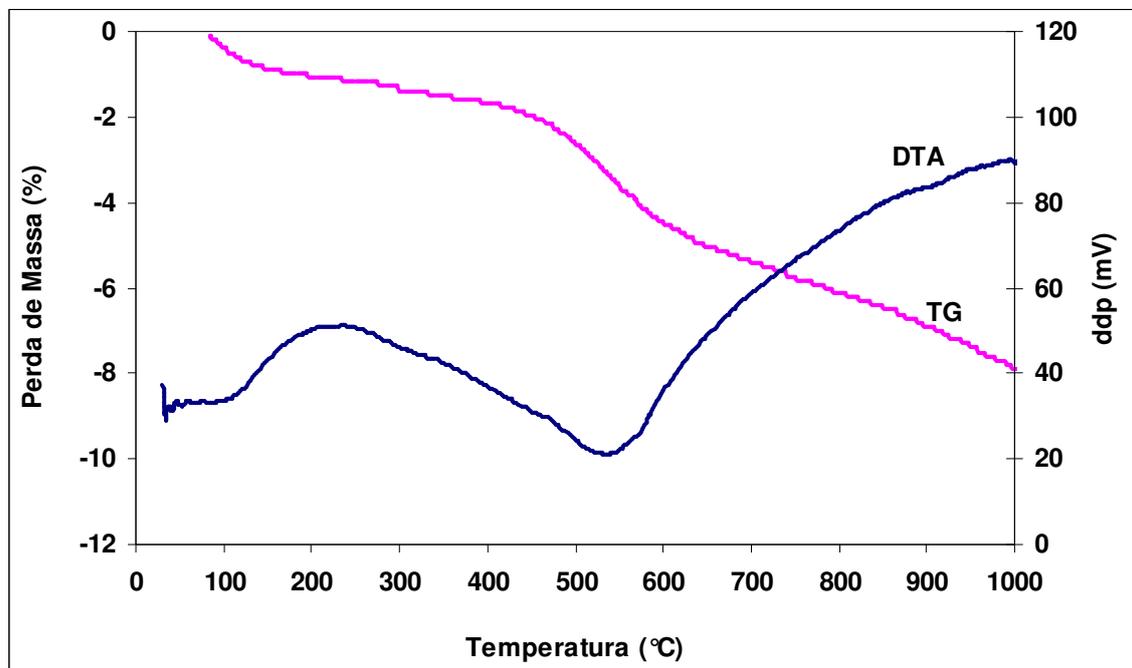


Figura 1: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da amostra AP1.

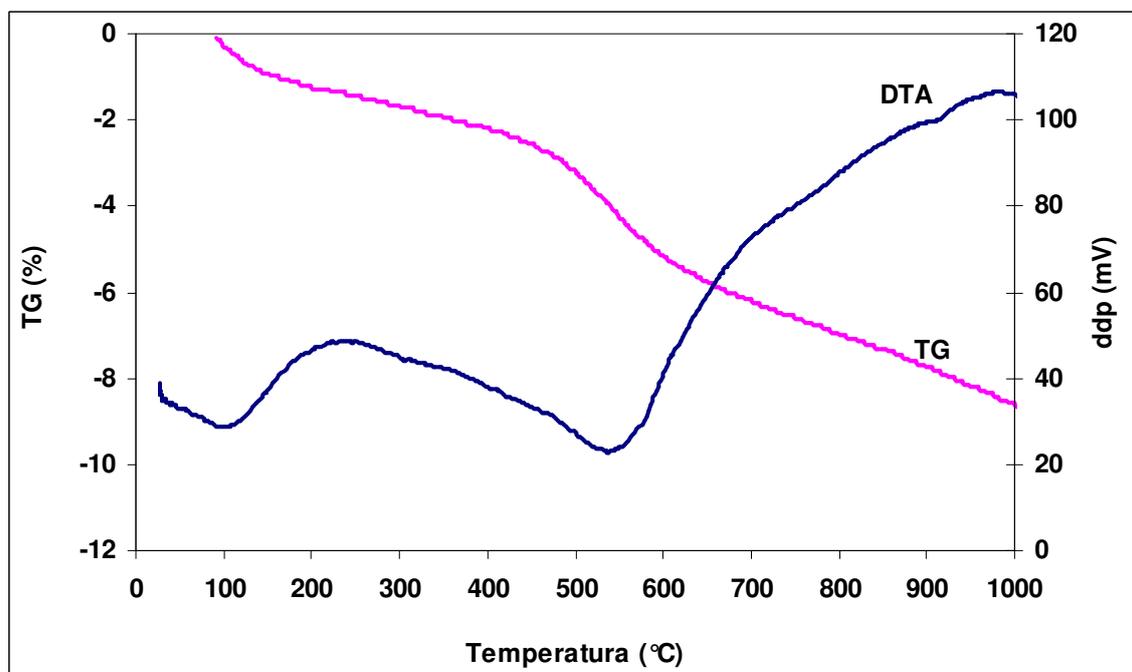


Figura 2: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da amostra AP5.

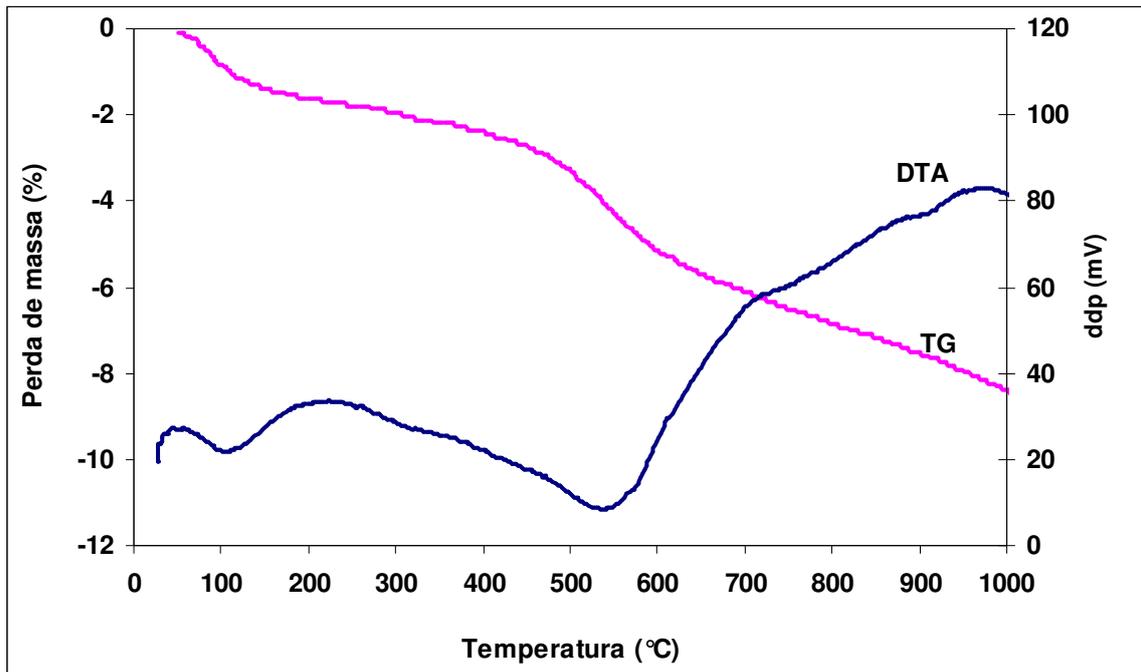


Figura 3: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da amostra AP10.

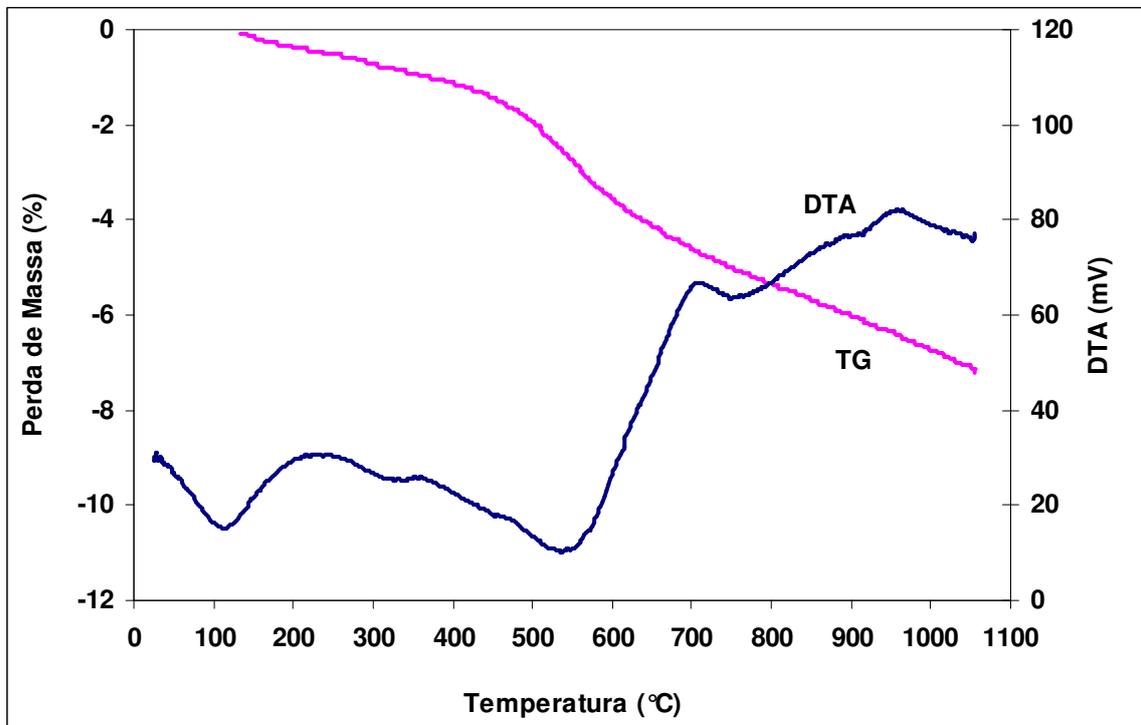


Figura 4: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da amostra AP20.

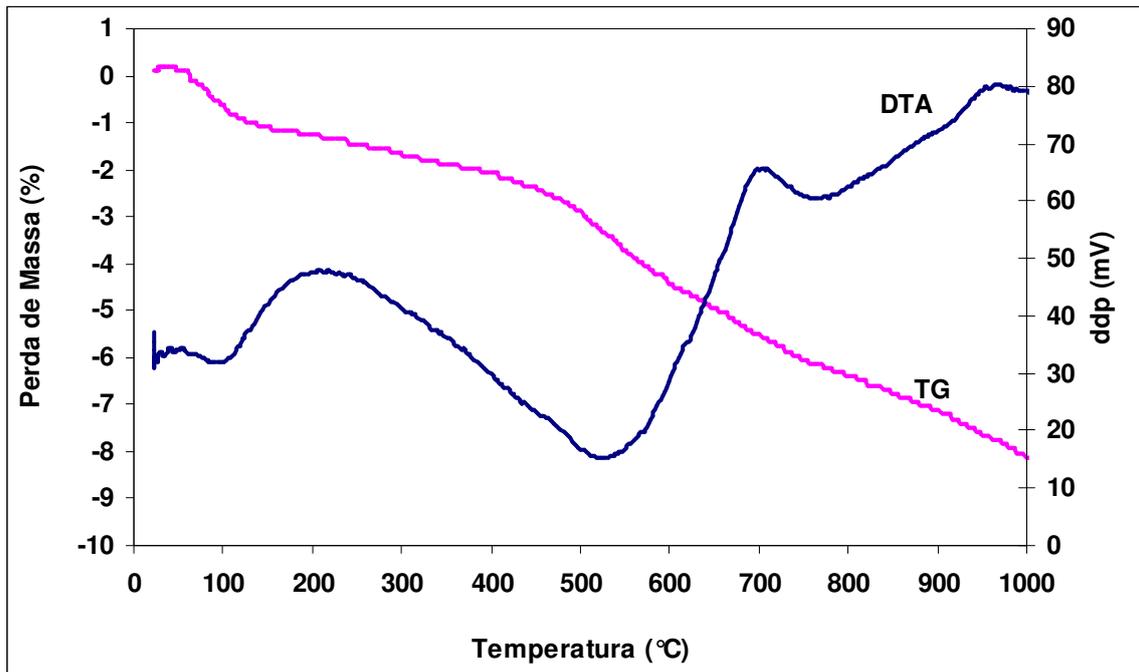


Figura 5: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da amostra AP30.