

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

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO NO
ACABAMENTO DE PEÇAS DE ZAMAC COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A
OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

DANIEL ASSUMPÇÃO BERTUOL

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2003

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

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO NO
ACABAMENTO DE PEÇAS DE ZAMAC COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A
OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

DANIEL ASSUMPÇÃO BERTUOL
Engenheiro Químico

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, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a. Andréa Moura Bernardes
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Prof. Dr. Marcus Vinícius Veleza Ramires

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico à memória de meu pai.
E a minha mãe que sempre esteve comigo.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e estímulo à pesquisa.

À Professora Andréa Moura Bernardes pela orientação, auxílio e dedicação.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann pelas valiosas contribuições prestadas.

Aos demais professores do PPGEM, que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento durante esta caminhada.

Aos funcionários do LACOR, Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Escouto Beltrame e Virgínia Rodrigues Dihl, pelos auxílios prestados e aos funcionários do PPGEM, Ana Paula Pires Freitas e Beatriz Maria Ferraz, pela boa vontade e competência nos serviços prestados.

Ao aluno bolsista Gustavo Benetti pela amizade e auxílio na realização de muitos experimentos.

Ao Químico Marco Antônio Siqueira Rodrigues e ao Engenheiro Químico Franco Amado pela amizade e dicas iniciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LACOR, LACER e LAPOL, pela amizade e estímulo.

As minhas tias Juracema e Julieta e ao Adão meu muito obrigado pelo apoio.

À toda minha família, que me apoiou em todos os momentos.

A empresa Metalsinos que gentilmente cedeu o resíduo para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Composição do resíduo.....	5
3.1.1. Zamac.....	5
3.1.1.1. Composição química.....	5
3.1.1.2. Impurezas.....	7
3.1.1.3. Utilização das ligas de zinco fundidas sob pressão.....	7
3.1.2. Silíca - SiO ₂	8
3.1.3. Resina de uréia-formaldeído (UF).....	13
3.2. Geração de resíduos na produção de peças de zamac.....	14
3.3. Legislação ambiental.....	16
3.4. Caracterização de resíduos.....	17
3.5. Critérios para utilização de resíduos como matéria-prima.....	22
3.6. Processo de fabricação de materiais cerâmicos.....	24
3.6.1. Preparação e Formulação de Massas Cerâmicas.....	24
3.6.2. Conformação por prensagem.....	25
3.6.3. Secagem.....	26
3.6.4. Queima.....	27
3.6.5. Mecanismos de sinterização.....	28
3.6.6. Variáveis do processo de sinterização.....	32
3.6.7. Efeito do programa de queima na sinterização.....	33
3.6.8. Aditivos formadores de fase vítrea.....	34

3.6.9. Sinterização com fase vítrea	35
3.7. Cor em materiais cerâmicos	36
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1. Caracterização do resíduo gerado no processo de acabamento de peças de zamac.....	39
4.2. Caracterização do vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova	40
4.3. Metodologia para confecção dos corpos-de-prova	41
4.3.1. Corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.....	41
4.3.1.1. Preparação do Resíduo	42
4.3.1.2. Prensagem.....	42
4.3.1.3. Secagem.....	42
4.3.1.4. Queima	42
4.3.2. Corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro.....	43
4.3.2.1. Preparação das Matérias-Primas.....	43
4.3.2.2. Formulações	43
4.3.2.3. Prensagem.....	44
4.3.2.4. Secagem.....	44
4.3.2.5. Queima	44
4.3.3. Corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.....	44
4.3.3.1. Preparação das Matérias-Primas.....	45
4.3.3.2. Formulações	45
4.3.3.3. Prensagem.....	45
4.3.3.4. Secagem.....	46
4.3.3.5. Queima	46
4.4. Caracterização dos corpos-de-prova	46
4.4.1. Densidade aparente.....	46
4.4.2. Absorção de água e porosidade aparente	47
4.4.3. Resistência mecânica	48
4.4.4. Retração linear na queima	49
4.5. Compatibilidade ambiental.....	49
4.5.1. Ensaio de solubilização e lixiviação	49
4.5.2. Ensaio para avaliação de emissões gasosas na queima.....	50
4.6. - Mapeamento dos pontos com maior concentração de cor.	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Caracterização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac	53
5.1.1. Análise granulométrica e densidade	53
5.1.2. Composição química.....	54
5.1.3. Teor de umidade	55

5.1.4. Análise mineralógica.....	55
5.1.5. Análise morfológica.....	57
5.1.6. Perda ao fogo e análise térmica	58
5.1.7. Testes de Lixiviação e Solubilização	60
5.2. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.....	61
5.2.1. Porosidade aparente e absorção de água	62
5.2.2. Densidade aparente.....	63
5.2.3. Retração linear.....	66
5.2.4. Resistência mecânica	66
5.3. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro.....	67
5.3.1. Porosidade aparente e absorção de água	68
5.3.2. Densidade aparente.....	69
5.3.3. Retração linear.....	70
5.3.4. Resistência mecânica	72
5.4. Análise microestrutural	73
5.5. Análise mineralógica.....	76
5.6. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.....	79
5.6.1. Porosidade aparente e absorção de água	79
5.6.2. Densidade aparente.....	80
5.6.3. Retração linear.....	80
5.6.4. Resistência mecânica	81
5.7. Cor dos corpos-de-prova	82
5.8. Compatibilidade ambiental da utilização do resíduo como material cerâmico	86
5.8.1. Testes de lixiviação e solubilização	86
5.8.2. Ensaio para avaliação das emissões gasosas.....	87
5.9. Possíveis aplicações do material cerâmico produzido.....	89
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
ANEXO I – Difractogramas dos corpos-de-prova.....	101
ANEXO II – Resultados obtidos na caracterização dos corpos-de-prova.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Máquina vibratória utilizada no processo de tamboreamento.[25]..	15
Figura 2 - Classificação de resíduos de acordo com as Normas Brasileiras.	20
Figura 3 - Desenvolvimento de interpartículas em corpos cerâmicos na transformação ocorrida na microestrutura durante a sinterização. (a) Pó apenas compactado. (b) Estágio inicial (contração do volume de poros). (c) Estágio intermediário (contornos de grãos formando contatos). (d) Estágio final (poros ficando mais lisos) [41].....	30
Figura 4 - Transporte de átomos durante a sinterização: a , Difusão no contorno de grão; b , Difusão na rede; c , Evaporação-Condensação; d , Difusão superficial. [40].....	32
Figura 5 - Redução da concentração dos poros devido à variação no tamanho de grãos [44].....	33
Figura 6 - Modelo de retração pelo rearranjo devido a dissolução de pequenas partículas e reprecipitação de partículas grandes. a) Condição inicial, b) Após rearranjo [40].....	36
Figura 7 - Fases estáveis e metaestáveis da sílica [44].....	8
Figura 8 – Diagrama de equilíbrio da sílica [44].....	9
Figura 9 – a) Estrutura cristalina da sílica; b) Estrutura amorfa da sílica resultante da adição de modificadores de rede [40].	13
Figura 10 – a) Uréia; b) Aldeído fórmico [52].	13
Figura 11 - Polímero reticulado [52].	14
Figura 12– Fluxograma representativo do procedimento experimental utilizado neste trabalho.	38
Figura 13 – Análise granulométrica do vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova.....	41
Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental adotado na produção dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.....	41
Figura 15 – Fluxograma do procedimento experimental adotado para produção dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro.	43
Figura 16 - Fluxograma do procedimento experimental adotado para a confecção dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.	45
Figura 17 – Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).	48
Figura 18- Aparato utilizado para a avaliação dos efluentes gasosos emanados durante a queima da massa cerâmica, formulada com 40% em massa de vidro.....	51
Figura 19 – Análise granulométrica do resíduo seco.....	53
Figura 20- Difratoograma do resíduo seco.	56

Figura 21 - Difratoograma do <i>chip</i> plástico.	56
Figura 22 – Difratoograma do resíduo calcinado a 1100°C.	57
Figura 23 – Morfologia das partículas do resíduo seco, com magnificação de 1000X.	58
Figura 24 - Termograma do resíduo.	59
Figura 25 - Termograma do <i>chip</i> plástico.	60
Figura 26 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.	62
Figura 27 – Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.	62
Figura 28 – Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.	64
Figura 29 – Difratoograma do corpo-de-prova queimado a 1100°C.	64
Figura 30 - Difratoograma do corpo-de-prova queimado a 1200°C.	65
Figura 31 - Difratoograma do corpo-de-prova queimado a 1250°C.	65
Figura 32 – Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.	66
Figura 33 – Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.	67
Figura 34 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.	68
Figura 35 – Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.	68
Figura 36 – Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.	70
Figura 37 – Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.	71
Figura 38 – Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.	72
Figura 39 – Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro.	74
Figura 40 - Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro.	75
Figura 41 – Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro com patamar de queima de 4 horas. a) Superfície não atacada. b) Superfície atacada com ácido fluorídrico.	76
Figura 42 - Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.	79
Figura 43 - Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.	79

Figura 44 - Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro	80
Figura 45 - Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.	81
Figura 46 - Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.	81
Figura 47 – Fotografia de um corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior a 125 μ m e superior a 0 μ m.	84
Figura 48 - Mapeamento do corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior a 125 μ m e superior a 0 μ m.	85
Figura 49 - Fotografia de um corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior 125 μ m e superior a 63 μ m.	85
Figura 50 - Mapeamento do corpo-de-prova da confeccionado com vidro com granulometria inferior 125 μ m e superior a 63 μ m.	86
Figura 51 – Análise cromatográfica a gás com detector seletivo de massas (GC/MSD).	89
Figura 52- Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 0% de vidro e patamar de queima de 2 horas.....	101
Figura 53- Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 0% de vidro e patamar de queima de 4 horas.....	101
Figura 54 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 10% de vidro e patamar de queima de 2 horas.....	102
Figura 55 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 10%de vidro e patamar de queima de 4 horas.....	102
Figura 56 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 20% de vidro e patamar de queima de 2 horas.....	103
Figura 57 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 20% de vidro e patamar de queima de 4 horas.....	103
Figura 58 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro e patamar de queima de 2 horas.....	104
Figura 59 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro e patamar de queima de 4 horas.....	104
Figura 60 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro e patamar de queima de 2 horas.....	105
Figura 61 – Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro e patamar de queima de 4 horas.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Designação, identificação comercial e composição química para lingotes de ligas de zinco[21].	6
Tabela 2– Composição química típica de vidros comerciais.	10
Tabela 3 – Polimorfismo da sílica.	12
Tabela 4 - Composição química do vidro.	40
Tabela 5-Análise química do resíduo de zamac.	55
Tabela 6- Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de Lixiviação NBR 10005 [29] e Solubilização NBR10006 [30]	61
Tabela 7 – Resultado das Análises de Difração de Raio-X	78
Tabela 8- Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de Lixiviação NBR 10005 [29] e Solubilização NBR10006 [30] dos corpos-de-prova.	87
Tabela 9 Limites de absorção de água e de resistência mecânica a flexão para placas cerâmicas para revestimento segundo NBR 13818[87].	90
Tabela 10 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%) - Figura 26 (Somente com o Resíduo).	106
Tabela 11 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%) - Figura 27 (Somente com o Resíduo).	106
Tabela 12 - Resultados obtidos na determinação da densidade aparente - Figura 28 (Somente com o Resíduo).	107
Tabela 13 – Resultados obtidos na determinação da Retração Linear (%) - Figura 32 (Somente com o Resíduo).	107
Tabela 14 – Resultados obtidos na determinação da Resistência mecânica à flexão (MPa) - Figura 33 (Somente com o Resíduo).	108
Tabela 15 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%) - Figura 34 (Formulações de Resíduo e Vidro).	108
Tabela 16 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%) - Figura 35 (Formulações de Resíduo e Vidro).	109
Tabela 17 – Resultados obtidos na determinação da Densidade aparente - Figura 36 (Formulações de Resíduo e Vidro).	109
Tabela 18 – Resultados obtidos na determinação da Retração linear (%) - Figura 37 (Formulações de Resíduo e Vidro).	109
Tabela 19 – Resultados obtidos na determinação da Resistência mecânica à flexão (MPa) - Figura 38 (Formulações de Resíduo e Vidro).	110
Tabela 20 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%) - Figura 42 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro).	110
Tabela 21 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%) - Figura 43 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro).	111

Tabela 22 – Resultados obtidos na determinação da Densidade aparente - Figura 44 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro).....	111
Tabela 23 – Resultados obtidos na determinação da Retração linear (%) - Figura 45 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro).....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	= Associação Brasileira de Normas Técnicas
UF	= Resina de Uréia-Formaldeído
XRF	= Fluorescência de Raios – X
MEV	= Microscópio Eletrônico de Varredura
TG	= Análise Termogravimétrica
DTA	= Análise Diferencial
Dap	= Densidade Aparente
Pap	= Porosidade Aparente
AA	= Absorção de Água
σ	= Resistência Mecânica a Flexão
RL	= Retração Linear
ASTM	= American Society for Testing and Materials
NBR	= Norma Brasileira
ND	= Não detectado
GC/MSD	= Cromatografia a gás com detector seletivo de massas.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente, associada com o aumento da população e conseqüentemente da geração de resíduos, induz pesquisas no sentido de viabilizar o aproveitamento de resíduos como matéria-prima para a produção de materiais.

O resíduo sólido gerado no processo de acabamento de peças de zamac é, devido às suas características iniciais, uma fonte potencialmente interessante de matéria-prima para a obtenção de produtos cerâmicos.

Este trabalho apresenta um estudo de obtenção de materiais cerâmicos utilizando o resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac como matéria-prima.

Para tanto, foi realizada a caracterização do resíduo através de análise química, mineralógica, morfológica, termogravimétrica, granulométrica, determinação do teor de umidade, perda ao fogo, área superficial, bem como a caracterização quanto aos riscos ao meio ambiente.

Para comprovar o potencial de utilização do resíduo como matéria-prima para a produção de materiais cerâmicos foram confeccionados corpos-de-prova utilizando somente o resíduo. Estes corpos-de-prova foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas e mecânicas.

Devido ao fato dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo apresentarem alta porosidade e conseqüentemente baixa resistência mecânica, foram confeccionados corpos-de-prova com diferentes formulações de vidro adicionado ao resíduo. O vidro utilizado foi caracterizado quanto a sua distribuição granulométrica e composição química. Estes corpos-de-prova foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas, mecânicas, mineralógicas, microestruturais. Também foi avaliada a compatibilidade ambiental do processo de queima de corpos-de-prova, através da determinação das emissões gasosas geradas no processo.

Os resultados obtidos demonstram que o material cerâmico produzido pode ser utilizado como placas cerâmicas para revestimento.

ABSTRACT

The increasing concern with the environment, associated with the population growing and consequently of the wastes generation, induces researches in the way of making possible the use of wastes as raw material for the materials production. The solid waste generated in the finishing process of zamak components, is due its initial characteristics an interesting raw material source to obtaining ceramics materials.

This work presents a study to obtaining ceramics materials using the solid waste generated in the finishing process of zamak components as raw material.

Therefore, the characterization of the waste was accomplished through chemical, mineralogical, morphological, thermal and granulometric analyses, moisture content, lost of fire and superficial area determinations, as well as the characterization of the risks to the environment.

To verify the potential to use this waste as raw material to the production of ceramics materials, samples were made using just the waste. These samples were characterized in relation to its physical and mechanical properties.

Due to the fact of the samples made just with the waste presented high porosity and consequently low mechanical strength, samples with different glass formulations added to the waste were made. The glass was characterized in relation to its granulometric distribution and chemical composition. These samples were characterized about its physical, mechanical, mineralogical and microstructural properties. Also was evaluated the environmental compatibility of the ceramic burn process, through the determination of the gaseous emissions generated in the process.

The obtained results demonstrated that the ceramic material produced can be used as ceramic plates for coating.

1. INTRODUÇÃO

A transformação da matéria e a geração de resíduos fazem parte da vida e da atividade humana. Inicialmente, o homem foi submetido às leis da natureza; posteriormente, tentou entendê-las e modificá-las.

Os resíduos gerados inicialmente eram basicamente excrementos. Posteriormente, com o início da atividade agrícola e da produção de ferramentas de trabalho e de armas, surgiram os restos da produção e os próprios objetos, após a sua utilização. Como os materiais utilizados eram em grande parte de origem natural, a sua disposição inadvertida não causava grandes impactos ao meio ambiente. Além disso, o crescimento e a densidade populacional não tinham a importância atual.

A evolução da população e a forte industrialização ocorrida nos últimos anos determinaram o crescimento vertiginoso da quantidade gerada de resíduos das mais diversas naturezas, que determinaram um processo contínuo de deterioração ambiental com sérias implicações na qualidade de vida do homem[1].

A disposição ordenada de resíduos urbanos e industriais é uma parte fundamental de uma infra-estrutura de assentamentos humanos orientada segundo os princípios básicos de higiene. Além disso a disposição ordenada de resíduos é parte essencial da gestão de resíduos cujo objetivo deve ser:

- Proteger a saúde humana;
- Contribuir com a qualidade de vida mediante a melhoria das condições ambientais;
- Conservar o equilíbrio ecológico do meio ambiente, especialmente do solo e águas subterrâneas e restabelecer o equilíbrio onde este foi perturbado;
- Garantir a disposição correta dos resíduos sólidos gerados pela população, comércio e indústria segundo a quantidade e tipo de resíduos, tendo em conta o princípio de prevenção e aproveitamento[2].

A geração cativa de resíduos oriundos de processamentos industriais acarreta a necessidade de seu tratamento de acordo com a legislação ambiental em vigor. Tradicionalmente, a indústria enfrentou este problema através da deposição cumulativa dos resíduos industriais, como permitida na lei.

Modernamente, a problemática do tratamento destes resíduos apresenta duas alternativas prioritárias: uma, o estudo do processo de fabricação em si, gerador de resíduos, procurando otimizá-lo no intuito de minimizar sua produção; outra, a idéia da reciclagem, que transforma o resíduo em matéria-prima para outros processos de fabricação.

Materiais com as características de alguns resíduos industriais podem constituir uma interessante fonte de matéria-prima para a indústria cerâmica em geral. Vários estudos vem sendo desenvolvidos com o objetivo de utilizar resíduos como matéria-prima para a produção de cerâmicas e vidros, como por exemplo, a utilização de escórias e cinzas oriundas de processos de incineração de resíduos municipais [3 - 11], utilização de cinzas de casca de arroz [12], utilização de cinzas de processos de geração de energia [13], utilização de cinzas geradas na combustão de resíduos industriais [14], utilização de catalisadores de craqueamento catalítico já usados[15-16], utilização de resíduos de processos hidrometalúrgicos e de mineração[17-19], reutilização do vidro de lâmpadas fluorescentes[20].

A indústria cerâmica produz uma série de itens entre eles vasos, porcelanas e cerâmicas para a construção civil, como tijolos, telhas e pisos. As cerâmicas são fabricadas a partir de massas moldáveis que adquirem resistência mecânica quando submetidas a altas temperaturas. Além das argilas que conferem coesão e plasticidade, as massas cerâmicas também incluem em sua composição materiais inertes que conferem suporte estrutural e auxiliam o corpo cerâmico conformado a manter sua forma durante a secagem e a queima. O quartzo é o material inerte mais amplamente utilizado e é normalmente obtido através da areia ou xisto.[4] O quartzo também é uma das principais matérias-primas na indústria do vidro.

A indústria cerâmica é portanto um grande consumidor de quartzo e este fato torna o resíduo sólido gerado na rebarbação de ligas metálicas como o zamac por suas características iniciais uma interessante fonte de matéria-prima.

A geração deste resíduo ocorre na retirada das rebarbas das peças de zamac. Estas rebarbas são resultantes de pequenas aberturas entre os moldes onde o metal líquido (zamac) é injetado. Para a rebarbação são utilizados *chips* plásticos. Estes *chips* plásticos juntamente com as peças de

zamac são colocados em uma máquina vibratória, em um processo conhecido como tamboreamento. Neste processo ocorre a retirada das rebarbas bem como o desgaste dos *chips* plásticos, que são constituídos preponderantemente por quartzo e por uma resina de úreia-formaldeído.

O resíduo em questão além de apresentar em sua composição química quartzo e outros óxidos que podem formar cerâmicas tecnicamente interessantes apresenta baixa granulometria dispensando a etapa de cominuição, reduzindo os custos com energia no processamento cerâmico.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi de estudar o potencial de utilização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac como matéria-prima para a obtenção de materiais cerâmicos.

2.2. Objetivos específicos

Com o objetivo de atingir a meta especificada acima, fazem parte deste trabalho:

- 1- Caracterização do resíduo segundo sua composição química e propriedades físicas, tais como umidade natural, perda ao fogo, densidade real, área superficial, distribuição granulométrica, análise termogravimétrica, análise morfológica e mineralógica.
- 2- Avaliação da compatibilidade ambiental do resíduo através de ensaios de solubilização e lixiviação.
- 3- Formulação de massas cerâmicas utilizando o resíduo como matéria-prima para a obtenção de produtos cerâmicos;.
- 4- Processamento cerâmico (moagem, conformação, secagem e queima) das massas formuladas;
- 5- Determinação das propriedades físicas (retração linear, porosidade absorção de água, densidade aparente e resistência mecânica) dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo;
- 6- Determinação das características microestruturais e mineralógicas dos corpos cerâmicos, bem como a caracterização quanto ao surgimento de cor.
- 7- Determinação da composição das emissões gasosas geradas durante a etapa de queima do material cerâmico.
- 8- Avaliação das possíveis utilizações do material cerâmico produzido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Composição do resíduo

O resíduo sólido gerado no processo de acabamento de peças de zamac é composto pelos óxidos dos metais presentes na liga como ZnO, Al₂O₃ e CuO entre outros. O resíduo também é constituído por SiO₂ e uma resina de uréia-formaldeído ambos oriundos do desgaste dos *chips* plásticos usados no processo de rebarbação.

3.1.1. Zamac

As ligas de zinco usadas industrialmente para fundição sob pressão são as comercialmente chamadas “zamac”. São ligas de zinco com alumínio, cobre e magnésio. De todas as ligas não ferrosas para fundição sob pressão, as ligas de zinco são as que possuem maior campo de utilização, devido às suas particulares propriedades físicas, mecânicas e de fundição, associadas a uma capacidade de poderem ser facilmente revestidas por eletrodeposição (cobreação, niquelação e cromação) ou por pinturas com tintas e vernizes.

Os seus baixos pontos de fusão (aproximadamente 385°C) conferem ao molde permanente longa vida, permitindo a produção de grandes séries de peças fundidas. A grande fluidez dessas ligas facilita a obtenção de peças de formato complexo e de paredes finas. Podem ser usadas também para a fundição por gravidade em moldes permanentes. São metais de fácil usinagem [28].

3.1.1.1. Composição química

A Associação Brasileira de Normas Técnicas estabelece através da norma P-CB-10 a classificação para as ligas de zinco para fundição.

O fator determinante da grande estabilidade das características mecânicas e dimensionais das peças fundidas sob pressão em ligas de zinco é a pureza dos componentes da liga. O zinco utilizado no preparo da liga é do tipo *special high grade*, com teor mínimo de 99,997%.

Das ligas indicadas na Tabela 1, as que têm uso mais difundido são: zamac 3 e zamac 5. Os elementos de liga apresentam os seguintes efeitos:

Alumínio – É o elemento adicionado em maior teor, por aumentar sensivelmente a resistência e a dureza da liga, bem como sua fluidez, permitindo a obtenção de peças fundidas de formatos complicados. Outra vantagem dessa adição é de diminuir a ação corrosiva do zinco líquido sobre as partes de aço da máquina e das ferramentas de injeção.

Magnésio – Apesar do teor de magnésio especificado ser relativamente pequeno, este metal tem grande influência nas propriedades das ligas de zinco para fundição sob pressão. Sendo o magnésio mais eletronegativo que o zinco, inibe a corrosão intergranular da liga e, associando-se ao eutético do chumbo, cádmio e estanho nos contornos de grão, reduz a diferença de potencial entre o zinco e o eutético.

Cobre – A adição de cobre aumenta a resistência à corrosão, a resistência mecânica e a dureza da liga. Entretanto, o teor não deve exceder a 1,25%, pois, acima deste, a liga torna-se instável por ficar sujeita ao “envelhecimento”, reduzindo, sensivelmente, sua resistência ao choque. Um teor de cobre acima de 0,6% já provoca o fenômeno da precipitação, o qual afeta a estabilidade dimensional da peça.

Tabela 1 – Designação, identificação comercial e composição química para lingotes de ligas de zinco[28].

Designação	Identificação comercial	Composição química (%limites)			
		Al	Cu	Mg	Zn
ZnAl4	Zamac 3	3,9-4,3	-	0,03-0,06	diferença
ZnAl4Cu	Zamac 5	3,9-4,3	0,75-1,25	0,03-0,06	diferença
ZnAl4Cu3	Zamac 2	3,9-4,3	2,5-2,9	0,03-0,06	diferença
ZnAl6Cu	Zamac 610	5,6-6,0	1,2-1,6	-	diferença

3.1.1.2. Impurezas

As impurezas chumbo, cádmio e estanho estão invariavelmente associadas ao minério de zinco e, dessa forma, permanecem em uma certa quantidade no metal zinco. Entretanto, desde que mantidas dentro dos limites especificados, é possível obter um metal de alta qualidade, adequado à fabricação de ligas para fundição sob pressão.

3.1.1.3. Utilização das ligas de zinco fundidas sob pressão

O zamac 3 é recomendado para muitas aplicações usuais, onde são utilizadas peças fundidas sob pressão. Apresenta maior estabilidade dimensional que o zamac 5 e se comporta melhor no “tratamento de estabilização”, aplicados nos casos onde são especificadas tolerâncias dimensionais estreitas.

O zamac 5 é algumas vezes preferido ao zamac 3, por seu maior limite de resistência, dureza e maior resistência a fluência. Porém, especialmente, devido a sua maior resistência ao desgaste, é recomendado para a fundição de peças, como engrenagens, buchas, etc.

As principais aplicações podem ser classificadas nos seguintes grupos:

1 – Componentes de automóveis: grades de radiadores, armações de lanternas maçanetas, fechaduras, carcaças de instrumentos, buchas engrenagens de instrumentos e muitos outros.

2 – Componentes de aparelhos eletrodomésticos: carcaças de liquidificadores, batedeiras, aspiradores e ventiladores; maçanetas, letras, dobradiças de refrigeradores; componentes de relógio, grades de rádio e televisores, etc.

3 – Componentes de equipamentos elétricos: coberturas de motores, roldanas, microfones, engrenagens, caixas terminais e outros componentes de instrumentos.

4 – Brinquedos e, particularmente, miniaturas.

5 – Componentes de ferragens para a construção civil, marcenaria e utilidades diversas.

3.1.2. Silíca - SiO₂

A sílica é um composto químico que pode ser encontrado na natureza puro ou em associações que dão origem a feldspatos, silicatos de magnésio e zircônia, sílico-aluminosos, dentre outros[53]. A sílica pura é encontrada em rochas de quartzo, na areia, arenitos e quartzitos.

A sílica pura pode ser obtida estruturalmente como amorfa ou cristalina. As transformações acentuadas, ocorridas nos materiais cerâmicos silicosos, são devidas a cristalinidade predominante que constitui-se, segundo os diagramas de fase, de quartzo, tridimita e cristobalita como demonstrado na Figura 1 e na Figura 2.

A sílica cristalina existe em diferentes formas polimórficas, correspondentes às diferentes combinações dos grupos tetraédricos. As três estruturas básicas, quartzo, tridimita e cristobalita, apresentam duas ou três diferentes formas. As formas mais estáveis são quartzo- α , abaixo de 573°C; quartzo- β de 573°C a 867°C; tridimita- β , de 876 °C a 1470°C; cristobalita- β , de 1470 a 1710°C; e sílica líquida acima de 1710°C[52].

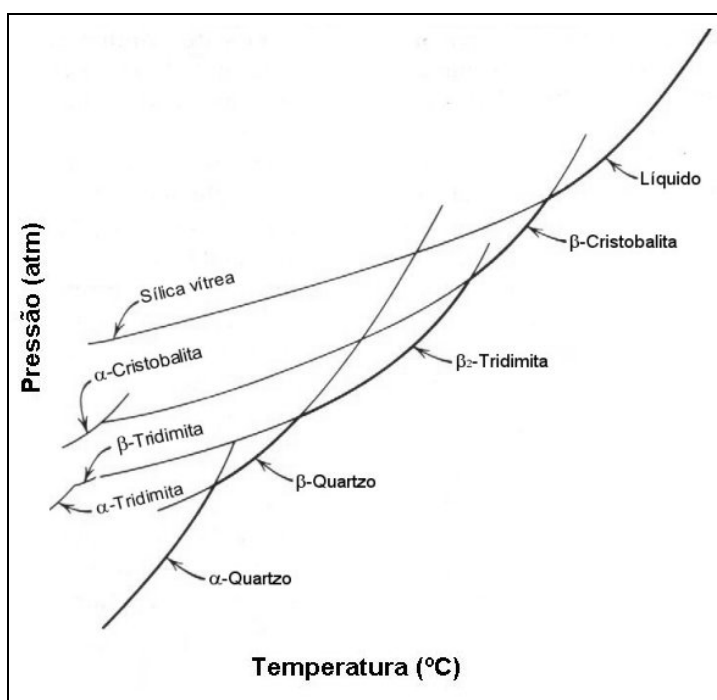


Figura 1 - Fases estáveis e metaestáveis da sílica [52]

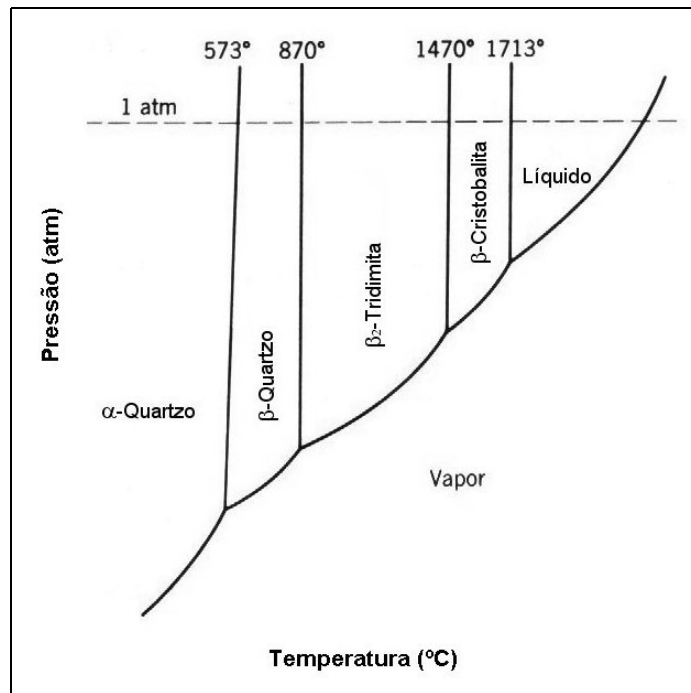


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio da sílica [52].

São características típicas da sílica, a alta refratariedade, resistência a ataques químicos, resistência a choque térmico, resistência mecânica e, quando cristalina, polimorfismo acentuado.

A sílica é um composto amplamente utilizado na indústria química inorgânica, com grande ênfase na indústria cerâmica, principalmente como matéria-prima para fabricação de vidros, refratários, isolantes térmicos e abrasivos.

Muitos materiais cerâmicos contêm silicatos, em parte, porque os mesmos são abundantes e baratos e, em parte, porque possuem certas propriedades distintas que são úteis[21].

A mais importante aplicação da sílica é na produção de vidros, onde apresenta-se como componente básico como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2– Composição química típica de vidros comerciais. [22]

	(% em peso)					
	Branco	Verde	Float glass	Pyrex	Cristal	Temperado
SiO₂	73,0	72,0	72,8	81,0	60,0	75,5
Al₂O₃	1,5	2,6	0,7	2,0	0,02	0,3
CaO	11,3	11,4	8,7	0,3	-	6,5
PbO	-	-	-	-	24,0	-
MgO	0,1	0,1	3,6	0,2	-	-
Na₂O	13,0	12,5	13,7	4,5	1,0	14,8
K₂O	1,0	0,2	0,2	0,1	14,9	2,0
B₂O₃	-	-	-	11,4	-	-
Fe₂O₃	0,04	0,1	0,1	0,15	0,02	0,01
Cr₂O₃	-	0,2	-	-	-	-

Os vidros são um grupo particular de cerâmicas. São silicatos não cristalinos que em sua composição contêm outros óxidos como CaO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃ os quais influenciam as propriedades dos vidros [23]. Quantidades apreciáveis da maioria dos óxidos inorgânicos podem ser incorporadas nos vidros de sílica. Elementos que podem substituir o silício são chamados de formadores de rede. A maioria dos cátions mono e divalentes não entram na rede porém formam ligações iônicas com os átomos de oxigênio e são chamados de modificadores de rede. Alguns íons divalentes como magnésio e zinco podem ser formadores de rede ou modificadores de rede dependendo da natureza e quantidade dos outros constituintes do vidro[24].

Devido à sílica, os vidros apresentam excelentes propriedades dielétricas, alta resistência química, baixo coeficiente de expansão térmica, alta viscosidade, elevada estabilidade térmica e transparência para o raio ultravioleta. Na composição básica dos vidros, dependendo da aplicação, são inseridos outros compostos que modificam e melhoram suas propriedades físicas, como por exemplo, o óxido de alumínio, que aumenta a estabilidade térmica, e o óxido de boro, que confere maior durabilidade ao produto.

Além do uso na produção de vidros, a sílica na forma de álcalis silicatados, isto é, sódio e potássio silicatados, é amplamente utilizada na

produção de detergentes, sílica gel, adesivos, catalisadores, zeólitas, adubos e na confecção de fibras (*fibers glass*) têxteis, que se caracterizam por elevada resistência e estabilidade química.

A sílica, mesmo apresentando um polimorfismo acentuado, tem como uma de suas aplicações principais o uso como matéria-prima para obtenção de refratários para coqueria. Seu emprego justifica-se devido à capacidade do material de suportar cargas de 0,3 a 0,5 MPa até 1700°C, mantendo boa estabilidade volumétrica acima de 600°C e resistir às cinzas ácidas resultantes do processo de coqueificação. Os refratários de sílica usados nas paredes das câmaras de combustão devem apresentar alta cristalinidade e condutividade térmica para satisfazer as condições de produtividade das modernas coquearias.

A sílica é também largamente utilizada como matéria-prima para a produção de materiais de construção civil do tipo cimento, concretos e argamassas, cerâmica estrutural, tubos cerâmicos, telhas vitrificadas, pisos e azulejos esmaltados, porcelanas, louças sanitárias e de mesa. No cimento, argamassas e concretos, a sílica tem fundamental importância pois é responsável pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento dos produtos.

Muitas das propriedades químicas e físicas dos materiais cerâmicos resultam das fases constituintes, dos arranjos entre estas e do grau de defeitos. As cerâmicas silicosas apresentam propriedades diretamente ligadas a quantidade, forma (amorfa ou cristalina) e fases presentes da sílica [53].

A sílica na forma cristalina, estrutura formada de átomos orientados a longa distância, bem como a sílica amorfa são apresentados na Figura 3 [48]. A sílica cristalina é um produto com baixa reatividade e que apresenta polimorfismo acentuado.

As transformações estruturais resultantes do polimorfismo, modificam as células cristalinas e geram formas cúbicas diferenciadas que se alteram em função da temperatura, provocando variações dimensionais. Como as várias espécies tem densidades significativamente diferentes como demonstrado na Tabela 3 a transformação de uma espécie em outra, com a elevação da temperatura, ocorre com expansão que é, no caso da

transformação do quartzo em tridimita de 16% em volume, e no caso do quartzo em cristobalita de 14% em volume (a tridimita transforma-se em cristobalita com uma ligeira diminuição de volume) [25].

Tabela 3 – Polimorfismo da sílica.

Transformação	Sistema cristalino	D _{ap} (g/cm ³)
Quartzo $\alpha \rightarrow \beta$	Trigonal \rightarrow Hexagonal	2,651-2,533
Quartzo $\alpha \rightarrow$ Tridimita α	Trigonal \rightarrow Hexagonal	2,651-2,262
Quartzo $\alpha \rightarrow$ Cristobalita α	Trigonal \rightarrow Tetragonal	2,651-2,320
Tridimita $\alpha \rightarrow \beta$	Hexagonal \rightarrow Hexagonal	2,262-2,228
Cristobalita $\alpha \rightarrow \beta$	Tetragonal \rightarrow Cúbico	2,320-2,229
Tridimita $\alpha \rightarrow$ Cristobalita α	Hexagonal \rightarrow Tetragonal	2,262-2,320
Quartzo $\alpha \rightarrow$ Sílica amorfa	Trigonal \rightarrow Amorfo	2,651-2,21

É importante chamar a atenção para o “paradoxo da sílica” em que um tijolo mais denso tem normalmente mais porosidade. A habitual relação inversa entre porosidade e densidade só é válida quando as características do material não se alteram. Como, com a elevação da temperatura que favorece a sinterização e a diminuição de porosidade, a sílica se transforma numa forma menos densa, o resultado global é a diminuição não só da porosidade mas também da densidade[25].

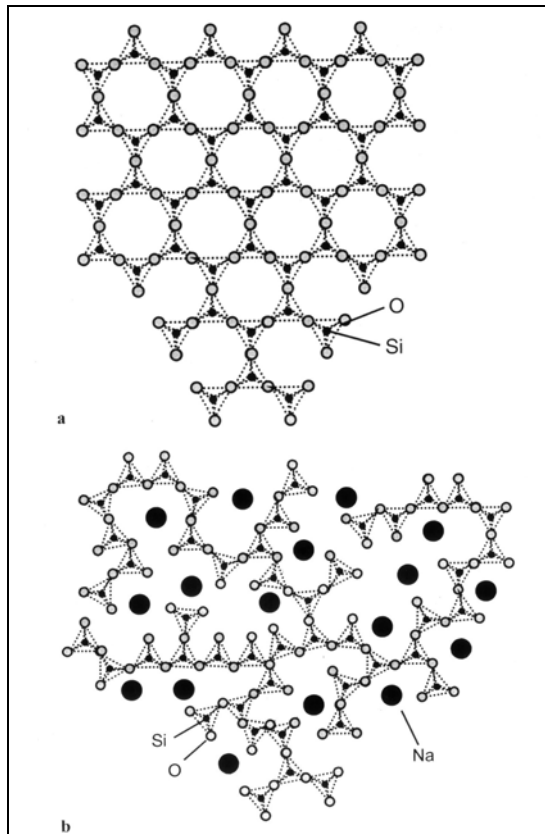


Figura 3 – a) Estrutura cristalina da sílica; b) Estrutura amorfa da sílica resultante da adição de modificadores de rede [48].

3.1.3. Resina de uréia-formaldeído (UF)

As resinas de uréia-formaldeído são formadas através da reação entre os monômeros uréia e formaldeído formando mono e dimetil-ol uréias, os quais são os pré-polímeros para a resina de UF [26].

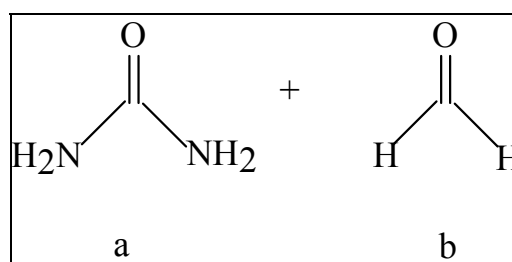


Figura 4 – a) Uréia; b) Aldeído fórmico [26].

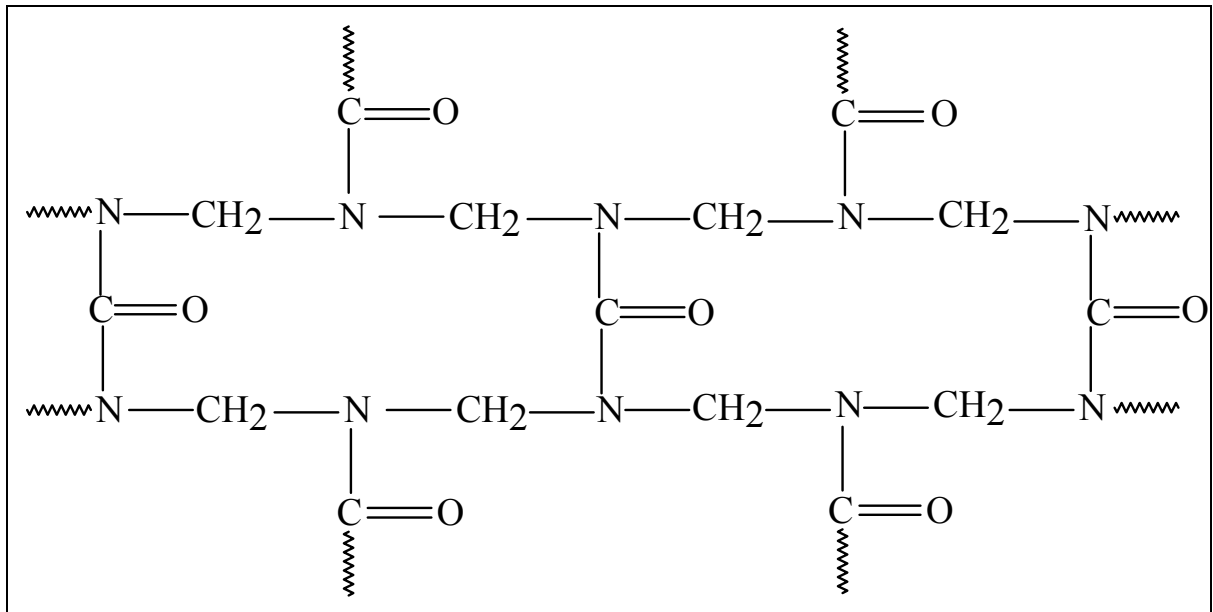


Figura 5 - Polímero reticulado [26].

As resinas de uréia-formaldeído tem amplo uso devido a seu baixo custo e a possibilidade de pigmentação numa grande variedade de cores. As resinas de uréia-formaldeído apresentam boa resistência mecânica, térmica e química. As aplicações típicas das resinas de uréia-formaldeído são chapas de compensado para móveis, divisórias, acabamento de tecidos, vernizes para revestimentos de pisos, adesivos para madeira, moldados duros e resistentes à compressão e ao impacto [27].

3.2. Geração de resíduos na produção de peças de zamac

O processo de acabamento das peças de zamac [28], produzidas por injeção sob pressão [29 - 30], consiste na rebarbação e limpeza das peças metálicas[31]. As rebarbas são resultado do escoamento do metal líquido através de pequenas aberturas entre os moldes onde o metal é injetado.

O processo utilizado para limpeza e rebarbação das peças metálicas é conhecido como tamboreamento. O sistema permite limpar, decapar, rebarbar, arredondar cantos, nivelar, alisar, polir e lustrar lotes de peças de uma só vez. A grande vantagem do processo está na uniformidade do acabamento e do padrão de qualidade obtido em grandes produções.

O processo consiste na colocação das peças metálicas em uma máquina vibratória preenchida com abrasivos, conhecidos como *chips* plásticos, com um fluxo contínuo de água de lavagem, onde devido ao atrito entre as peças e os *chips* plásticos, causado pela vibração da máquina, ocorre a limpeza e retirada de rebarbas das peças de zamac bem como o desgaste dos *chips* plásticos, gerando um resíduo na forma de um lodo acizentado.

Os *chips* plásticos utilizados no processo de acabamento de peças de zamac são constituídos de uma resina de uréia-formaldeído e de quartzo. Estes *chips* plásticos são fabricados em formas geométricas variadas como cônicas, triangulares, esféricas e piramidais.

A Figura 6 demonstra o princípio de funcionamento de uma máquina vibratória utilizada no processo de tamboreamento. Pode-se observar o movimento cíclico das peças causado pela vibração da máquina. A constante agitação das peças metálicas bem como dos *chips* assegura um mesmo nível de acabamento para todas as peças[32].

Atualmente no Brasil este resíduo é depositado em aterros sem que se tenha encontrado uma forma efetiva para sua reciclagem.

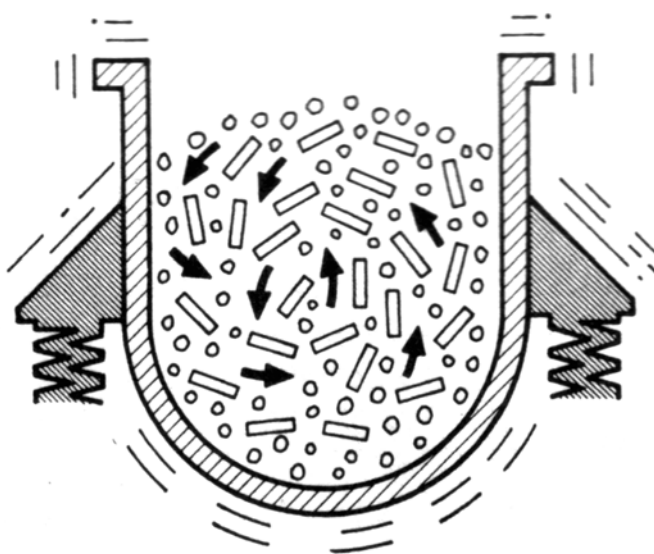


Figura 6- Máquina vibratória utilizada no processo de tamboreamento.[32]

3.3. Legislação ambiental

Atualmente a geração de resíduos sólidos tornou-se um grande problema devido à sua inevitabilidade, à sua crescente multiplicação e às condições cada vez mais limitantes para seu descarte final.

Com o constante aumento da população mundial, o consumo em geral é crescente e, portanto, a produção de resíduos também é crescente. O aumento conjugado da população e da geração de resíduos conduz a um cenário onde se torna obrigatória a criação de condições cada vez mais limitantes para o descarte dos resíduos como forma de conciliar e manter a qualidade de vida.

Atualmente a tendência é o estabelecimento de políticas que levem à prevenção e redução do volume dos resíduos desde o início do processo produtivo e em todas as etapas seguintes, além da recuperação dos recursos dos resíduos.

A resolução CONAMA/nº 006 de 15 de junho de 1988 foi criada com o objetivo de elaborar diretrizes nacionais, visando o controle dos resíduos gerados no parque industrial do País. Para isto, consta da resolução um inventário com informações a respeito da geração, características e destino final de resíduos prejudiciais à saúde humana e a o meio ambiente.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Lei Estadual N° 9.921 de 27 de julho de 1993 dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos. Estabelece a Lei que toda 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, estimulação da 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 do incentivo à criação de associações de catadores de resíduos e de consórcios que viabilizem soluções para os problemas ambientais.

Cabe a Fundação Estadual de Proteção Ambiental – FEPAM – licenciar os projetos de gerenciamento de resíduos. Esses 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 a redução da quantidade gerada e o perfeito controle de possíveis efeitos ambientais.

3.4. Caracterização de resíduos

A reutilização de resíduos como matéria-prima para a confecção de um outro material é governado por legislação específica de cada país[33]. 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[34].

As propriedades químicas normalmente avaliadas são a composição química elementar total, concentração de sais e solubilidade.

As propriedades físicas que caracterizam o material são a granulometria, densidade, área superficial, porosidade, umidade, heterogeneidade e textura.

Para avaliação da compatibilidade ambiental de resíduos que serão utilizados como matéria-prima ou dispostos em aterros, diferentes características devem ser avaliadas. No Brasil a avaliação deve ser realizada de acordo com as normas NBR 10004, 10005, 10006 [35-36-37] conforme apresentado na Figura 7. O teste de lixiviação NBR 10005 é análogo ao *American Extraction Procedure Toxicity Test*[38-39]

Periculosidade é uma característica apresentada por um resíduo, que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar[35-40]

- a) risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças;

- b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada.

Um resíduo também apresenta periculosidade se apresentar uma das seguintes características[35]

- a) inflamabilidade: resíduos que podem inflamar sob certas condições ou que são espontaneamente inflamáveis.
- b) corrosividade: resíduos corrosivos são ácidos ou bases que são capazes de corroer metais.
- c) reatividade: resíduos reativos são instáveis sob condições “normais”. Eles podem causar explosões, fumaças tóxicas, gases ou vapores quando misturados com água.
- d) patogenicidade: resíduo patogênico é aquele que contém microorganismos ou suas toxinas são capazes de produzir doenças.
- e) toxicidade: resíduos tóxicos são prejudiciais ou fatais quando ingeridos ou absorvidos. Quando resíduos tóxicos são dispostos no solo, pode ocorrer lixiviação e poluir a água. A toxicidade é definida através de ensaios em laboratórios: no Brasil, conforme as Normas da ABNT NBR10005 e 10006 (Lixiviação de resíduos e Solubilização de Resíduos, respectivamente). A partir dos ensaios é identificada a concentração máxima dos contaminantes no lixiviado, acima da qual são prejudiciais a saúde humana e ao meio ambiente.

Com relação à toxicidade, os ensaios de lixiviação e solubilização editados pela ABNT indicam uma caracterização de resíduos em três diferentes classes: Classe I (Perigosos), Classe II (Não-Inertes) e Classe III (inertes) [35-36-37]

São classificados como resíduos Classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos sobre as pessoas, animais e plantas, e ao meio ambiente, quando manuseados de forma inadequada[35].

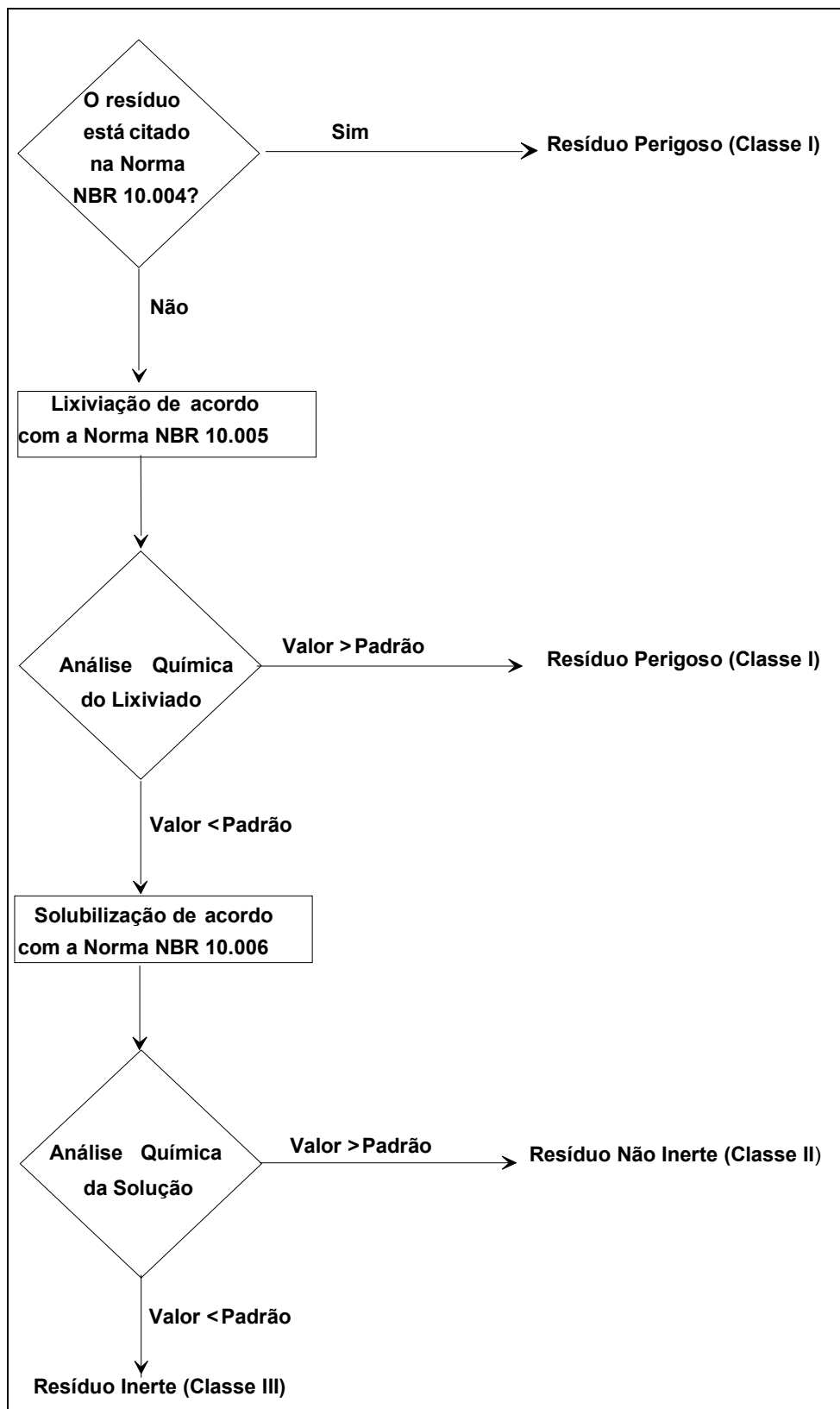


Figura 7 - Classificação de resíduos de acordo com as Normas Brasileiras.

Os resíduos que submetidos ao teste de lixiviação, conforme a Norma NBR 10005, apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentrações superiores aos padrões constantes da listagem nº 7 do anexo G da Norma Brasileira NBR 10004 – Limite Máximo no Extrato obtido no teste de Lixiviação, são classificados como perigosos.

São classificados como Classe II ou resíduos não inertes, os resíduos ou misturas de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou na Classe III – inertes [35]. São aqueles que apresentam concentrações do extrato lixiviado inferior ao limite máximo estabelecido nas normas, e concentrações do extrato solubilizado superior às normas.

São classificados como Classe III ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento) não tenham nenhum dos seus constituintes solubilizados, em concentração superior aos padrões na listagem nº8 do anexo H “ Padrões para o teste de Solubilização” da NBR 10004[35].

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.

3.5. 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 [41].

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

a) O processo de produção de resíduos:

Um estudo cuidadoso do processo de produção do resíduo, normalmente nos proporciona significantes informações sobre suas características, incluindo sua provável composição química e possível presença de contaminantes como metais pesados.

b) Composição do resíduo

A grande maioria das indústrias tem pouca informação sobre seus resíduos exceto aquelas informações legalmente requeridas pelos órgãos de proteção ambiental, como por exemplo a classificação do resíduo conforme a NBR 10004 [35]. Portanto, na maioria das vezes, as informações existentes serão úteis somente como um ponto de partida para um estudo mais aprofundado.

O gerenciamento de resíduos varia de uma indústria para outra e tem grande influência nas características dos resíduos. No gerenciamento de cinzas, por exemplo, estas podem ser removidas de um forno através de água ou ventiladores e assim alterando sua composição.

c) 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:

- 1) Determinação da completa composição química, incluindo traços de espécies ambientalmente relevantes, teor de umidade e voláteis;
- 2) Análise da microestrutura, incluindo composição mineralógica, como existência de fases amorfas, porosidade e morfologia;
- 3) Determinação das características físicas como densidade, granulometria e viscosidade;
- 4) Caracterização quanto aos riscos ambientais, incluindo toxicidade, corrosividade, reatividade, bem como patogenicidade através de métodos apropriados como por exemplo os testes de lixiviação e solubilização.

d) 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 resíduo na melhoria das propriedades do produto e minimize os riscos ambientais.

e) 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.

O desenvolvimento de um produto deve ser realizado com embasamento científico. Com o objetivo de reduzir incertezas, o comportamento e as características do produto devem ser explicados basicamente por sua microestrutura.

f) 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.

g) 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.

3.6. Processo de fabricação de materiais cerâmicos

3.6.1. Preparação e Formulação de Massas Cerâmicas

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 sofre diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades mecânicas requeridas para o produto final [42].

A composição da massa cerâmica deve ser efetuada em função das características da peça cerâmica que se deseja obter e do processo de fabricação a ser empregado. Em geral, uma massa cerâmica está apta para a fabricação de um produto cerâmico quando cumpre uma série de condições, tais como:

- i) A relação entre materiais 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 mistura, se realizada por via úmida, deve ser facilmente defloculante;

iii) A massa cerâmica 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.

As propriedades finais do produto queimado dependem amplamente do desenvolvimento das etapas anteriores à conformação, bem como as características da peça seca (densidade aparente, resistência mecânica). Daí a necessidade de realizar de forma adequada esta operação.

A plasticidade e o grau de compatibilidade são propriedades tecnológicas das matérias-primas de grande interesse na moldagem de massas cerâmicas e que influenciam nas características do produto final, bem como da peça seca[43].

A plasticidade é definida como a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. A plasticidade é uma propriedade importante para a etapa de conformação, não só para a modelagem, como para a prensagem semi-seca. A ação lubrificante e plastificante exercida pela presença de água entre as partículas produz, sob pressão, uma deformação plástica dos aglomerantes. Desta forma, as partículas fluem e se empacotam de forma estável, obtendo-se um produto com a forma desejada e resistência mecânica suficiente para a manipulação sem ruptura durante as etapas seguintes[44].

Entretanto, se a plasticidade da massa não estiver adequada, uma elevada percentagem de defeitos pode ocorrer durante o processo de produção da peça cerâmica. Alguns tipos de defeitos são gretagem e laminação na conformação, trincas na secagem, rupturas no transporte e manipulação de peças não sinterizadas.

3.6.2. Conformação por prensagem

A conformação por prensagem pode ser definida como uma compactação de pós confinados a uma matriz de prensagem, na qual

pequenas quantidades de água e/ou aditivos auxiliam na densificação do produto. As vantagens da conformação por prensagem são a alta produtividade e precisão das dimensões do produto cerâmico.

A prensagem a seco é o método de conformação de peças mais utilizado na fabricação de pisos cerâmicos. Na moldagem das peças utiliza-se normalmente um pó com umidade compreendida entre 4,5 e 8%, porém para garantir uma melhor homogeneidade e constância dimensional das peças, tem se empregado massas granuladas, de melhor fluidez, obtendo-se um produto final de melhor qualidade[45].

A compactabilidade da massa cerâmica tem influência sobre as propriedades tanto da peça verde, como do produto sinterizado, alterando as características de resistência mecânica, permeabilidade e tamanho da peça.

A densificação da massa cerâmica depende da compactabilidade a verde e dos subseqüentes passos do processamento cerâmico, especialmente na queima. Desta afirmação ressalta-se a importância da uniformidade da microestrutura a verde, não só localmente, mas no produto como um todo, pois a falta de homogeneidade irá provocar efeitos adversos no produto final sinterizado [46].

Peças com melhor grau de compactabilidade apresentam maior resistência mecânica, o que diminui o risco de trincas durante as etapas que antecedem à queima, nas quais as peças são manipuladas ou se encontram submetidas a tensões.

3.6.3. Secagem

A umidade presente nas peças cerâmicas provém da adição de água nas etapas de processamento e da umidade contida na matéria-prima. A etapa de secagem consiste da retirada da umidade da superfície do material, seguida pela difusão da água, das zonas internas do material com maior concentração de água. A saída dessa água ocorre somente por evaporação na superfície da peça, enquanto que a água do interior migra para a superfície através dos poros interligados.

Durante esta operação, a peça cerâmica úmida é exposta à ação de uma corrente de ar quente e seco. A operação de secagem é fundamental, pois evita a evaporação brusca de água durante a etapa posterior. Isto provocaria uma série de tensões na peça, que acarretariam em fissuras e trincas, reduzindo a resistência mecânica de forma drástica.

Os defeitos durante a secagem estão relacionados com a velocidade de secagem inicial, que não pode ser muito rápida, para evitar contrações na massa, provocando trincas. Na secagem, elimina-se a água de moldagem, permanecendo um resíduo de 0,5 a 1,0 % em peso.[47].

As partículas isoladas que compõem uma peça conformada com umidade estão separadas umas das outras por camadas muito delgadas de água. Essa água ao ser retirada deixa vazios que serão ocupados pelas partículas que se aproximam, provocando uma redução no volume da peça. Portanto, quanto maior a quantidade de água utilizada para conformação, maior será a contração na secagem [45].

3.6.4. Queima

A queima é um processo que envolve o aquecimento do material a altas temperaturas de forma a promover vitrificação ou sinterização das partículas. Nestes processos ocorre a união incipiente de partículas que estão em contato, promovido durante a conformação, provocando uma completa modificação nas propriedades mecânicas das massas cerâmicas, como o aumento da resistência mecânica.

Tanto a vitrificação quanto a sinterização são processos espontâneos onde se observa uma diminuição de energia livre do sistema em função da redução da área superficial das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, freqüentemente, por uma porosidade residual.

Embora algumas operações de sinterização não produzam mudanças de fases, é comum encontrar alterações estruturais, tais como a formação de uma fase líquida (vítrea).

3.6.5. Mecanismos de sinterização

De acordo com Bengisu [48], a sinterização pode ser definida como o aumento da densidade relativa de um corpo que tem porosidade inicial por processos de difusão. As propriedades mecânicas e físicas de um corpo cerâmico poroso geralmente são melhoradas drasticamente após a sinterização. A força motriz do processo de sinterização é a tendência das partículas em reduzir suas energias superficiais. Existem duas alternativas para a redução da energia superficial: o crescimento de grão (coalescência), sem a remoção dos poros, e a densificação com a redução de volume dos poros. Estes dois mecanismos são competitivos e interativos.

Segundo Randall [49], a sinterização é um processo onde as forças de compactação são fortalecidas em altas temperaturas. O processo envolve redução de volume, densificação e diminuição da porosidade, com a difusão como processo predominante, produzindo um material policristalino onde as partículas apresentam-se fortemente ligadas resultando um aumento da resistência mecânica. As partículas sinterizadas juntamente com um deslocamento atômico eliminam a alta energia superficial associada à alta área superficial do pó. A energia superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Assim, quanto menor é a partícula, maior é a energia e mais rapidamente ocorre a sinterização. 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[50].

Tomandl e Rödel [51] definem a sinterização como uma densificação de partículas minerais quando queimadas sem a presença de fase vítrea (sinterização na fase sólida), ou somente uma pequena quantidade de fase vítrea está presente (sinterização por fase líquida).

De acordo com Kingery [52], a sinterização de um pó compactado é dirigida pela força de redução das energias interfaciais e, termodinamicamente, significa que este processo ocorre se a energia livre do sistema for menor que zero. Desta forma, pode-se observar que a diminuição da energia livre superficial é maior que o aumento da energia livre do contorno de grão nos primeiros estágios de sinterização. Assim, a área superficial da partícula diminui e a área de contorno de grão aumenta. No estágio final de sinterização, uma redução adicional da energia livre da superfície pode ser dificultada e a energia livre do contorno de grão será reduzida por um aumento proporcional no tamanho do grão (crescimento do grão).

Durante a sinterização, o crescimento de um pescoço devido ao transporte de massa é desejável, porque assim reduz-se a energia superficial com uma diminuição da área superficial total. A estrutura associada ao crescimento do pescoço depende do mecanismo de transporte, que geralmente é a difusão. A difusão é termicamente ativada, significando que existe um mínimo de energia necessário para ocorrer uma movimentação atômica ou iônica [49].

Como pode ser observado na Figura 8, um pó compactado possui vários pontos de contato entre as partículas. Ainda pode-se observar a microestrutura e as ligações que ocorrem entre os grãos durante a sinterização, conforme descrito por Randall [49]. Este mecanismo entra em ação porque, segundo Kingery [52], o esforço do sistema em reduzir sua área superficial é ativado pela temperatura e possível segundo a difusão, pois a energia livre do sistema decresce como um resultado da eliminação da interface sólido-gás.

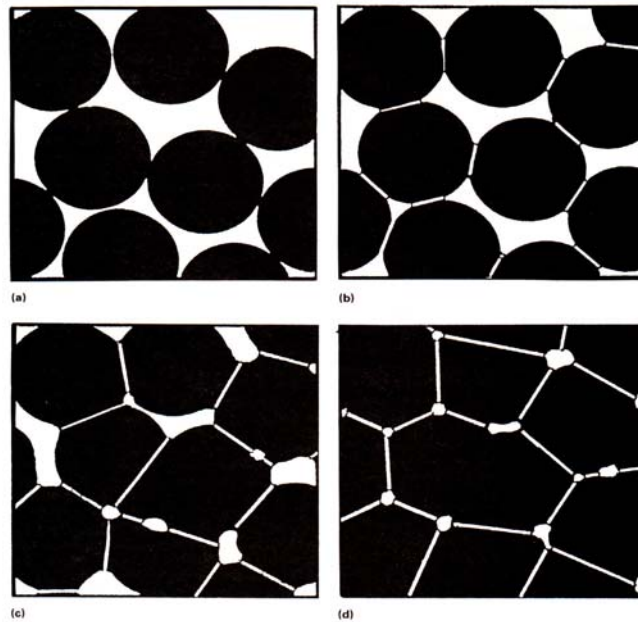


Figura 8 - Desenvolvimento de interpartículas em corpos cerâmicos na transformação ocorrida na microestrutura durante a sinterização. (a) Pó apenas compactado. (b) Estágio inicial (contração do volume de poros). (c) Estágio intermediário (contornos de grãos formando contatos). (d) Estágio final (poros ficando mais lisos) [49]

Tanto para Tomandl e Rödel [51], como para Randall [49], a sinterização pode ser dividida em três estágios:

i) No estágio inicial, as partículas são sinterizadas nos pontos de contato, onde ocorre a formação do pescoço, conforme se observa na Figura 8b. A densificação alcança a ordem de 50% a 60%. Também pode ocorrer algum rearranjo na distribuição das partículas.

ii) No estágio intermediário, os poros e as partículas compactadas formam uma malha de interseção com os limites dos grãos. Posteriormente, a superfície do pescoço pode ser englobada por outro pescoço em crescimento. A fase porosa diminui e a densificação chega a ordem de 92% a 95%. Comprova-se também o início do crescimento do grão, destacando-se os contornos de grãos na densificação da estrutura. (Figura 8c).

iii) No estágio final, os poros adquirem forma esférica e podem conter gases. O crescimento dos grãos também ocorre. A forma dos poros pode ser observada na Figura 8d.

A transferência de massa pode ocorrer por mecanismos distintos, mas algumas vezes simultâneos, que estão ilustrados esquematicamente na Figura 9.

Cada um dos mecanismos pode predominar num dado material. Os mecanismos remanescentes podem estar presentes, porém em uma extensão menor ou insignificante.

O escoamento viscoso predomina no processo de sinterização das partículas vítreas onde as temperaturas elevadas aumentam intensamente a velocidade de sinterização, pois a velocidade do fluxo, analogamente à viscosidade, está relacionada logaritmicamente com o inverso da temperatura.

A difusão é aparentemente o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos com fases simples. No processo, ocorre uma redução do volume total devido ao contato entre as partículas, de modo tal que os centros dos grãos ficam mais próximos uns dos outros.

Hlavác [50] ressalta que a sinterização de sólidos puros se processa bem abaixo do ponto de fusão, normalmente 0,8 a 0,9 da temperatura absoluta do ponto de fusão (K).

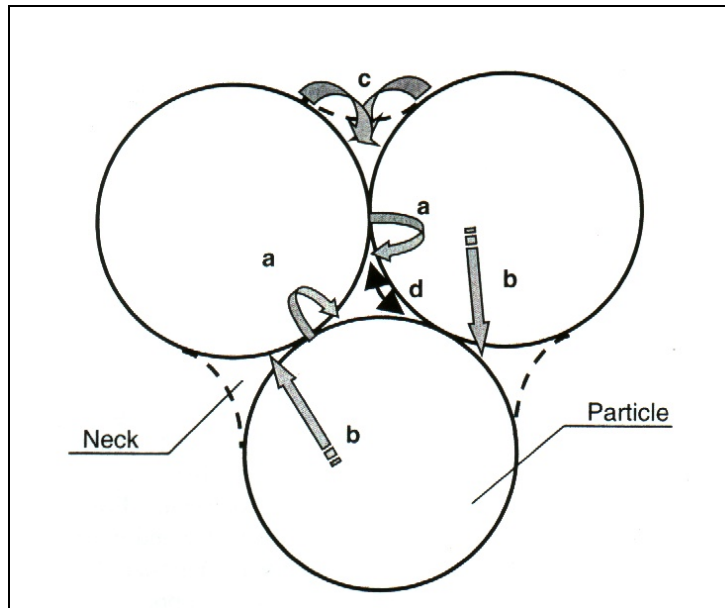


Figura 9 - Transporte de átomos durante a sinterização: **a**, Difusão no contorno de grão; **b**, Difusão na rede; **c**, Evaporação-Condensação; **d**, Difusão superficial. [48]

3.6.6. Variáveis do processo de sinterização

Tomandl e Rödel [51] salientam que, na prática, variáveis como o uso de aditivos, tamanho de partícula, pressão de conformação, curva de aquecimento e o patamar de queima são fundamentais no resultado da sinterização e na resistência mecânica final.

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 de grão assim como transfere 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 de alta densidade. Em geral, partículas com baixa granulometria, conseqüentemente com maior energia superficial, favorecem as forças que regem à sinterização, mas as peças cerâmicas pré-conformadas normalmente necessitam de uma não homogeneidade em relação ao tamanho das partículas para conseguir uma melhor compactação, eliminado assim um maior número de poros como demonstrado na Figura 10. A desvantagem da 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.

Uma curva de queima padrão envolve uma taxa constante 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 escolha de métodos de conformação que permitam maior densidade inicial permite reduzir a interferência do limite de grão e da difusão superficial.

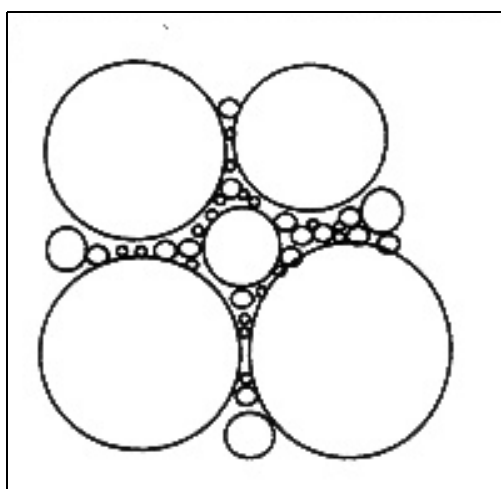


Figura 10 - Redução da concentração dos poros devido à variação no tamanho de grãos [52]

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.

3.6.7. Efeito do programa de queima na sinterização

De acordo com Bengisu [48], um parâmetro importante que deve ser monitorado durante a sinterização é a relação coalescência/retração dos

grãos. Dependendo do sistema a ser sinterizado geralmente existe um regime de temperatura onde esta relação é baixa. Se o programa de sinterização é selecionado de modo a evitar a exposição extensiva a temperaturas onde a relação coalescência/retração é alta, e a sinterização for limitada a temperaturas onde a relação for baixa, uma melhor densificação pode ser obtida.

A temperatura de sinterização pode ser selecionada com base nas energias relativas de ativação para os dois mecanismos envolvidos, isto é coalescência e retração. Para alguns óxidos, a queima a altas temperaturas não traz nenhum benefício, entretanto para outros óxidos a relação entre densificação e coalescência é favorecida pela queima a altas temperaturas.

A taxa de aquecimento é outro parâmetro que deve ser observado durante a sinterização. Vários estudos demonstram que a microestrutura é refinada e uma melhoria significativa na taxa de densificação e na densidade final pode ser obtida usando altas taxas de aquecimento (100 a 500 K/min) para se alcançar a temperatura de patamar. Um aquecimento rápido pode cessar a coalescência através de uma curta exposição a temperaturas que favoreçam a coalescência (geralmente temperaturas relativamente baixas, na faixa de 700 a 1000°C)

3.6.8. Aditivos formadores de fase vítrea

Os aditivos formadores de fase vítrea, denominados fundentes, são componentes naturais, oriundos de rochas e/ou sedimentos, utilizados para baixar a temperatura de sinterização do material ou composto ao qual é adicionado[53].

A atuação de uma substância como fundente dependerá também do material ao qual for adicionada. Entretanto, existem certos materiais que são geralmente observados como fundentes, possuindo alto conteúdo de compostos alcalinos e alcalinos terrosos. Estes podem estar presentes como impurezas nas matérias-primas ou ser deliberadamente adicionados na formulação [54].

A fase vítrea formada a partir dos fundentes adicionados une as partículas e confere, a baixas temperaturas, resistência mecânica ao produto final.

3.6.9. Sinterização com fase vítrea

A sinterização na presença de fase vítrea é a que ocorre a temperatura mais baixa para se obter um produto de alta densificação. Esta fase vítrea percola a estrutura do material, dando-lhe resistência mecânica. Ainda que o processo de sinterização sob este aspecto seja mais eficiente, a presença de fase vítrea pode causar uma severa degradação da resistência mecânica a altas temperaturas, já que a tendência dessa fase de se deformar pode se manifestar, o que é crítico para materiais empregados a temperaturas elevadas.

De acordo com Tomandl e Rödel [51], a sinterização com presença de fase vítrea pode ser dividida em três estágios:

- i) No primeiro estágio, o fluxo líquido e o rearranjo de partículas ocorrem no instante em que pontes de fase líquida são formadas entre as partículas. Essas partículas podem ser atraídas ou repelidas pelo líquido. O rearranjo de partículas ocorre enquanto os pescoços assimétricos são formados e os novos contatos são criados.
- ii) No segundo estágio, pode ocorrer a dissolução da fase sólida, quando a fase líquida reage com as partículas sólidas, levando à desintegração, ou ao alto encolhimento do rearranjo. Normalmente, ocorre o crescimento de grão, dependendo da maneira que o grão se acomoda. Pequenas partículas são dissolvidas e reprecipitadas, de modo não uniforme, como grandes grãos, se o espaço permitir. Se a fase líquida não dissolver quantidades substanciais de partículas sólidas, o rearranjo cessa quando as partículas formarem uma malha consistente.

iii) No terceiro estágio, se o equilíbrio químico for alcançado, começa a fase final da sinterização. No caso das partículas formarem um esqueleto resistente de fase sólida, uma densificação suplementar pode ser obtida por sinterização no estado sólido. O crescimento dos grãos dentro de uma fase líquida resulta no aumento do tamanho médio das partículas, proporcional à raiz quadrada do tempo de sinterização (Figura 11).

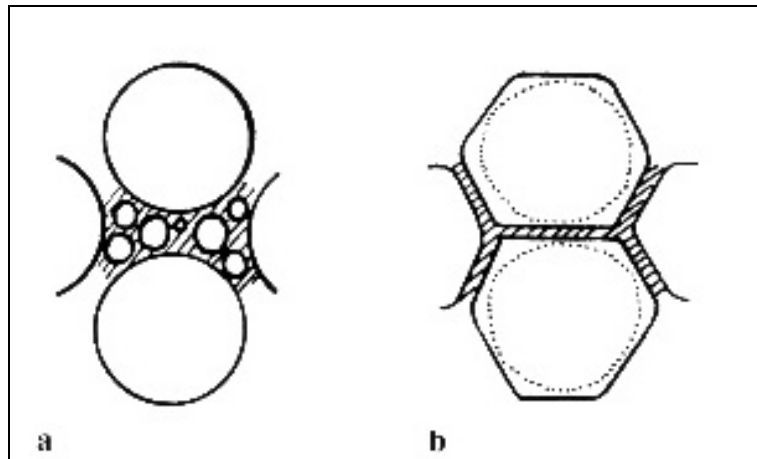


Figura 11 - Modelo de retração pelo rearranjo devido a dissolução de pequenas partículas e reprecipitação de partículas grandes. **a)** Condição inicial, **b)** Após rearranjo [48]

3.7. Cor em materiais cerâmicos

A cor é uma importante propriedade em certos materiais cerâmicos como por exemplo em vidros decorativos, cerâmicas de mesa, filtros para fotografia, óculos de sol e vidros para uso doméstico e automotivo.

A cor está diretamente relacionada com a absorção da luz, visto que o olho humano enxerga uma parte do espectro óptico a qual não é absorvida e sim refletida ou transmitida. A cor de um material que nós enxergamos é o negativo das cores do espectro visível (comprimento de onda entre 400 e 700 nm) que é absorvido.

A absorção que resulta em cor está associada com as transições eletrônicas. As transições eletrônicas podem ocorrer como:

- 1) Transições internas dentro de um metal de transição, terras raras ou outro íon com camadas eletrônicas incompletas.

- 2) Transferência de carga através da passagem de um elétron de um íon para outro.
- 3) Transições eletrônicas devido a imperfeições cristalinas.
- 4) Transições entre um intervalo de bandas eletrônicas.

Se um material transparente, como o vidro, é atingido por uma radiação luminosa, a energia carregada pela luz normalmente não é suficiente para excitar os elétrons para níveis de energia mais altos. No entanto, se o vidro contiver elementos nos quais os elétrons são facilmente excitados como os metais de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), a banda de absorção será estendida dentro do espectro visível. Esta é a razão porque o vidro se torna colorido [48].

Os corantes mais usados em sistemas cerâmicos são os elementos de transição que são caracterizados por uma camada *d* incompleta, e em menor extensão as terras raras caracterizadas por uma camada *f* incompleta. Em adição aos íons individuais e seus estados de oxidação o fenômeno de absorção é afetado pelo ambiente iônico onde está inserido.

A cor gerada por íons nos vidros de sílica depende do estado de oxidação e o número de coordenação. O número de coordenação corresponde a estar numa posição de formador de rede ou modificador de rede. Por exemplo, em um vidro normal de sílica o Cu^{2+} substitui o Na^+ na posição de modificador de rede e é cercado por seis ou mais íons oxigênio. Fe^{3+} e Co^{2+} usualmente substituem Si^{4+} , formando grupos CoO_4 e FeO_4 na rede. Entretanto, uma mudança na alcalinidade do vidro causa uma mudança na função destes íons, os quais tornam-se intermediários em termos de participação estrutural. Ao mesmo tempo acontece frequentemente uma variação no estado de oxidação o que pode produzir uma grande variedade de cores geradas pelo mesmo íon em diferentes vidros.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado para caracterizar o resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac e investigar o seu comportamento como matéria-prima para a produção de materiais cerâmicos é descrito no fluxograma apresentado na Figura 12.

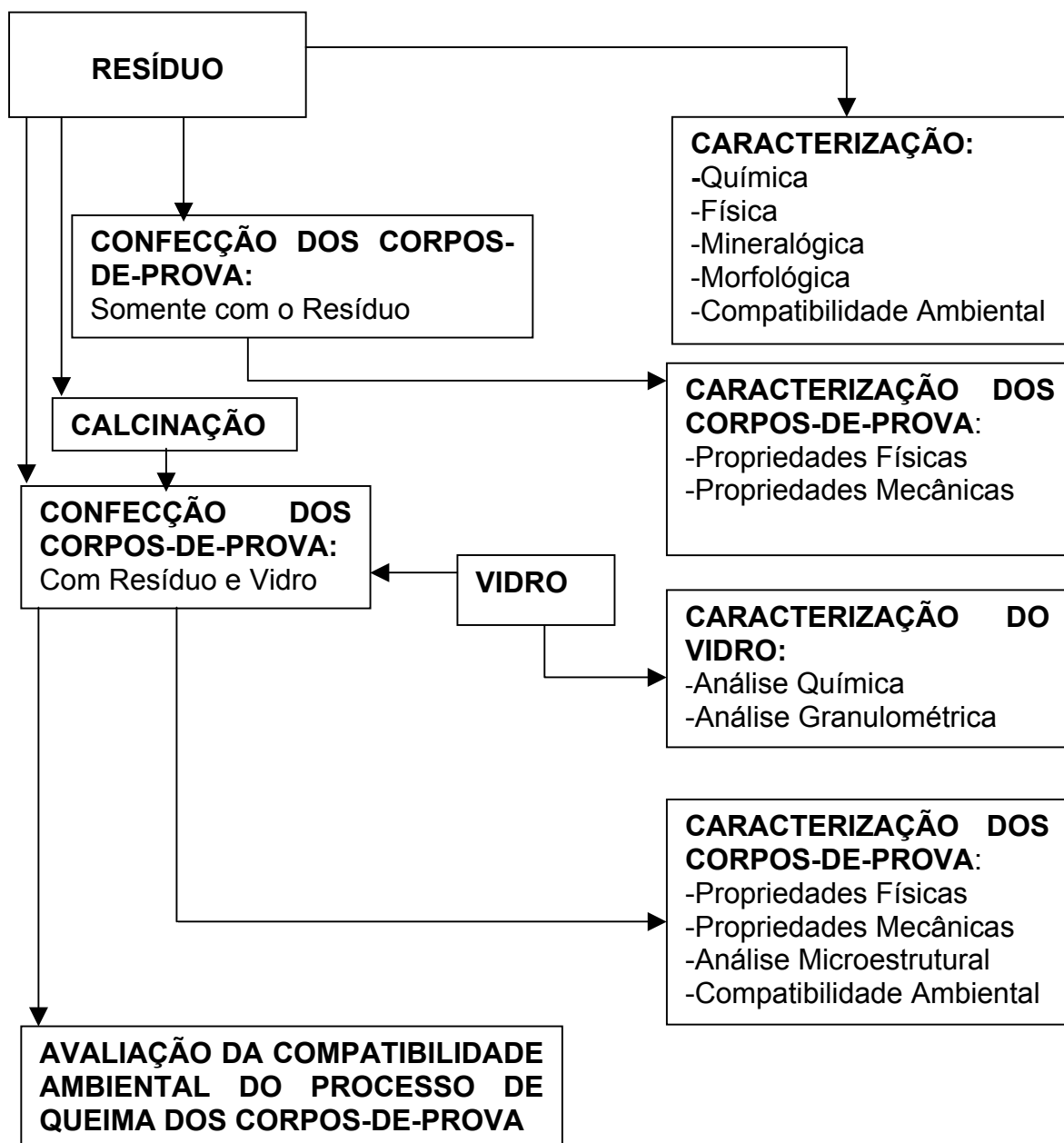


Figura 12– Fluxograma representativo do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

4.1. Caracterização do resíduo gerado no processo de acabamento de peças de zamac

O resíduo originado no processo de acabamento de peças de zamac foi gerado e cedido pela empresa Metalsinos situada em Araricá, RS, Brasil. Este se apresenta na forma de um lodo acizentado.

O resíduo foi seco em uma estufa a 110°C até a amostra apresentar peso constante, sendo então determinado o teor de umidade através da diferença percentual de peso do resíduo *in natura* e após secagem [55]. A amostra obtida foi homogeneizada manualmente através do uso de um gral e pistilo, pois o resíduo quando seco forma aglomerados, e então submetida à análise química e mineralógica, determinação da densidade, análise granulométrica, análise termogravimétrica, observação microestrutural e perda ao fogo.

A análise química qualitativa foi realizada através de um equipamento de fluorescência de raios-X (XRF). A análise quantitativa foi feita através do uso de um equipamento de absorção atômica Perkin Elmer AANALYST 100. A digestão da amostra antes da análise por absorção atômica seguiu o método EPA 3052/AAS[56]. As determinações de fósforo total e cloretos foram obtidas através de técnicas de colorimetria e titulometria respectivamente. O teste de perda ao fogo foi realizado com o resíduo *in natura* num forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 150 K/h sendo mantida a temperatura máxima de 1100°C por uma hora. A densidade foi determinada através de um multiplicômetro Quantacrome. A análise granulométrica foi obtida através de um granulômetro Cilas 1180 LD. As análises de difração de raios-X foram realizadas com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) registrados no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 72^\circ$, com passo de $0,020^\circ$ e tempos de 0,7 segundos por passo, sendo que as amostras apresentavam granulometria abaixo de $125 \mu\text{m}$. A morfologia do resíduo foi analisada com auxílio de MEV. Para tanto, a amostra com granulometria inferior a $125 \mu\text{m}$ foi fixada em um suporte através do uso de verniz e então recoberta por uma fina camada de ouro. As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas numa termobalança Netzsch-Gerätebau

GmbH Thermal Analysis STA 409 C, sob atmosfera de N₂, utilizando cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10 K/mim.

4.2. Caracterização do vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova

O vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova foi obtido através da moagem de vidros incolores para embalagens (garrafas de água e refrigerantes). As garrafas foram moídas em um moinho de bolas até apresentarem granulometria inferior a 125 µm e então uma amostra representativa foi submetida à análise granulométrica, determinação da densidade e análise química.

A análise granulométrica foi obtida através de um granulômetro Cilas 1180 LD. A densidade foi determinada através de um multiplicnômetro Quantacrome . A análise química foi obtida através da fluorescência de raios-X e é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do vidro.

Óxido	% Mássica	Óxido	% Mássica
SiO ₂	72,77	Na ₂ O	13,04
Al ₂ O ₃	1,62	K ₂ O	0,72
Fe ₂ O ₃	0,07	TiO ₂	0,06
MnO	0,002	P ₂ O ₅	0,038
MgO	0,12	PF	0,3
CaO	11,26	Total	100,00

O vidro após moagem apresentou uma densidade volumétrica igual a 1,454 g/cm³ (média de três determinações). A distribuição granulométrica do vidro é apresentada na Figura 13. O diâmetro médio do vidro é igual 48,87 µm, sendo que 10% das partículas apresentam granulometria inferior a 4,88 µm, 50% inferior a 39,88 µm e 90% inferior a 105,74.

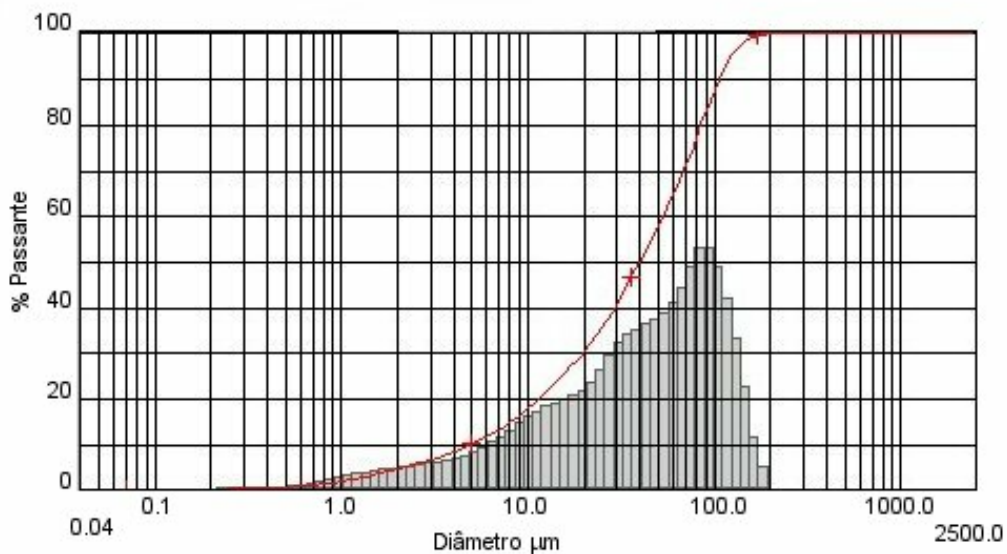


Figura 13 – Análise granulométrica do vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova.

4.3. Metodologia para confecção dos corpos-de-prova

4.3.1. Corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.

Para a confecção dos corpos-de-prova, procedeu-se de acordo com a seqüência apresentada na Figura 14

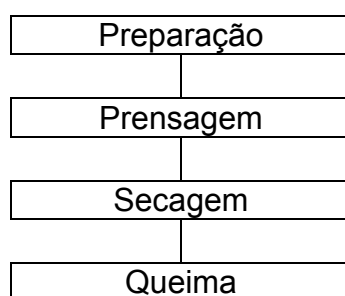


Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental adotado na produção dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.

4.3.1.1. Preparação do Resíduo

O resíduo empregado na confecção dos corpos-de-prova foi seco em uma estufa à 110°C por 24 horas e posteriormente homogeneizado em granulometria inferior a 125 µm, através de peneiramento.

4.3.1.2. Prensagem

Para que o resíduo adquirisse plasticidade adequada para a conformação por prensagem, foi-lhe adicionado 10% em peso de água por pulverização e simultânea homogeneização manual. Logo em seguida, o resíduo foi passado através de uma peneira # 20 (abertura de 850 µm), a fim de obter maior homogeneidade granulométrica. Na seqüência, o resíduo foi compactado, utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, a partir de uma matriz metálica de aço. As pressões de compactação foram de 20 e 40 MPa. As dimensões dos corpos-de-prova são aproximadamente de 5x20x60 mm³.

4.3.1.3. Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram colocados em uma estufa a 110°C, por 24 horas, a fim de eliminar a umidade.

4.3.1.4. Queima

Os corpos-de-prova foram queimados em um forno tipo mufla, em temperaturas de 1100, 1200, 1250, 1300 °C. A taxa de aquecimento foi de 150 K/ h e o patamar de queima de 2 horas.

4.3.2. Corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro.

Para a confecção dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro, procedeu-se de acordo com a seqüência apresentada na Figura 15.

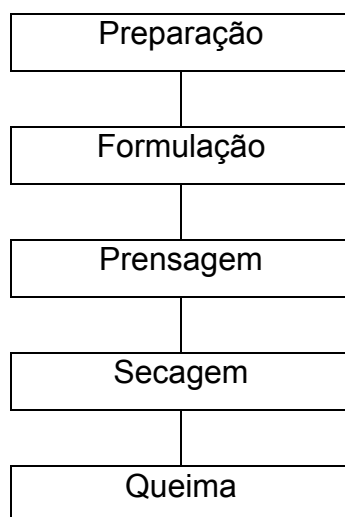


Figura 15 – Fluxograma do procedimento experimental adotado para produção dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro.

4.3.2.1. Preparação das Matérias-Primas

O resíduo foi seco em uma estufa à 110°C por 24 horas e, posteriormente homogeneizado em granulometria inferior a 125 μm , através de peneiramento.

O vidro foi moído em um moinho de bolas até apresentar granulometria inferior a 125 μm .

4.3.2.2. Formulações

Foram estudadas diferentes formulações de vidro sendo adicionado ao resíduo. As formulações foram de 10, 20, 40 e 50 % em peso de vidro adicionado ao resíduo. A homogeneização da mistura de resíduo e vidro, nas diferentes formulações foi realizada em um moinho de bolas por 10 minutos.

4.3.2.3. Prensagem

Para o resíduo adquirir plasticidade adequada para a conformação por prensagem, foi-lhe adicionado 10 % em peso de água por pulverização e simultânea homogeneização manual. Logo em seguida, o resíduo foi passado através de uma peneira # 20 (abertura de 850 μm), a fim de obter maior homogeneidade granulométrica.

Em seguida, o resíduo foi compactado, utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, a partir de uma matriz metálica de aço. A pressão de compactação utilizada foi de 40 MPa. As dimensões dos corpos-de-prova são aproximadamente de 5x20x60 mm³.

4.3.2.4. Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram colocados em uma estufa a 110°C, por 24 horas, a fim de eliminar a umidade.

4.3.2.5. Queima

Os corpos-de-prova foram queimados a 1100°C com patamares de queima de 2 e 4 horas em um forno tipo mufla. A taxa de aquecimento foi de 150 K/h.

4.3.3. Corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.

Para a confecção dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro, procedeu-se de acordo com a seqüência apresentada na Figura 16.

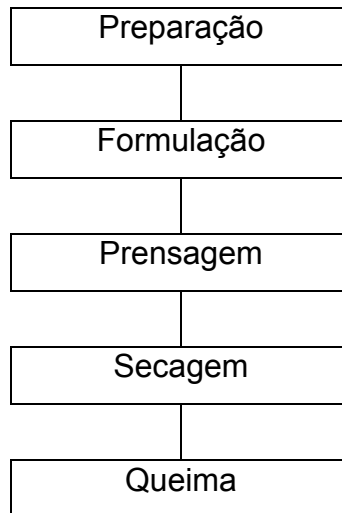


Figura 16 - Fluxograma do procedimento experimental adotado para a confecção dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.

4.3.3.1. Preparação das Matérias-Primas

O resíduo foi calcinado a 400°C com patamar de queima de 5 horas e taxa de aquecimento de 3,7 K/min. Posteriormente, o resíduo calcinado foi homogeneizado em granulometria inferior a 125 μm , através de peneiramento.

O vidro foi moído em um moinho de bolas até apresentar granulometria inferior a 125 μm .

4.3.3.2. Formulações

Foram estudadas diferentes formulações de vidro sendo adicionado ao resíduo calcinado. As formulações foram de 0, 10, 20, 40 e 50 % em peso de vidro adicionado ao resíduo calcinado. A homogeneização da mistura de resíduo calcinado e vidro nas diferentes formulações foi realizada em um moinho de bolas por 10 minutos.

4.3.3.3. Prensagem

Para o resíduo calcinado adquirir plasticidade adequada para a conformação por prensagem, foi-lhe adicionado 10 % em peso de água por

pulverização e simultânea homogeneização manual. Logo em seguida, o resíduo foi passado através de uma peneira # 20 (abertura de 850 μm), a fim de obter maior homogeneidade granulométrica.

Em seguida, o resíduo calcinado foi compactado, utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, a partir de uma matriz metálica de aço. A pressão de compactação utilizada foi de 40 MPa. As dimensões dos corpos-de-prova são aproximadamente de 5x20x60 mm³.

4.3.3.4. Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram colocados em uma estufa a 110°C, por 24 horas, a fim de eliminar a umidade.

4.3.3.5. Queima

Os corpos-de-prova foram queimados a 1100°C com patamar de queima de 4 horas em um forno tipo mufla. A taxa de aquecimento foi de 150 K/h.

4.4. Caracterização dos corpos-de-prova

Após a queima, os corpos-de-prova foram caracterizados em relação às suas propriedades físicas e mecânicas. Foram confeccionados 10 corpos-de-prova para cada formulação, sendo que o valor mais alto e o mais baixo obtido para cada determinação descrita abaixo foi descartado.

4.4.1. Densidade aparente

A determinação da densidade aparente (D_{ap}) foi realizada através do método hidrostático de acordo com a norma ASTM C- 134/95 [57]. Os corpos-de-prova foram mantidos em uma estufa a 110°C por 24 horas. Após este período, determinou-se a massa seca (M_s). Posteriormente, os corpos-de-prova foram fervidos em água por 2 horas, para garantir que todos os poros

fossem preenchidos pela água. Depois de resfriados naturalmente até a temperatura ambiente, procedeu-se a determinação das massas das amostras imersas em água (M_i) e a massa úmida (M_u). As massas foram determinadas utilizando uma balança analítica digital e um termômetro de bulbo para medir a temperatura da água no momento da medida para correção da densidade da água (d_a). As massas úmidas (M_u) foram obtidas após a retirada do excesso de água na superfície dos corpos-de-prova usando um pano úmido.

A densidade aparente foi calculada através da Equação 1.

$$D_{ap} = \left[\frac{M_s \cdot d_a}{M_u - M_i} \right] \text{Equação 1}$$

4.4.2. Absorção de água e porosidade aparente

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente (P_{ap}) 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).

Para se realizar a pesagem do corpo-de-prova imerso e úmido é necessário que os corpos-de-prova tenham sido imersos em água e fervidos por duas horas. Para a realização do peso imerso, utilizou-se o princípio de deslocamento de um fluido de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C-373/94 [58].

A porosidade aparente dos corpos-de-prova é expressa pela Equação 2.

$$P_{ap} = \left[\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right] \cdot (100) \quad \text{Equação 2}$$

Os valores de absorção de água (AA) estão diretamente ligados à porosidade do material, e podem ser obtidos através da Equação 3.

$$AA = \left[\frac{P_u - P_s}{P_s} \right] \cdot (100) \quad \text{Equação 3}$$

4.4.3. Resistência mecânica

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da determinação da resistência à flexão a quatro pontos. Este procedimento foi efetuado nos corpos-de-prova após a sinterização nas diferentes temperaturas e formulações.

Para a realização do ensaio de resistência mecânica, utilizou-se uma máquina de ensaios universal, marca ATS de acordo com a norma ASTM C-773/88 [59].

A Figura 17 ilustra, esquematicamente, a disposição dos corpos-de-prova para efetuar o ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, bem como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor). O ensaio à flexão a 4 pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita à carga é mais elevada.

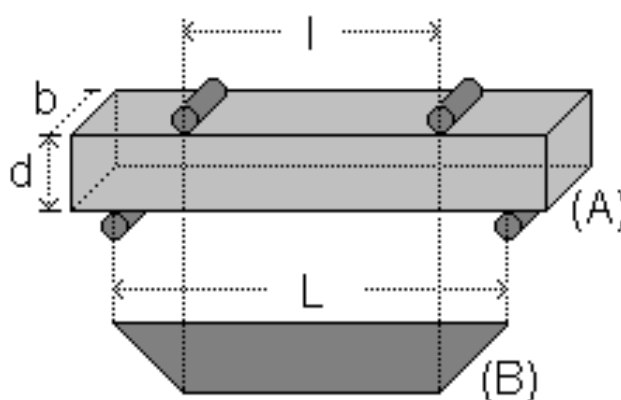


Figura 17 – Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

A resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos-de-prova foi calculada usando Equação 4

$$\sigma = \left(\frac{3}{2}\right) \cdot \left[\frac{P \cdot (L-1)}{(b \cdot d^2)} \right] \quad \text{Equação 4}$$

onde:

σ = tensão máxima de ruptura (MPa);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

l = distância entre os apoios superiores (mm);

L = distância entre os apoios inferiores (mm).

4.4.4. Retração linear na queima

A retração linear foi determinada através da medição do comprimento dos corpos-de-prova após a secagem na estufa e após a queima de acordo com a norma ASTM C 210/95 [60]. A retração linear é obtida através da Equação 5.

$$RL = \left[\frac{(L_s - L_q)}{L_s} \right] \cdot (100) \quad \text{Equação 5}$$

onde:

RL = retração linear de queima (%)

L_s = comprimento após a secagem (mm);

L_q = comprimento após a queima (mm).

4.5. Compatibilidade ambiental

Com o objetivo de avaliar a compatibilidade ambiental do resíduo, do produto cerâmico e do processo de fabricação do produto cerâmico, foram realizados diferentes ensaios, que serão apresentados a seguir

4.5.1. Ensaio de solubilização e lixiviação

Com o objetivo de caracterizar o resíduo bem como os corpos-de-prova confeccionados com o resíduo quanto aos riscos potenciais ao meio

ambiente e a saúde pública foram realizados testes de lixiviação NBR 10005 [36] e solubilização NBR 10006[37] de acordo com as normas de caracterização de resíduos sólidos brasileiras.

Os testes de lixiviação foram realizados utilizando-se 100 g de amostra seca com granulometria inferior a 125 μm para o resíduo e uma amostra de 100g com granulometria inferior a 9,5 mm para os corpos-de-prova. Estas amostras foram colocadas em água deionizada na proporção de 16:1, o pH foi ajustado em 5 através da adição de ácido acético, de acordo com o estabelecido na norma, e submetidos a uma agitação por 24 horas. Após este período os constituintes sólidos e líquidos de ambas amostras foram separados por filtração.

Para o ensaio de solubilização, utilizou-se 250 g de cada amostra, sendo que cada amostra foi colocada em 1L de água deionizada, que depois de agitadas por 5 minutos, permaneceram em repouso por 7 dias.

Os extratos da lixiviação e solubilização de ambas amostras foram submetidos à análise química através do uso de um equipamento de absorção atômica Perkin Elmer AANALYST 100 com o objetivo de determinar sua composição. Os resultados foram comparados com os valores de concentração máxima citados na norma NBR 10004 [35].

4.5.2. Ensaio para avaliação de emissões gasosas na queima

Devido ao fato dos produtos cerâmicos serem submetidos a altas temperaturas durante seu processamento e o resíduo utilizado como matéria-prima ser constituído em parte por uma resina plástica que se degrada durante a queima, avaliou-se os efluentes gasosos emanados durante este processo. Para isso, foram confeccionados corpos-de-prova com formulação de 40% em massa de vidro. A massa total dos corpos-de-prova foi de 103,6 gramas. Os corpos-de-prova foram introduzidos em um reator de quartzo dentro de um forno mufla como indicado na Figura 18. O reator possui dois orifícios: um, por onde o ar é sugado até a amostra, e outro onde o ar quente da atmosfera de queima é coletado sob vácuo[61]. O ar é então lavado em um frasco com água deionizada. A coleta de ar ocorreu durante todo o processo de aquecimento. A taxa de aquecimento foi de 150 K/h até a

temperatura máxima do forno que é de 1050°C, o patamar de queima foi de 4 horas. Após a água de lavagem foi coletada para a determinação de sua composição.

A técnica utilizada para a determinação dos compostos presentes na água de lavagem dos gases foi a cromatografia a gás com detector seletivo de massas (GC/MSD).

A técnica utilizada para a amostragem foi *headspace* na qual os vapores da água de lavagem foram injetados diretamente no cromatógrafo. Na amostragem a água de lavagem dos gases foi colocada num recipiente fechado. Os vapores da água de lavagem juntamente com o ar contido no recipiente parcialmente cheio de água foram sugados com o auxílio de uma seringa. Técnica semelhante é utilizada na análise dos voláteis responsáveis pelo sabor do suco de laranja [62].

A cromatografia a gás foi realizada usando um equipamento AGILENT 5973. Após a injeção dos vapores a coluna foi mantida a 35°C por um minuto, após foi aquecida com taxa de 180 K/h até 60°C e mantida nesta temperatura por 15 min, após foi novamente aquecida com taxa de 120 K/h até 120°C e finalmente aquecida com taxa de 300 K/h até 270°C.

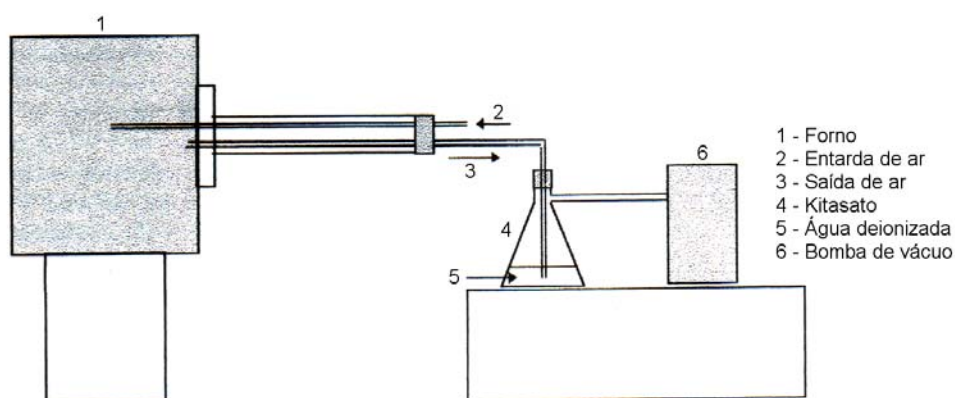


Figura 18- Aparato utilizado para a avaliação dos efluentes gasosos emanados durante a queima da massa cerâmica, formulada com 40% em massa de vidro.

4.6. - Mapeamento dos pontos com maior concentração de cor.

Com o objetivo de investigar o surgimento de cor nos materiais cerâmicos foi realizado um mapeamento de concentrações nos corpos-de-prova. O mapeamento foi realizado em um equipamento de fluorescência de raios-X Shimadzu Lab Center XRF-1800. No mapeamento é realizada uma varredura em que a concentração de CuO em cada ponto de 0,5 mm² é medida. O tempo de análise em cada ponto foi de 1 segundo. O mapeamento indica os pontos com maior concentração de CuO através de pontos de cor branca, conforme a concentração de CuO diminui os pontos se tornam vermelhos seguidos por pontos amarelos, verdes, azuis claros, azuis escuros e finalmente se tornam pretos nos pontos onde não existe CuO .

Os corpos-de-prova apresentam pontos onde a cor é mais intensa. Com o objetivo de determinar se o surgimento destes pontos de cor mais intensa estão relacionados com a granulometria do vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova, foram confeccionados dois corpos-de-prova com diferentes granulometrias de vidro. O primeiro foi confeccionado com vidro com faixa granulométrica desde o passante pela peneira de 125µm até próximo de 0µm. O segundo corpo-de-prova foi confeccionado com vidro passante pela peneira de 125µm e o retido na peneira de 63 µm. Ambos corpos-de-prova foram confeccionados com 40% de vidro a 1100°C, com patamar de queima de 4 horas e taxa de aquecimento de 150 K/h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização do resíduo, e na caracterização dos corpos-de-prova confeccionados com diferentes formulações, bem como os ensaios para a determinação da compatibilidade ambiental serão apresentados e discutidos neste capítulo.

5.1. Caracterização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac

5.1.1. Análise granulométrica e densidade

A distribuição granulométrica do resíduo, após ser seco e homogeneizado, é apresentada na Figura 18.

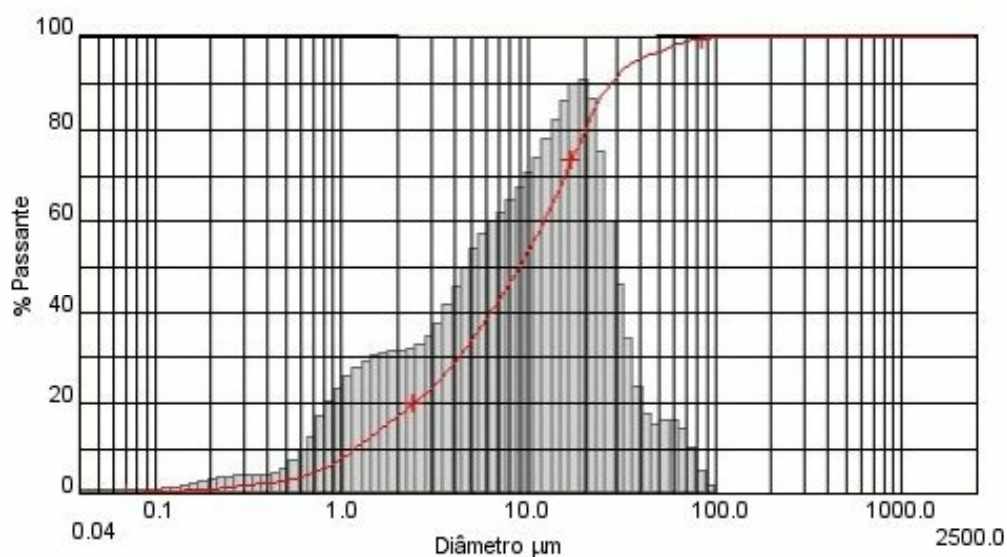


Figura 19 – Análise granulométrica do resíduo seco.

Durante a análise foi usado ultrassom para evitar a aglomeração do pó, procedimento semelhante ao utilizado por Montanaro et al [63].

O diâmetro médio do resíduo é igual a 12,22 μm , sendo que 10% das partículas apresentam granulometria inferior a 1,23 μm , 50% granulometria inferior a 9,62 μm e 90% granulometria inferior a 26,88 μm .

Uma característica importante deste resíduo, quando se trata de sua reutilização como material cerâmico, é a baixa granulometria apresentada, dispensando uma etapa de cominuição, diminuindo assim custos com energia no processamento cerâmico. Em geral, partículas de baixa granulometria, conseqüentemente com maior energia superficial, favorecem a redução de área superficial total, força-motriz do fenômeno de sinterização de partículas[51].

A densidade do resíduo é igual a $2,13 \text{ g/cm}^3$. Este valor representa a média de três determinações realizadas com um multiplicômetro com gás hélio, o que permite uma alta precisão na medida da densidade devido a pequena dimensão do átomo deste elemento[64].

5.1.2. Composição química

A Tabela 5 apresenta a composição química do resíduo do acabamento de peças de zamac. Os resultados representam a média de duas determinações.

Os resultados mostraram que os principais constituintes do resíduo são óxido de silício (SiO_2), óxido formador de rede em vidros, oriundo do desgaste dos *chips* plásticos, seguido por óxido de zinco (ZnO) oriundo das rebarbas das peças de zamac.

Além do ZnO , que é um fundente [65], isto é reduz a temperatura de fusão, observa-se a presença de agentes nucleantes como por exemplo Fe_2O_3 e P_2O_5 [66]. Publicações recentes que tratam de resíduos com composição semelhante propõem o seu uso como matéria-prima para a produção de vidros e cerâmicas [67-70]. Pode ser observar a semelhança na composição química do resíduo e dos vidros comerciais apresentada na Tabela 2.

Tabela 5-Análise química do resíduo de zamac.

Óxido	% mássica*	Óxido	% mássica*
Al ₂ O ₃	2,30	CaO	0,04
SiO ₂	82,30	Cr ₂ O ₃	< 0,02
P ₂ O ₅	0,30	Fe ₂ O ₃	0,86
SO ₃	0,09	NiO	< 0,01
Cl	< 0,01	CuO	0,27
K ₂ O	0,09	ZnO	13,70

*Média de duas determinações

5.1.3. Teor de umidade

O resíduo apresentou um teor de umidade médio de 44,3% em peso (média de 4 determinações).

5.1.4. Análise mineralógica

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de resíduo seco a 110°C onde foram identificadas a presença de quartzo (SiO₂), zincita (ZnO) e gipsita (CaSO₄.2H₂O). A Figura 21 apresenta o difratograma de raios-X de uma amostra obtida através da moagem de um *chip* plástico onde foi identificada somente a presença de quartzo (SiO₂). A Figura 22 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo calcinado a 1100°C onde foi identificada a presença de quartzo (SiO₂) e wilemita (Zn₂SiO₄) oriunda da reação entre o quartzo e zincita.

A wilemita se forma através de uma reação no estado sólido entre o quartzo e a zincita. É conhecido que a temperaturas abaixo de 650°C, mesmo com várias horas de aquecimento, a reação entre os dois óxidos não ocorre. Somente em torno de 850°C a sílica sofre uma transição cristalina que permite a difusão de moléculas de ZnO para dentro de sua estrutura cristalina. Esta reação é favorecida a temperaturas acima de 1000°C, onde a reação se torna exotérmica, indicando que as moléculas adquiriram suficiente energia de ativação para romper as ligações com as moléculas de mesma composição e formar novas ligações com moléculas de diferente composição[71].

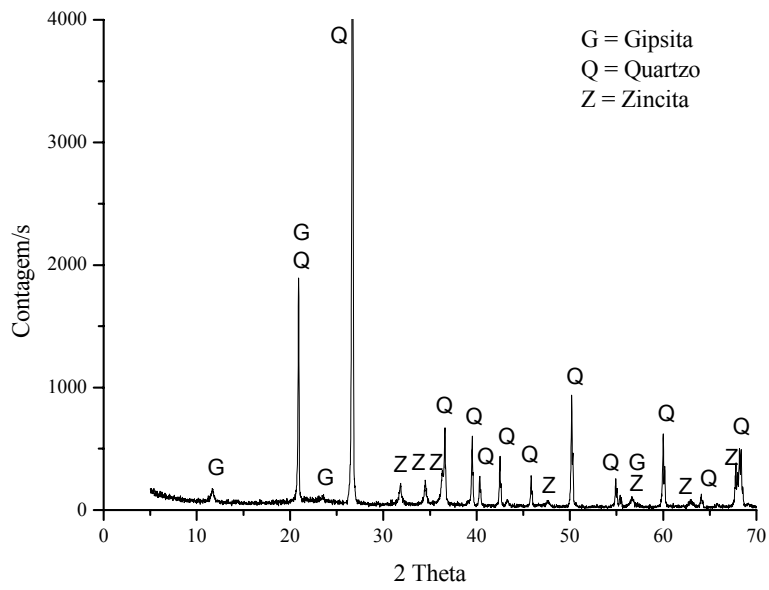


Figura 20- Difratoograma do resíduo seco.

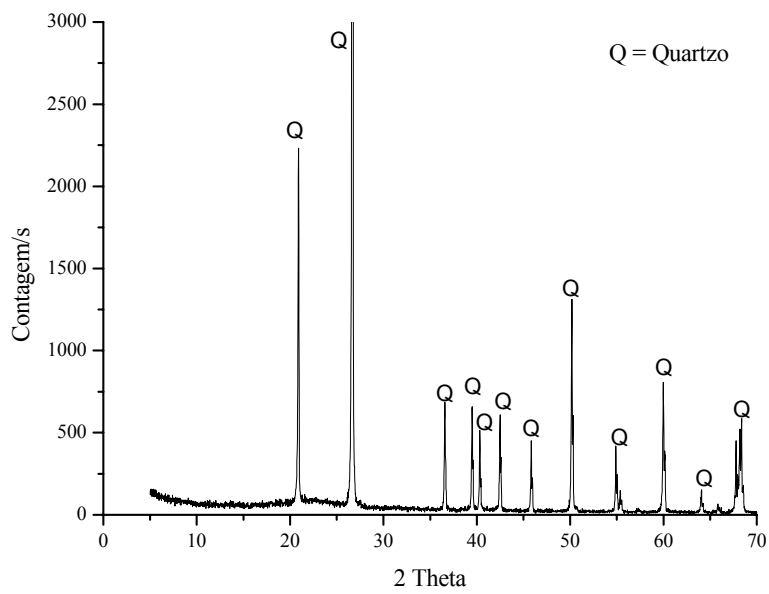


Figura 21 - Difratoograma do *chip* plástico.

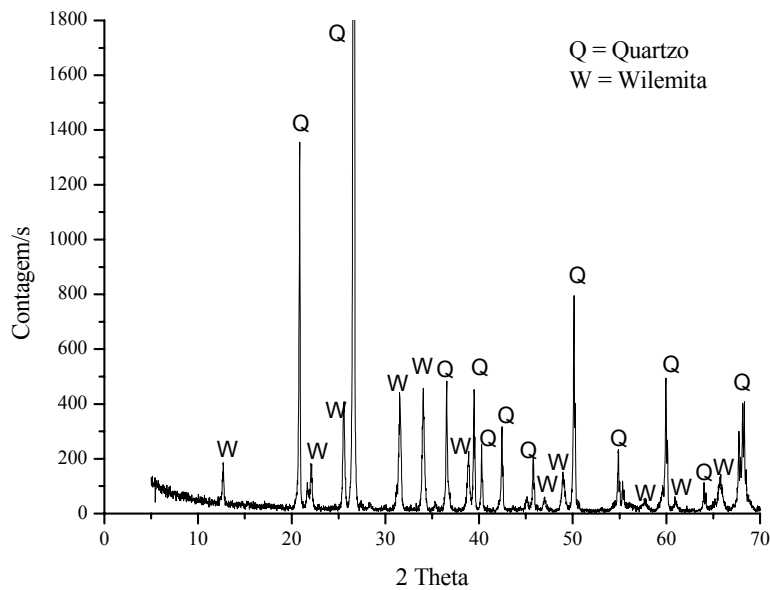


Figura 22 – Difratoograma do resíduo calcinado a 1100°C.

5.1.5. Análise morfológica

Através da micrografia da Figura 23 é possível observar a textura do resíduo seco, com magnificação de 1000X obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A micrografia mostra uma visão geral das partículas. É possível verificar a larga distribuição granulométrica do resíduo, já constatada anteriormente pela análise granulométrica. Morfologicamente, o resíduo apresenta partículas com formatos irregulares e pontiagudos. Estas formas irregulares e pontiagudas podem facilitar a fusão/sinterização dos grãos [69], em função da maior área superficial de contato entre as partículas. A falta de homogeneidade entre as partículas auxilia na compactação dos corpos cerâmicos, eliminando um maior número de poros e aumentando o fator de empacotamento [52].

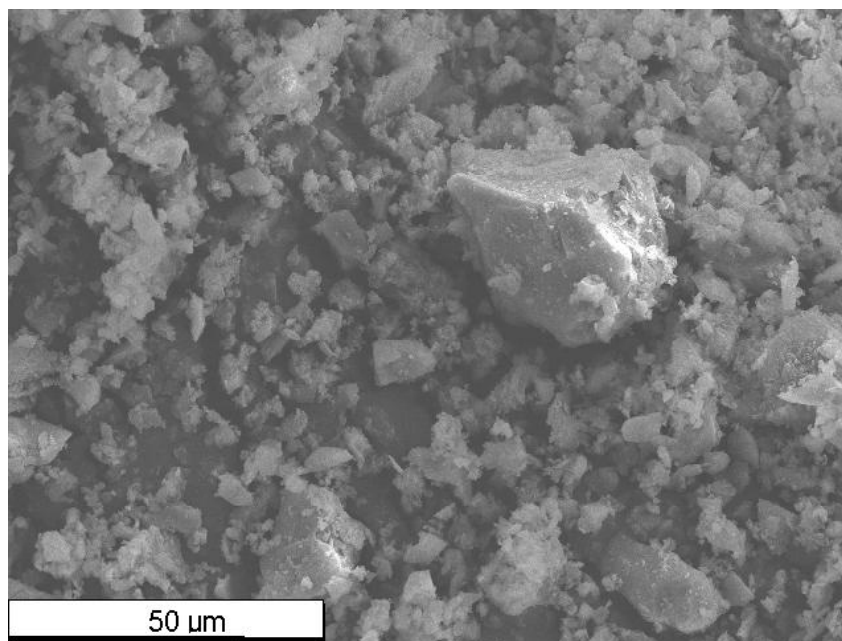


Figura 23 – Morfologia das partículas do resíduo seco, com magnificação de 1000X.

5.1.6. Perda ao fogo e análise térmica

O teste de perda ao fogo demonstrou um teor médio de voláteis igual a 61,4 % em peso. O resultado representa a média de 3 determinações. Este alto teor de voláteis ocorre principalmente devido ao elevado grau de umidade do resíduo e a decomposição da resina presente nos *chips*.

A Figura 24 e a Figura 25 apresentam as análises térmica diferencial DTA e termogravimétrica TG do resíduo e do *chip* plástico respectivamente. Como pode ser observado, as principais perdas de massa ocorrem em temperaturas inferiores a 400°C para ambas amostras.

Estas perdas ocorrem em parte devido à volatilização de água livre, sendo indicadas por um pequeno pico endotérmico em torno de 100 °C nas curvas DTA. Em torno de 300°C, observa-se a principal perda de massa para ambas amostras. Esta perda de massa ocorre devido à decomposição térmica da resina de uréia-formaldeído [72]. Esta decomposição pode ser observada nas curvas DTA através dos picos endotérmicos em torno de 300°C. Na curva DTA do resíduo em torno de 600°C, observa-se um pequeno pico endotérmico este pico é devido à transição alotrópica de quartzo- α para quartzo- β que ocorre a 573°C [52].

Em torno de 750°C, ocorre uma perda de massa mais acentuada para o resíduo do que para o *chip* plástico. Esta perda possivelmente está relacionada à decomposição térmica de substâncias que são adicionadas ao processo de limpeza e rebarbação das peças de zamac, como por exemplo pastas abrasivas, floculantes e detergentes. Esta perda é observada na curva DTA do resíduo através de um pico endotérmico em torno de 800°C.

Na curva DTA da amostra do resíduo, observa-se um pico exotérmico em torno de 1000°C. Este pico está associado à reação entre SiO₂ e ZnO que forma a wilemita [71]. A difratometria de raios-X da Figura 22 registra a presença de wilemita no resíduo calcinado a 1100°C.

Em torno de 1200°C da curva DTA do resíduo, observa-se um pequeno pico exotérmico provavelmente devido à formação de cristobalita [73]. As perdas de massa do resíduo acima de 1300°C podem estar associadas à destruição da estrutura cristalina da wilemita, devido à volatilização do ZnO que faz parte da estrutura cristalina da wilemita [74].

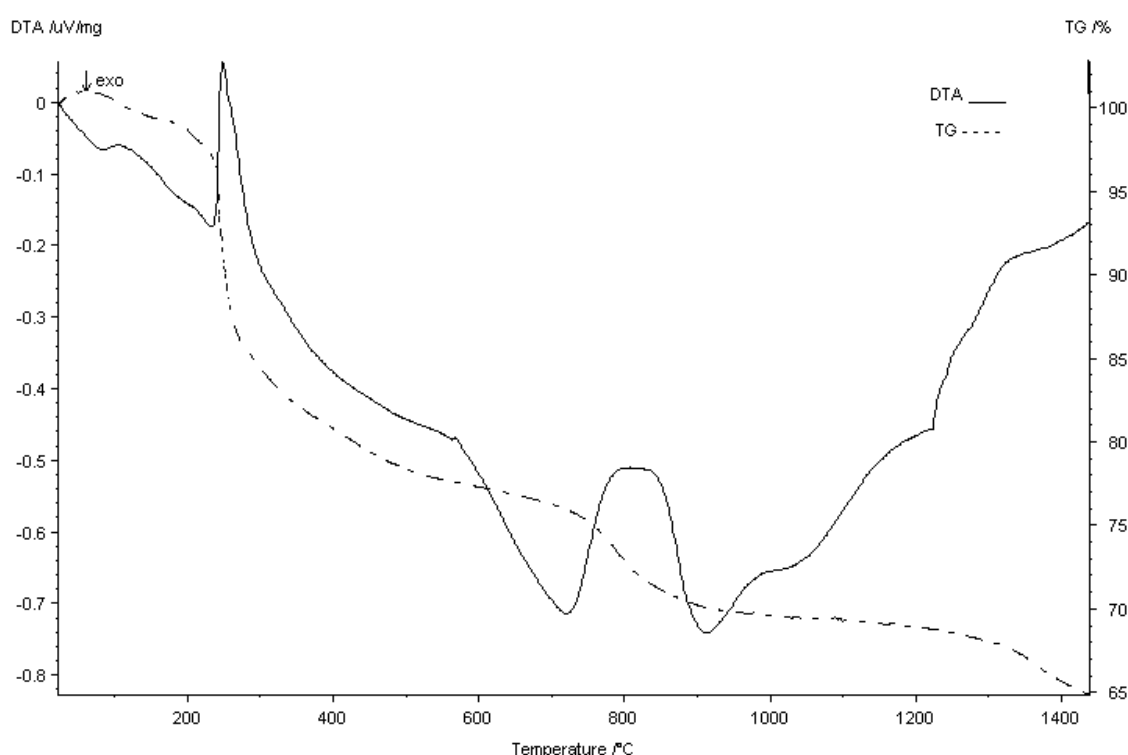


Figura 24 - Termograma do resíduo.

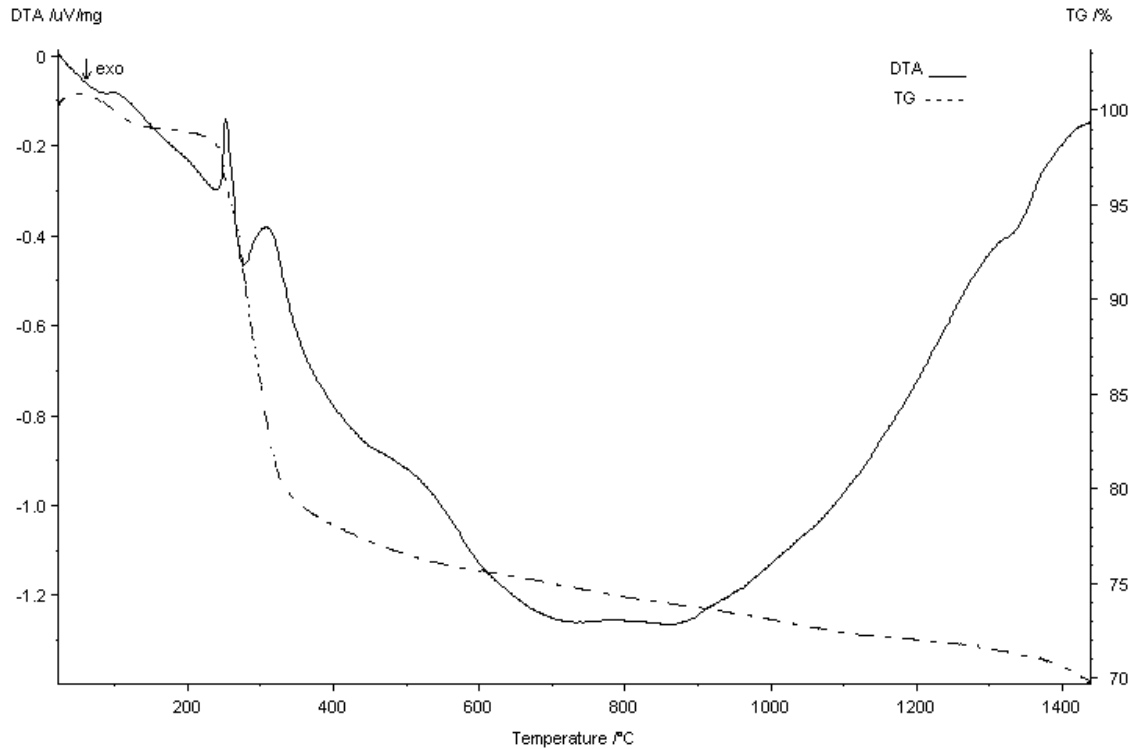


Figura 25 - Termograma do *chip* plástico.

5.1.7. Testes de Lixiviação e Solubilização

Os extratos obtidos nos teste de lixiviação e de solubilização da amostra do resíduo foram analisados com o objetivo de determinar as concentrações dos contaminantes presentes nos mesmos. O extrato do teste de lixiviação teve Cr como o único elemento tóxico a ser analisado, visto que os demais constituintes do resíduo não constam na norma NBR 10004[35]. A análise química obtida do extrato lixiviado acusou a concentração do Cr igual a 0,04 mg/L abaixo do limite máximo admissível citado na norma NBR 10004[35] que é de 5 mg/L.

O extrato obtido no teste de solubilização foi analisado com o objetivo de determinar as concentrações de Al, Cu, Fe, Zn, CaCO₃, SO₄, fenol e surfactantes.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos nas análises dos extratos dos testes de lixiviação e solubilização, bem como os valores máximos admissíveis citados na norma NBR 10004[35]. Como pode ser observado na Tabela 6, as concentrações de Zn e fenol estão acima da concentração

máxima citada na norma NBR 10004[35], caracterizando o resíduo como classe II.

Tabela 6- Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de Lixiviação NBR 10005 [36] e Solubilização NBR10006 [37]

Teste de Lixiviação		
Elementos	Concentração no extrato lixiviado (mg/l)	Concentração máxima para classificar o resíduo como não perigoso NBR10004.[35] (mg/l)
Cr	0,04	5,0
Teste de Solubilização		
Elementos	Concentração no extrato solubilizado (mg/l)	Concentração máxima para classificar o resíduo como inerte NBR10004.[35] (mg/l)
Al	< 0,2	0,2
Cu	0,14	1,0
Fe	0,06	0,3
Zn	63,0	5,0
CaCO ₃	104,0	500,0
SO ₄	< 1,0	400,0
Fenol	0,021	0,001
Surfactantes	< 0,01	0,2

5.2. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo

Os corpos-de-prova foram conformados sob pressões de 20 e 40MPa e submetidos a temperaturas de queima de 1100, 1200, 1250 e 1300°C. Para a temperatura de queima de 1300°C, não foi possível determinar as propriedades dos corpos-de-prova, pois estes se romperam durante a queima. Esta quebra está provavelmente associada à expansão volumétrica que acompanha a transformação do quartzo em cristobalita, de cerca de 14% em volume [25]. A formação de cristobalita é evidenciada por um pequeno pico exotérmico em torno de 1200°C na análise térmica diferencial.

5.2.1. Porosidade aparente e absorção de água

A Figura 26 e a Figura 27 apresentam os resultados médios obtidos, respectivamente, para a porosidade aparente e absorção de água em função da temperatura de queima.

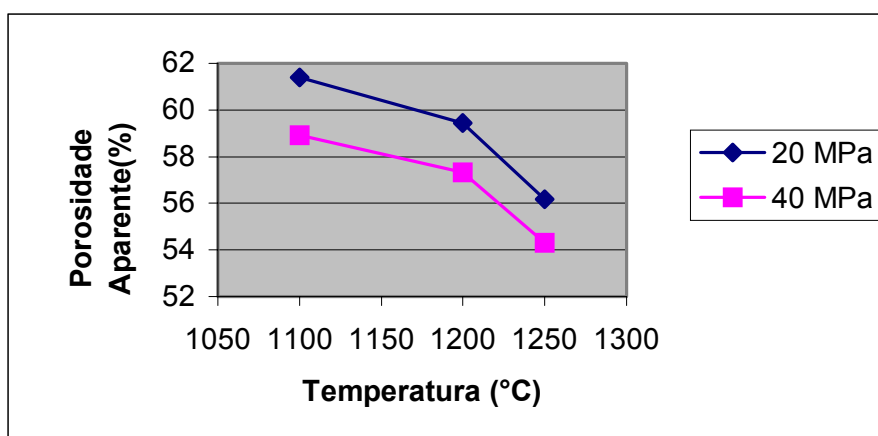


Figura 26 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.

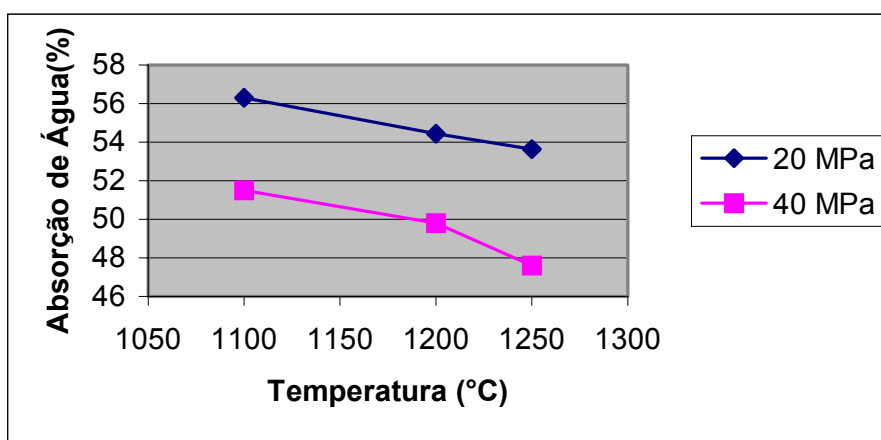


Figura 27 – Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.

A porosidade dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 61,4 a 56,2% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 20 MPa e entre 58,9 a 54,3% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 40 MPa. A absorção de água variou em um intervalo de 56,3 a 53,6% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 20 MPa e entre 51,5 e 47,6% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 40 MPa.

A maior densificação após queima dos corpos-de-prova conformados sob pressão de 40MPa para a mesma temperatura de queima pode ser atribuída à maior compactação proporcionada pela maior tensão aplicada durante a prensagem.

Os resultados demonstram que a porosidade e a absorção de água diminuem muito pouco com o aumento da temperatura. Apesar do aumento de temperatura favorecer os mecanismos de sinterização, a sinterização das partículas não ocorreu de forma efetiva, mesmo a temperaturas superiores a 1200°C. Provavelmente, aqui a granulometria relativamente grosseira do resíduo ($D_{50} = 9,62 \mu\text{m}$) tenha exigido temperaturas mais elevadas, bem superiores às aplicadas na fabricação de revestimentos cerâmicos. Assim, os valores obtidos para a porosidade aparente e absorção de água não foram satisfatórios para a utilização deste material cerâmico como placas cerâmicas para revestimento.

5.2.2. Densidade aparente

A Figura 28 apresenta os valores médios obtidos para a densidade aparente em função da temperatura de queima.

A densidade aparente dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 1,09 a 1,05 g/cm³ para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 20 MPa e entre 1,15 a 1,14 g/cm³ para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 40 MPa.

Como observado na Figura 28, a densidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura. Devido ao fato da porosidade diminuir com o aumento da temperatura, como demonstrado na Figura 26, poder-se-ia esperar que a densidade aumentasse, porém isto não ocorre.

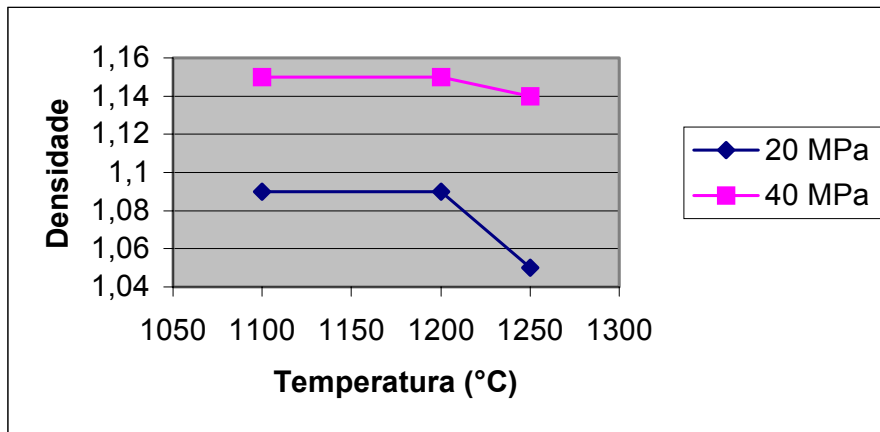


Figura 28 – Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.

A diminuição da densidade aparente ocorre devido às transformações que a sílica sofre com o aumento da temperatura. Como pode ser observado nos difratogramas dos corpos-de-prova conformados a 40 MPa e queimados a 1100, 1200, 1250°C, (Figuras 29, 30 e 31), uma parcela de quartzo se transforma em cristobalita; esta parcela aumenta com o aumento da temperatura. O quartzo tem densidade de 2,65 g/cm³, a cristobalita tem densidade de 2,32 g/cm³ portanto, a diminuição da densidade dos corpos-de-prova ocorre devido à parte do quartzo se transformar em cristobalita.

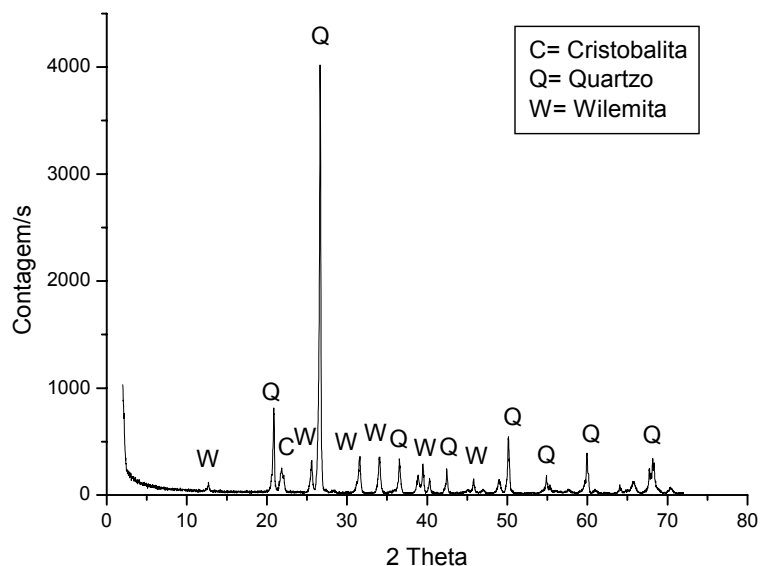


Figura 29 – Difratograma do corpo-de-prova queimado a 1100°C.

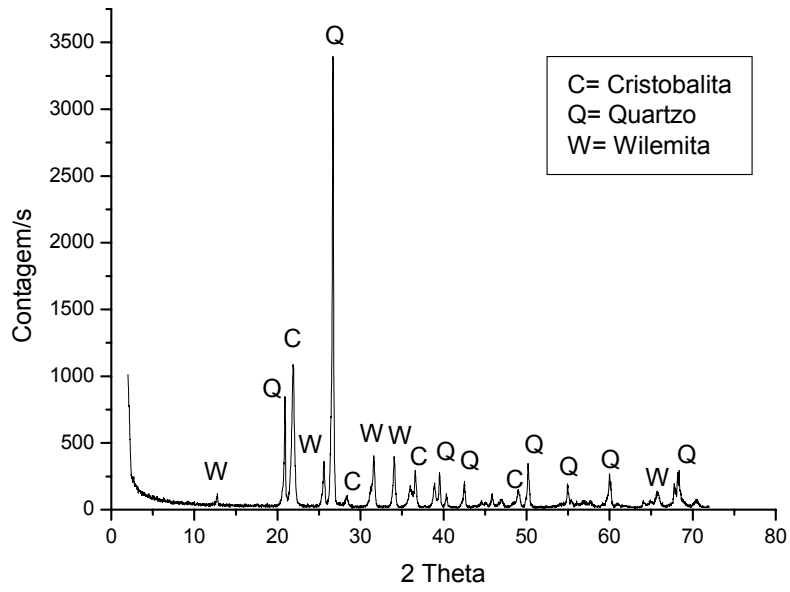


Figura 30 - Difratoograma do corpo-de-prova queimado a 1200°C.

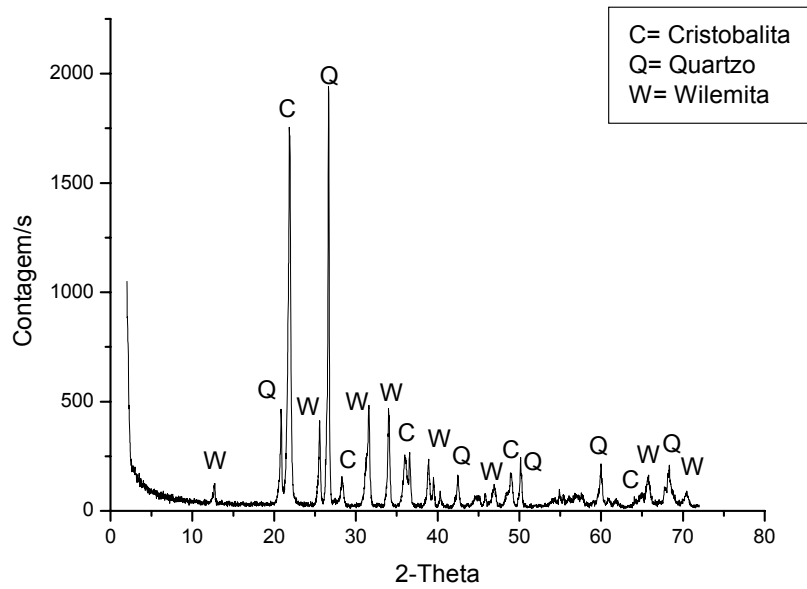


Figura 31 - Difratoograma do corpo-de-prova queimado a 1250°C

5.2.3. Retração linear

Os valores médios, obtidos para a retração linear em função da temperatura de queima dos corpos-de-prova, são apresentados na Figura 32.

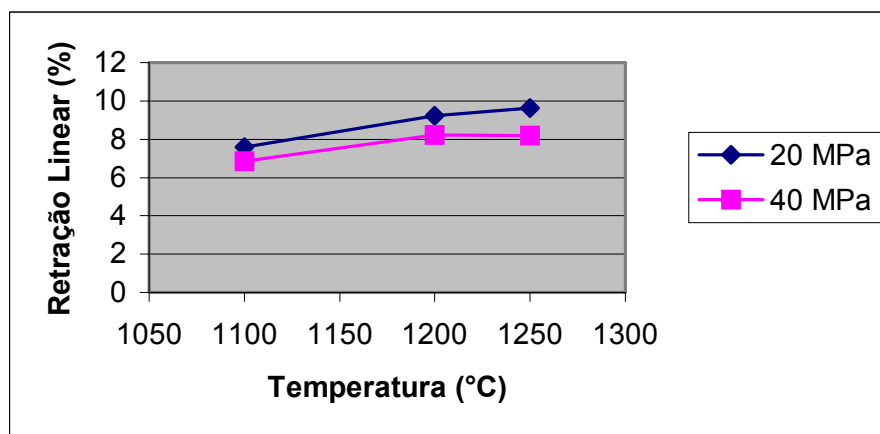


Figura 32 – Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.

A retração linear dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 7,6 a 9,6% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 20 MPa e entre 6,8 a 8,2% para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 40 MPa.

Como visto no item 5.2.1, independente da pressão de compactação, a sinterização nos corpos-de-prova não foi efetiva, apresentando como consequência baixa retração linear. Os corpos-de-prova conformados a 40 MPa apresentaram uma menor retração linear devido a maior densificação a verde.

5.2.4. Resistência mecânica

A Figura 33 apresenta a variação da resistência mecânica dos corpos-de-prova em função da temperatura de queima.

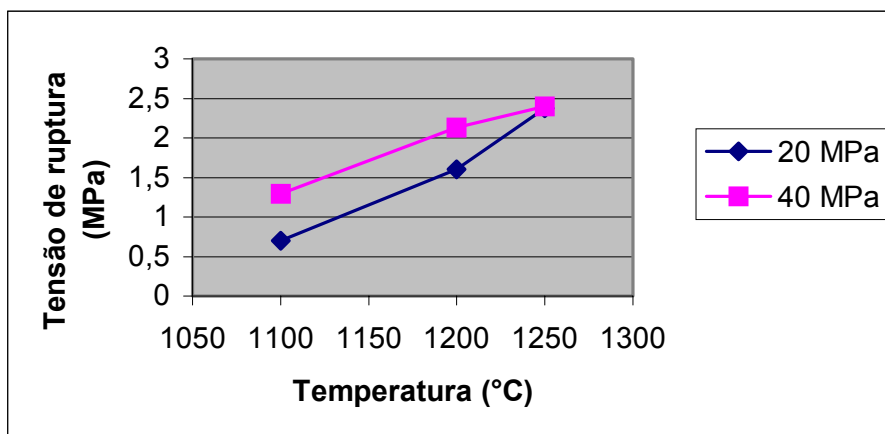


Figura 33 – Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo em função da temperatura de queima.

A resistência mecânica dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 0,7 a 2,4 MPa para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 20 MPa e entre 1,3 a 2,4 MPa para os corpos-de-prova conformados sob pressão de 40 MPa.

A resistência mecânica dos corpos-de-prova aumenta com o aumento da temperatura de queima até o valor máximo de 1250°C. Porém, devido à elevada porosidade dos corpos-de-prova, a sua resistência mecânica apresenta baixos valores.

Como pode ser observado, as pressões de compactação utilizadas para a confecção dos corpos-de-prova não causam um efeito significativo na resistência mecânica para a temperatura de 1250°C. Porém, os corpos-de-prova conformados a 40MPa e queimados a 1100 e 1200°C apresentaram maior resistência mecânica do que os de 20MPa, devido à maior densificação a verde favorecer a sinterização das partículas.

5.3. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro

Os corpos-de-prova foram conformados sob pressão de 40 MPa e submetidos a temperatura de queima de 1100°C com taxa de aquecimento de 150 K/h e patamar de queima de 2 e 4 horas. As formulações estudadas foram de 10, 20, 40 e 50% em peso de vidro adicionado ao resíduo. A pressão de compactação utilizada foi de 40MPa. Esta pressão foi escolhida

pelo fato de ter apresentado os melhores resultados na caracterização dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo.

Os corpos-de-prova confeccionados com 50% de vidro e com patamar de queima de 4h, se partiram durante a queima e devido a este fato seus resultados não são apresentados.

5.3.1. Porosidade aparente e absorção de água

A Figura 34 e a Figura 35 apresentam os resultados médios obtidos, respectivamente, para a porosidade aparente e absorção de água em função da quantidade de vidro adicionado e patamar de queima.

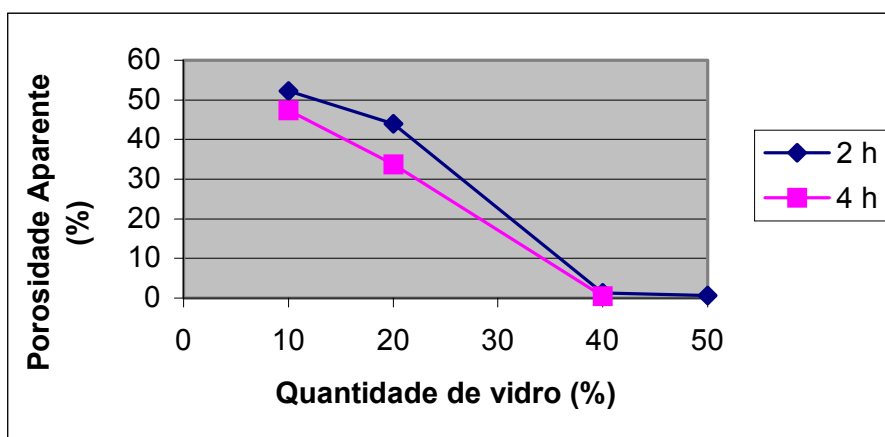


Figura 34 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.

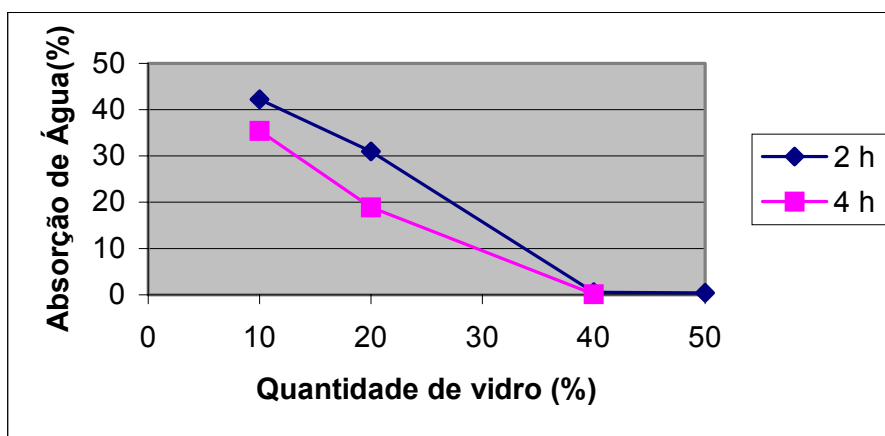


Figura 35 – Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.

A porosidade dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 52,2 a 0,7% para os corpos-de-prova com patamar de queima de 2 horas e entre 47,3 a 0,4% para os corpos-de-prova com patamar de queima de 4 horas.

A absorção de água dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 42,3 a 0,3% para os corpos-de-prova com patamar de queima de 2 horas e entre 35,4 a 0,2% para os corpos-de-prova com patamar de queima de 4 horas.

Os resultados mostraram uma relação linear da diminuição da porosidade e absorção de água em função da quantidade de vidro adicionado ao resíduo e o patamar de queima. Este comportamento ocorre devido ao aumento da quantidade de vidro permitir maiores transformações físico-químicas, influenciando no comportamento do material quanto a essas propriedades, como resultado de uma melhor sinterização/vitrificação.

A formulação de 50% com patamar de queima de 2 horas apresentou resultados inferiores ao da formulação de 40% e patamar de queima de 4 horas este fato ocorre possivelmente devido às transformações polimórficas que o quartzo sofre com o aumento da temperatura.

A adição de vidro promove uma drástica redução da porosidade aparente e da absorção de água quando comparado com o resíduo puro como pode ser observado nos gráficos da Figura 26 e da Figura 27. A formulação de 40% de vidro com patamar de queima de 4 horas foi a que apresentou os menores valores para ambas determinações.

5.3.2. Densidade aparente

A Figura 36 apresenta os valores médios obtidos para a densidade aparente em função da quantidade de vidro adicionado.

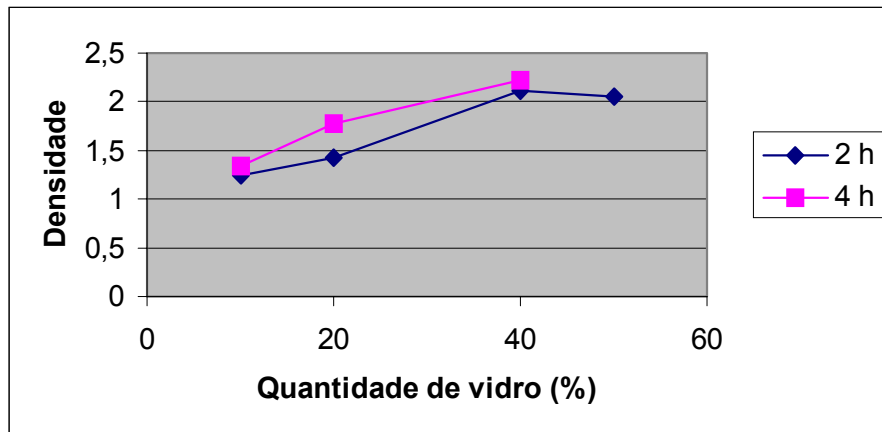


Figura 36 – Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.

A densidade aparente dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 1,2 a 2,0 g/cm³ para o patamar de queima de 2 horas e entre 1,3 a 2,2 g/cm³ para o patamar de queima de 4 horas.

Pode-se observar através dos resultados obtidos que a densidade aumenta com o aumento da quantidade de vidro até o valor máximo de 40% em massa de vidro. Este aumento de densidade está diretamente relacionado com a diminuição da porosidade aparente que chega a valores próximos de zero para a formulação de 40%.

Para a formulação com 50% de vidro com patamar de queima de 2 horas, observa-se a diminuição da densidade aparente apesar da porosidade também diminuir. Este fato ocorre devido às transformações alotrópicas que parte do quartzo (densidade igual a 2,65 g/cm³) sofre ao se transformar em cristobalita (densidade igual a 2,32 g/cm³) e tridimita (densidade igual a 2,26 g/cm³).

5.3.3. Retração linear

Os valores médios obtidos para a retração linear em função da quantidade de vidro adicionado ao resíduo para a temperatura de queima de 1100°C são apresentados na Figura 37.

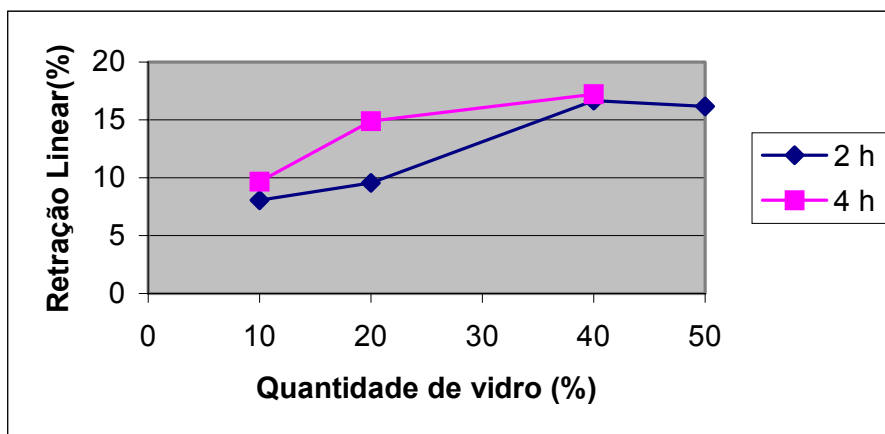


Figura 37 – Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.

A retração linear dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 8,0 a 16,2% para o patamar de queima de 2 horas e entre 9,6 e 17,2% para o patamar de queima de 4 horas.

Através do gráfico da Figura 37, observa-se que para as formulações de 10, 20 e 40% nos patamares de queima de 2 e 4 horas ocorre um aumento de retração linear com o aumento da quantidade de vidro adicionado.

A adição de vidro ao resíduo propicia maior sinterização/vitrificação e conseqüentemente uma maior retração linear. Fato que pode ser comprovado quando analisamos os resultados para a retração linear dos corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo. A Figura 32 demonstra que a retração linear para os corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo fica em torno da metade da retração linear obtida para os corpos-de-prova com vidro.

Para a formulação de 50% de vidro, ocorre uma diminuição da retração linear em relação à de 40%, devido às transformações polimórficas do quartzo em cristobalita, (expansão de 14% em volume), e do quartzo em tridimita (expansão de 16% em volume).

Portanto, observa-se que o aumento na quantidade de vidro proporciona a diminuição da porosidade e da absorção de água de uma forma linear para ambos patamares de queima. Entretanto, os resultados obtidos para a retração linear e densidade aparente no patamar de queima de 2 horas têm valores máximos na formulação de 40% de vidro.

Tanto a densidade aparente como a retração linear aumentam com a adição de vidro até a formulação de 40% após este valor, apesar do vidro promover a sinterização das partículas resultando na redução da porosidade e aumento da densidade, o efeito causado pelas transformações polimórficas do quartzo para a formulação de 50% sobrepõe o efeito causado pela adição de vidro.

5.3.4. Resistência mecânica

Os valores médios obtidos para a resistência mecânica em função da quantidade de vidro adicionado ao resíduo para a temperatura de queima de 1100°C são apresentados na Figura 38.

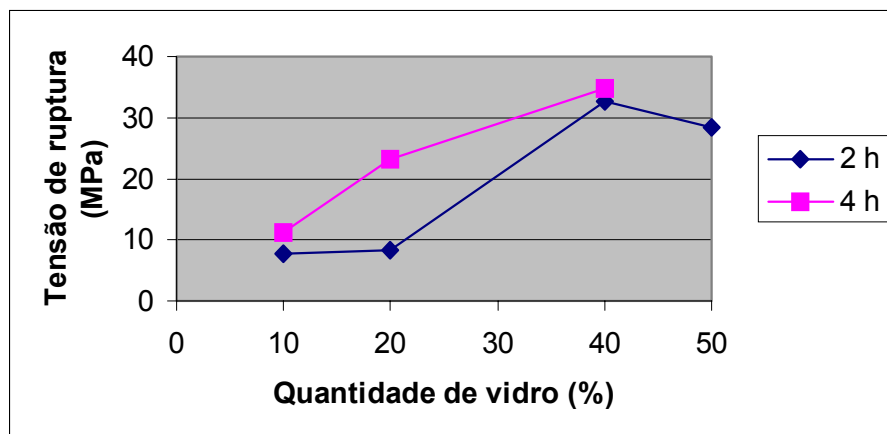


Figura 38 – Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo e vidro.

A resistência mecânica dos corpos-de-prova variou em um intervalo de 7,7 a 28,4 MPa para o patamar de queima de 2 horas e entre 11,3 e 34,7 para o patamar de queima de 4 horas.

Observa-se que o aumento da quantidade de vidro até 40% ocasiona um aumento da resistência mecânica para ambos patamares de queima. A adição de vidro promove uma maior sinterização/vitrificação fato que é evidenciado quando são comparados os resultados obtidos para os corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo e os confeccionados com o resíduo e vidro.

A adição de vidro até 40% propicia a melhoria das propriedades dos corpos-de-prova pois auxilia a sinterização / vitrificação do corpo cerâmico.

Deve-se isso, à maior quantidade de fase líquida na temperatura de sinterização, o que proporciona maior velocidade de difusão dos átomos.

Para a formulação de 50%, a expansão volumétrica associada com as transformações polimórficas que o quartzo sofre com o aumento da temperatura bem como as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes dos corpos-de-prova causam um tensionamento da estrutura. Este tensionamento é provavelmente aliviado por um microtrincamento da estrutura, quando os corpos-de-prova são resfriados após a queima, resultando na degradação das propriedades mecânicas dos corpos-de-prova.

A expansão térmica do vidro é dependente de sua composição química, aumentando, por exemplo, com o aumento da concentração dos óxidos alcalinos [75-77]. O coeficiente de expansão térmica para um vidro de soda - cal, com composição química muito similar ao vidro utilizado na confecção dos corpos-de-prova, na faixa de temperatura de 20 a 200°C é de $9,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [76]. Este coeficiente é inferior ao coeficiente de expansão térmica do quartzo- α , que na mesma faixa de temperatura é igual a $11,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [77]. Portanto, partículas com maior coeficiente de expansão do que a matriz vítrea, tendem a tensioná-la, resultando no aparecimento de microtrincas principalmente na interface grão / matriz vítrea [78]. Isto explicaria então a ruptura no interior do forno dos corpos-de-prova confeccionados com 50% de vidro.

5.4. Análise microestrutural

As Figura 39 e 40 apresentam micrografias de corpos-de-prova confeccionados com 40% e 50% de vidro, respectivamente. As micrografias a e b são referentes ao patamar de queima de 2 horas e as micrografias c e d são referentes ao patamar de queima de 4 horas.

Pode-se observar através das micrografias duas fases distintas, caracterizando o material cerâmico formulado com resíduo e vidro como um compósito com matriz vítrea, isto é, um particulado cerâmico cristalino que se encontra embutido em uma matriz não cristalina [79 - 85].

Pode-se observar ainda, uma porosidade bastante significativa, com poros maiores arredondados, possivelmente constituindo-se em porosidade fechada. Poros menores, visíveis nas Figura 39b e Figura 40b ambas com magnificação de 1000X, constituem possivelmente uma interconexão entre os poros maiores, porém não suficiente para proporcionar uma elevada porosidade aberta. De fato, para ambas formulações a porosidade aberta determinada foi inferior a 1%. Estes poros são possivelmente resultado dos gases gerados na degradação térmica da resina de úreia-formaldeído.

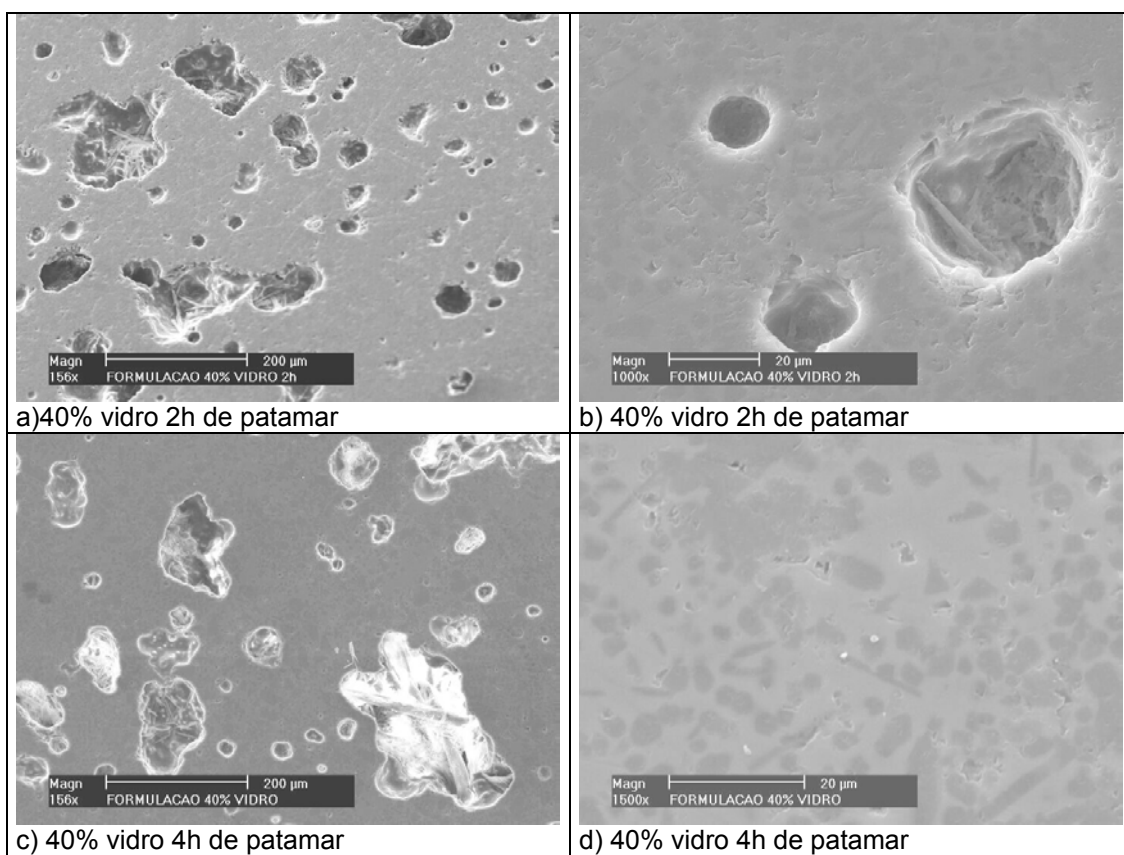


Figura 39 – Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro.

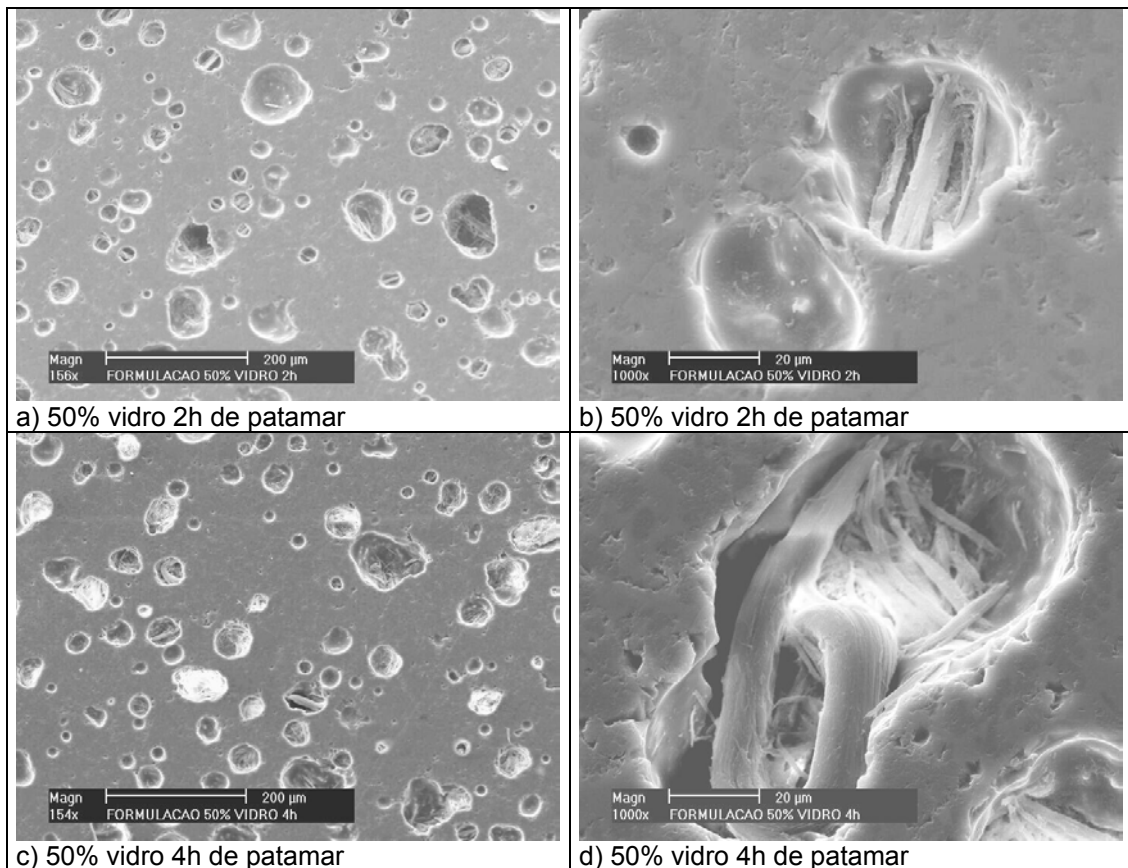


Figura 40 - Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro.

A micrografia 39d mostra a microestrutura da região entre os poros, para tanto foi utilizada magnificação de 1500X. A fase contínua, mais clara, é a fase vítrea. A fase mais escura é a fase cristalina. Esta fase cristalina está associada a presença de cristobalita, quartzo e tridimita como demonstrado na Tabela 7

Ainda na Figura 40, pode-se observar na superfície interna de poros a presença de estruturas na forma de fibras. Estas estruturas possivelmente se formaram quando as partículas sólidas do resíduo se dissolveram e difundiram para dentro da fase vítrea.

Com o objetivo de destacar-se a fase cristalina para uma avaliação semi-quantitativa de sua proporção na microestrutura dos corpos cerâmicos, foi realizado um ataque ácido em um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro e com patamar de 4 horas. O ataque foi realizado com uma solução de ácido fluorídrico 4% em volume, durante 10 minutos[86].

Pelas micrografias da Figura 41, pode-se observar que a fase contínua sofreu desgaste pelo ataque com ácido fluorídrico, sugerindo tratar-se de

fase vítrea. Pode-se estimar a proporção entre as fases em 30% de fase discreta (cristalina) e 70% de fase contínua (vítrea).

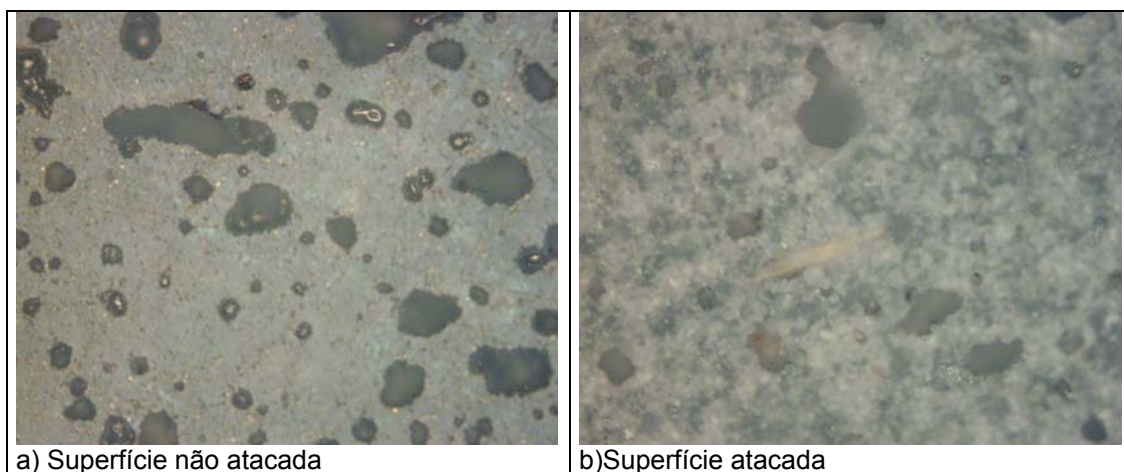


Figura 41 – Micrografias de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro com patamar de queima de 4 horas. a) Superfície não atacada. b) Superfície atacada com ácido fluorídrico.

5.5. Análise mineralógica

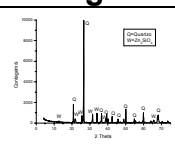
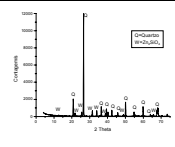
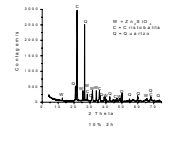
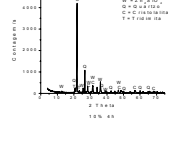
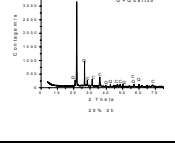
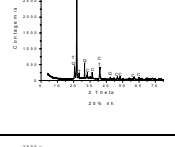
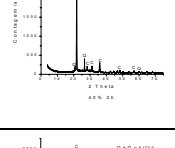
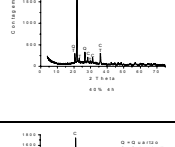
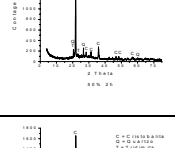
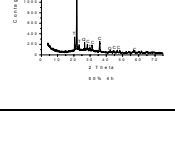
A Tabela 7 apresenta os resultados dos difratogramas dos corpos cerâmicos obtidos neste trabalho. Os difratogramas ampliados encontram-se em anexo. Nos corpos-de-prova confeccionados com 0 e 10% de vidro, foi detectada a presença de wilemita, tanto para as amostras obtidas com patamar de queima de 2 como de 4 horas. À medida que aumenta a quantidade de vidro na formulação dos corpos cerâmicos, a porcentagem mássica de wilemita diminui significativamente, ficando abaixo do seu limite de detecção.

Pelos difratogramas pode-se verificar as transformações polimórficas sofridas pelo quartzo: para o patamar de queima de 2 horas nas formulações de 10, 20 e 40%, o quartzo original transforma-se em cristobalita (com expansão de 14% em volume [25]).

Para o patamar de queima de 4 horas para todas as formulações com vidro, observa-se que uma fração do quartzo depois de se transformar em cristobalita sofre mais uma transformação polimórfica transformando-se em tridimita. Esta transformação novamente é acompanhada de expansão volumétrica, neste caso de 16% em volume, e a transformação da cristobalita em tridimita é de 2 % em volume[25].

Estas transformações polimórficas acompanhadas de expansão volumétrica são responsáveis provavelmente pela quebra dos corpos-de-prova confeccionados com 50% de vidro e patamar de queima de 4 horas no interior do forno como citado anteriormente.

Tabela 7 – Resultado das Análises de Difração de Raio-X

Formulação	Fases Presentes	Difratogramas
0%, 2 h	Q e W	
0%, 4 h	Q e W	
10%, 2h	Q, W e C	
10%, 4h	Q, W, C e T	
20%, 2h	Q e C	
20%, 4h	Q, C e T	
40%, 2h	Q e C	
40%, 4h	Q, C e T	
50%, 2h	Q, C e T	
50%, 4h	Q, C e T	

5.6. Propriedades dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro.

Os resultados obtidos na determinação das propriedades dos corpos-de-prova confeccionados com resíduo calcinado e vidro são apresentados a seguir. Para efeito de comparação, nos mesmos gráficos, são plotados os resultados obtidos para as formulações com o resíduo não previamente calcinado, obtidos nas mesmas condições processuais, isto é, com temperatura de queima de 1100°C e patamar de 4 horas.

5.6.1. Porosidade aparente e absorção de água

A Figura 42 e a Figura 43 apresentam os resultados médios obtidos, respectivamente, para a porosidade aparente e absorção de água em função da quantidade de vidro adicionado.

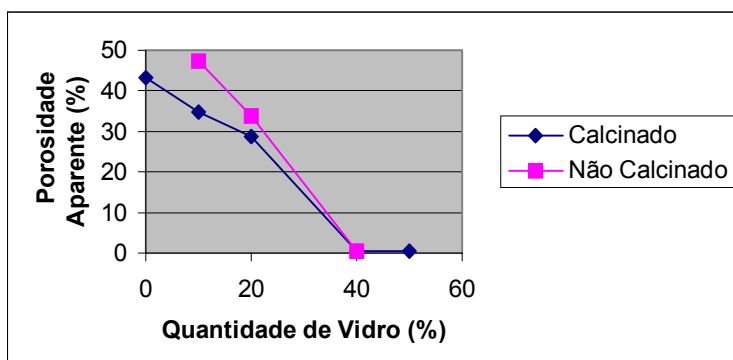


Figura 42 - Porosidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.

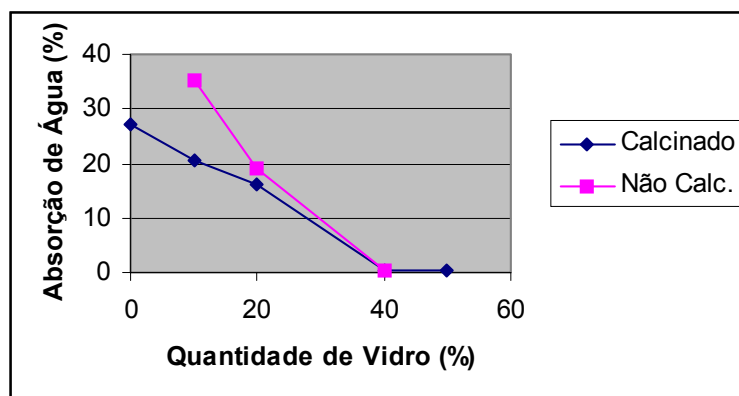


Figura 43 - Absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.

Analisando os resultados para a porosidade aparente e para a absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo previamente calcinado e os resultados obtidos para os corpos-de-prova do resíduo não previamente calcinado, constata-se que a calcinação prévia do resíduo não trouxe como consequência variações significativas nas propriedades aqui consideradas. Observa-se variações significativas somente para as formulações com menores quantidades de vidro.

5.6.2. Densidade aparente

A Figura 44 apresenta os valores médios obtidos para a densidade aparente em função da quantidade de vidro adicionado.

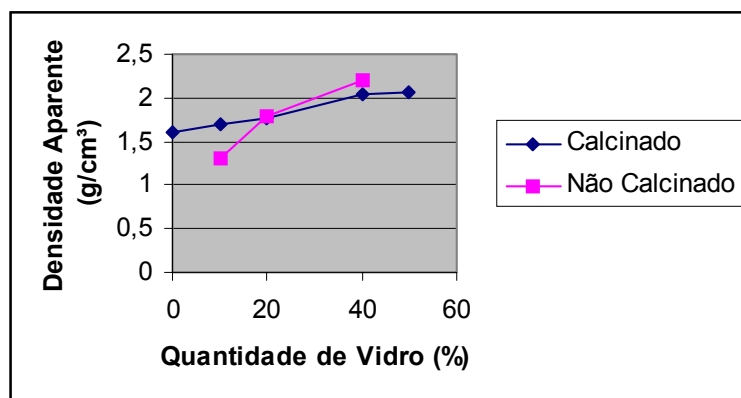


Figura 44 - Densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro

Os resultados obtidos para a densidade aparente dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado foram também muito próximos aos obtidos para o resíduo não calcinado, demonstrando que a calcinação do resíduo não aumenta a densificação dos corpos-de-prova.

5.6.3. Retração linear

Os valores médios obtidos para a retração linear em função da quantidade de vidro adicionado ao resíduo são apresentados na Figura 45

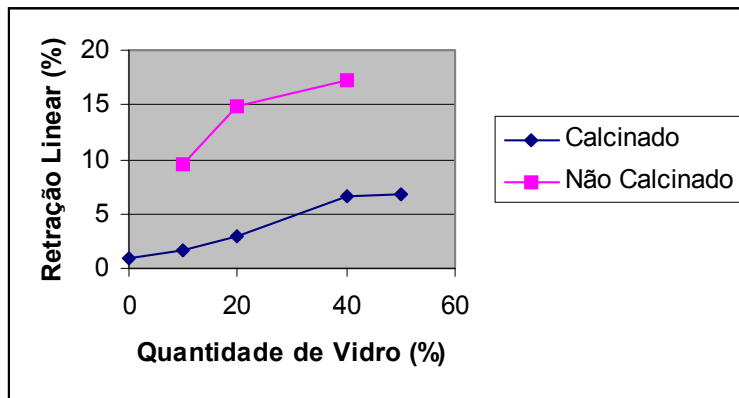


Figura 45 - Retração linear dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.

A retração linear dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo previamente calcinado foi inferior ao do resíduo não calcinado. Isto se deve ao fato que a maior perda de massa ocorre em temperaturas inferiores a temperatura que o resíduo foi calcinado, como pode ser observado no termograma do resíduo da Figura 24.

5.6.4. Resistência mecânica

Os valores médios obtidos para a resistência mecânica em função da quantidade de vidro adicionado ao resíduo são apresentados na Figura 46.

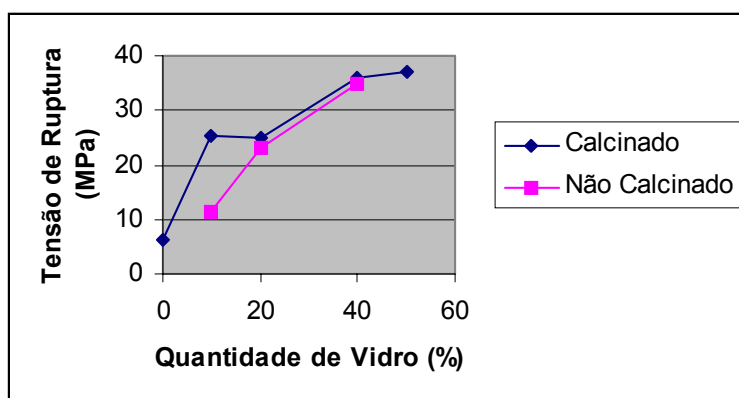


Figura 46 - Resistência mecânica dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo calcinado e vidro.

Os resultados obtidos para a resistência mecânica a flexão dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo previamente calcinado foram superiores aos valores obtidos para os corpos-de-prova confeccionados com o resíduo não calcinado. O resultado mais alto para a resistência mecânica

dos corpos-de-prova confeccionados com o resíduo não calcinado foi de 34,7 MPa para a formulação de 40% de vidro e 4 horas de patamar. Os resultados obtidos para a mesma formulação com o resíduo calcinado foi de 36,1 MPa. O maior valor de resistência mecânica foi para a formulação de 50% que apresentou valor igual a 37,1 MPa.

Como era de se esperar, o aumento da quantidade de vidro propicia uma melhor densificação e portanto uma maior resistência mecânica do produto sinterizado. Porém, quando são analisados os resultados obtidos para a formulação com 40% de vidro e patamar de queima de 4 horas do resíduo não calcinado e os resultados obtidos para a mesma formulação com o resíduo previamente calcinado, observa-se que os corpos-de-prova com menor porcentagem em massa de vidro após a sinterização, os referentes ao resíduo calcinado apresentam os melhores resultados para a resistência mecânica. Estes corpos-de-prova têm menor porcentagem de vidro pois após a sinterização estes apresentam uma menor perda de massa em relação aos confeccionados com o resíduo não calcinado.

O aumento da resistência mecânica ocorre devido os corpos-de-prova confeccionados com o resíduo não calcinado apresentarem uma maior retração linear o que em muitas vezes causa o “empenamento” dos corpos-de-prova. Este problema é evitado com a calcinação do resíduo antes da conformação dos corpos-de-prova.

A calcinação do resíduo também previne a formação de poros. Estes poros são formados devido aos gases gerados na degradação térmica da resina de uréia-formaldeído. Portanto, a diminuição da porosidade traz como consequência um aumento da resistência mecânica.

5.7. Cor dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova confeccionados com resíduo e vidro apresentaram coloração azul-esverdeada. Esta coloração se dá devido a presença de cobre na composição química do resíduo. O cobre ao longo do processo de sinterização se difunde para o contorno de grão das partículas de vidro e muda o seu estado de oxidação o que resulta no surgimento de cor.

A cor nos corpos-de-prova variou com a quantidade de vidro adicionado. A formulação com 10% de vidro apresentou coloração azul-esverdeada bem clara. A formulação com 20% de vidro apresentou coloração verde. As formulações de 40 e 50% de vidro apresentaram coloração azul-esverdeada mais forte. A intensidade da cor é proporcional a porcentagem de vidro adicionado na formulação dos corpos-de-prova, quanto mais vidro mais intensa a coloração. Além disto todos os corpos-de-prova apresentam pontos de cor mais intensa.

O cobre apresenta um estado múltiplo de valências, o que resulta em variações nas cores[22], portanto as várias tonalidades de cor apresentadas pelos corpos cerâmicos são resultado dos diferentes níveis de oxidação do cobre.

Com o objetivo de elucidar os mecanismos responsáveis pelo surgimento de pontos com cor mais intensa, foram realizados mapeamentos nos corpos-de-prova. O mapeamento consiste na determinação dos pontos onde a concentração de cobre é mais alta. O mapeamento teve como propósito confirmar se os pontos de cor são devidos a maior concentração de cobre e se esta maior concentração está relacionada com a granulometria do vidro.

A Figura 48 e Figura 50 mostram os mapeamentos e suas intensidades relativas ao cobre. A Figura 47 apresenta um corpo-de-prova confeccionado com vidro com faixa granulométrica inferior a $125\mu\text{m}$ e superior a $0\mu\text{m}$; esta distribuição granulométrica é apresentada na Figura 13. A Figura 49 mostra um corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior a $125\mu\text{m}$ e superior a $63\mu\text{m}$. As flechas indicam os pontos onde a cor é mais intensa para ambos corpos-de-prova.

Analisando os mapeamentos nota-se que a intensidade relativa do cobre é mais alta para o corpo-de-prova confeccionado com vidro com faixa granulométrica mais alta, intensidade relativa igual a 0,016 e para o confeccionado com vidro com faixa granulométrica mais ampla a intensidade relativa foi igual a 0,013. Portanto este fato é um indicativo que o cobre difunde para o contorno de grão do vidro, e quanto maior a granulometria do vidro maior a concentração relativa de cobre.

Enquanto o mapeamento do corpo-de-prova da Figura 48 apresenta apenas um ponto branco, (ponto com maior concentração relativa de cobre) e apenas alguns vermelhos (o segundo na escala de concentração relativa), o mapeamento do corpo-de-prova da Figura 49, apesar da área mapeada ser muito menor (uma área menor foi mapeada para reduzir o tempo de análise), demonstra a existência de dois pontos brancos e vários vermelhos, além da maior intensidade relativa citada anteriormente.

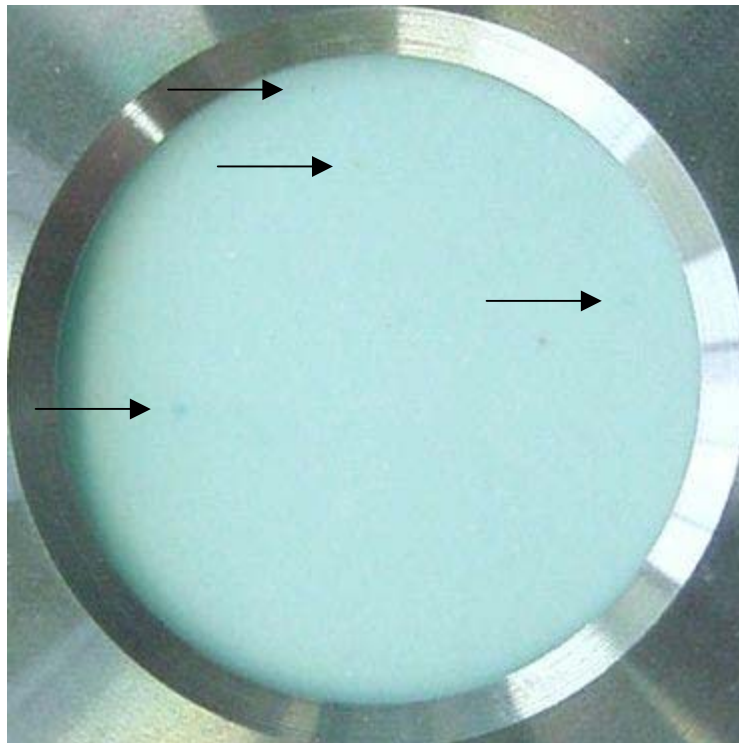


Figura 47 – Fotografia de um corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior a $125\mu\text{m}$ e superior a $0\mu\text{m}$.

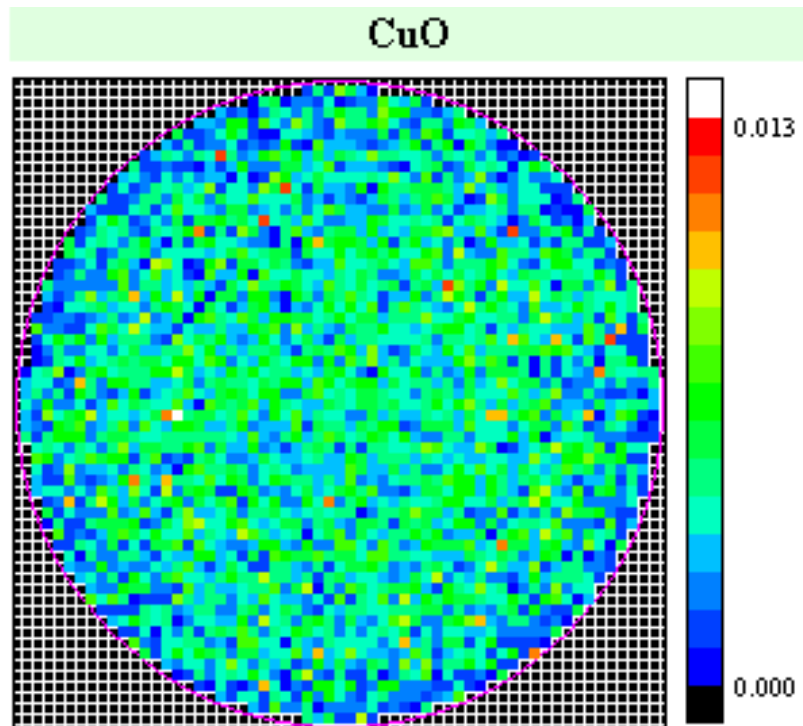


Figura 48 - Mapeamento do corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior a $125\mu\text{m}$ e superior a $0\mu\text{m}$.

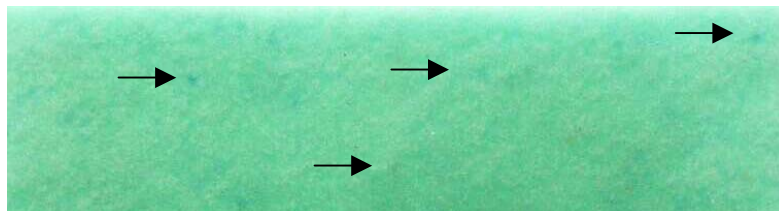


Figura 49 - Fotografia de um corpo-de-prova confeccionado com vidro com granulometria inferior $125\mu\text{m}$ e superior a $63\mu\text{m}$.

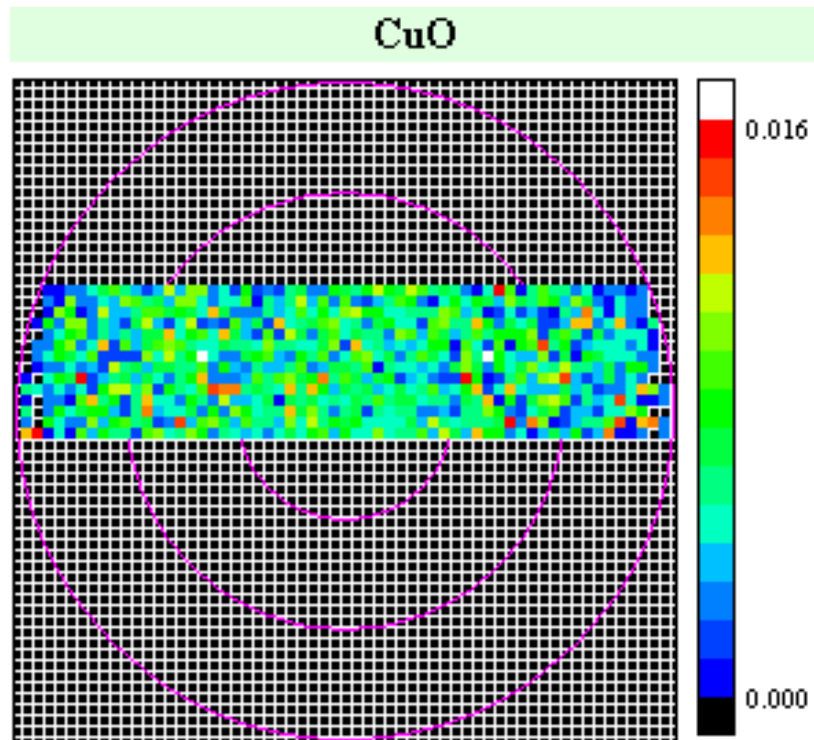


Figura 50 - Mapeamento do corpo-de-prova da confeccionado com vidro com granulometria inferior $125\ \mu\text{m}$ e superior a $63\ \mu\text{m}$.

5.8. Compatibilidade ambiental da utilização do resíduo como material cerâmico

Com o objetivo de se estudar as possíveis contaminações geradas no processamento, bem como na utilização do material cerâmico fabricado a partir do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac, foram realizados testes de lixiviação e solubilização nos corpos-de-prova sinterizados. Os corpos-de-prova escolhidos para os testes foram os formulados com 40% de vidro adicionado ao resíduo (resíduo não calcinado), patamar de queima de 4 horas e conformados a 40 MPa.

5.8.1. Testes de lixiviação e solubilização

Os extratos obtidos nos teste de lixiviação e de solubilização da amostra dos corpos-de-prova foram analisados com o objetivo de determinar a imobilidade de seus constituintes no corpo cerâmico. O extrato do teste de lixiviação teve Cr como o único elemento tóxico a ser analisado, visto que os demais constituintes do resíduo e do vidro não constam na norma NBR

10004 [35]. A análise química obtida do extrato lixiviado acusou a concentração do Cr menor que 0,02 mg/L abaixo do limite máximo admissível citado na norma NBR 10004 [35] que é de 5 mg/L.

O extrato obtido no teste de solubilização foi analisado com o objetivo de determinar as concentrações de Al, Cu, Fe, Zn, CaCO₃, SO₄, e surfactantes.

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos nas análises dos extratos dos testes de lixiviação e solubilização, bem como os valores máximos admissíveis citados na norma NBR 10004[35]. Como pode ser observado na Tabela 8, as concentrações estão abaixo da concentração máxima citada na norma NBR 10004 [35], caracterizando o material produzido como inerte.

Tabela 8- Concentrações dos elementos presentes nos extratos dos testes de Lixiviação NBR 10005 [36] e Solubilização NBR10006 [37] dos corpos-de-prova.

Teste de Lixiviação		
Elementos	Concentração no extrato lixiviado (mg/l)	Concentração máxima para classificar o resíduo como não perigoso NBR10004.[35] (mg/l)
Cr	< 0,02	5,0
Teste de Solubilização		
Elementos	Concentração no extrato solubilizado (mg/l)	Concentração máxima para classificar o resíduo como inerte NBR10004.[35] (mg/l)
Al (Total)	< 0,2	0,2
Cu (Total)	< 0,02	1,0
Fe (Total)	< 0,01	0,3
Zn (Total)	0,04	5,0
CaCO ₃	N.D.	500,0
SO ₄	< 1	400,0
Surfactantes	0,02	0,2

5.8.2. Ensaio para avaliação das emissões gasosas

Com o objetivo de avaliar as emissões gasosas geradas durante a queima foi realizada a análise cromatográfica a gás com detector seletivo de massas (GC/MSD).

Como pode ser observado na Figura 60 a análise indicou a presença de água (PM 18 u.m.a. - primeiro pico a esquerda), N₂ e CO (ambos com PM 28 u.m.a. - pico de maior intensidade), O₂ (PM 32 u.m.a.) e CO₂ (PM 44 u.m.a.).

Como os gases que foram injetados no cromatógrafo eram uma mistura de ar e compostos voláteis oriundos da água, seria de se esperar a presença de N_2 e O_2 , porém a intensidade do pico de PM 28 foi muito maior que o esperado para o N_2 presente no ar.

Este fato possivelmente ocorre devido a presença de CO e N_2 (ambos com PM 28) que possivelmente se formaram devido a degradação térmica de compostos nitrogenados que estavam presente na água de lavagem e que no momento da análise no cromatógrafo onde a temperatura alcança $270^\circ C$ se degradaram em CO e N_2 .

Estes compostos nitrogenados são oriundos da resina de uréia-formaldeído que está presente no resíduo. Esta resina, que tem nitrogênio em sua composição química, no momento da queima dos corpos-de-prova se degrada termicamente em algum composto nitrogenado [Figura 24]. Estes mesmos compostos nitrogenados no momento da análise cromatográfica se degradam novamente dando origem somente a CO e N_2 . A análise cromatográfica [Figura 60] não acusou nenhum outro composto.

Portanto, independente dos compostos nitrogenados formados na degradação térmica da resina de uréia-formaldeído, quando estes são aquecidos a $270^\circ C$ se degradaram em CO e N_2 . Desta forma a análise cromatográfica deu indícios que os gases gerados durante o processamento cerâmico podem ser tratados com uma pós queima dos gases.

Também foi realizada a análise química de Zn e $N-NH_4^+$ na água de lavagem dos gases. Os resultados indicaram Zn com concentração de 0,1 mg/l e $N-NH_4^+$ com concentração de 2,1 g/l.

Figura 51 – Análise cromatográfica a gás com detector seletivo de massas (GC/MSD).

5.9. Possíveis aplicações do material cerâmico produzido

A norma NBR 13818 [87] classifica as placas cerâmicas para revestimento em cinco grupos. Estes grupos são definidos em função da absorção de água, resistência mecânica a flexão entre outros.

A Tabela 9 apresenta os limites de absorção de água e de resistência mecânica a flexão para cada grupo.

Tabela 9 Limites de absorção de água e de resistência mecânica a flexão para placas cerâmicas para revestimento segundo NBR 13818[87].

Grupos	Absorção de Água (%)	Resistência Mecânica MPa
B I a	$\leq 0,5$	≥ 35
B I b	$0,5 < \text{Abs} \leq 3$	≥ 30
B II a	$3 < \text{Abs} \leq 6$	≥ 22
B II b	$6 < \text{Abs} \leq 10$	≥ 18
B III	> 10	≥ 15

As formulações de 40% de vidro com patamar de 2 e 4 horas e 50% de vidro com patamar de 2 horas, apresentaram valores de absorção de água inferiores a 0,5%, porém os valores de resistência mecânica foram inferiores a 35 MPa.

Os corpos-de-prova confeccionados com 40% e 50% de vidro e com o resíduo calcinado apresentaram resistência mecânica a flexão superiores e limites de absorção de água inferiores aos citados na norma NBR 13818, podendo ser classificados como do grupo B Ia.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível inferir as seguintes conclusões quanto à utilização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac, como matéria-prima para a fabricação de produtos cerâmicos:

QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

1. A caracterização do resíduo demonstrou que este é constituído preponderantemente por quartzo e outros óxidos que podem formar cerâmicas tecnicamente interessantes. A resina plástica presente no resíduo atua como um plastificante na prensagem dos corpos cerâmicos
2. O tamanho médio de partícula bem como a distribuição granulométrica do resíduo são apropriados para a confecção de materiais cerâmicos, dispensando uma cominuição prévia a etapa de formulação.
3. A caracterização do resíduo quanto aos riscos ambientais classificou o resíduo como não inerte.

QUANTO À OBTENÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS

1. Os corpos-de-prova confeccionados somente com o resíduo apresentaram propriedades físicas e mecânicas insuficientes para a utilização como placas cerâmicas de revestimento.
2. A adição de vidro promove uma melhora significativa nas propriedades físicas e mecânicas dos corpos-de-prova.
3. A calcinação do resíduo previamente ao processamento possibilitou a obtenção de produtos com maior resistência mecânica e menor porosidade em relação ao resíduo não calcinado. Porém, o acréscimo nessas propriedades não foi elevado.

4. O material cerâmico produzido com o resíduo previamente calcinado e com 50% de vidro apresentou a maior resistência mecânica à flexão (37,1 MPa) e absorção de água igual 0,20%. Estes valores permitem classificar este material cerâmico como pertencente ao grupo B1a da Norma NBR 13818 (placas cerâmicas para revestimento).
5. O cobre presente na composição química do resíduo é o responsável pela pigmentação azulada nos corpos-de-prova.

QUANTO À ESTABILIDADE AMBIENTAL DOS PRODUTOS CERÂMICOS OBTIDOS

1. A avaliação quanto à compatibilidade ambiental demonstrou que é possível obter placas cerâmicas para revestimentos utilizando o resíduo sem causar danos ao meio ambiente.
2. A análise da solubilização e lixiviação pela metodologia da NBR 10005 e NBR 10006, respectivamente, e segundo os valores previstos pela NBR 10004 dos produtos cerâmicos obtidos indica a inertização do Zn e do fenol, constituintes do resíduo que estão incluídos na referida norma técnica.
3. Os efluentes gasosos resultantes da queima do resíduo, durante a calcinação ou durante o processamento cerâmico, devem ser tratados antes de liberados no meio ambiente. Um possível tratamento é a queima destes efluentes.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- 1- Determinação das condições ideais para a pós queima dos gases.
- 2- Determinação de propriedades citadas na norma NBR 13818, como resistência a abrasão profunda, características geométricas e visuais entre outras.
- 3- Estudo da viabilidade econômica para a produção em escala industrial, considerando-se os gastos que serão necessários no tratamento das emissões gasosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - F. R. A. Bidone, J. Povinelli, – **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**, EESC, USP – Projeto REENGE 109p.
- 2 - Ministério Federal de Cooperação Econômica e Desenvolvimento da Alemanha - **Guía de Protección Ambiental**, Tomo I, Introducción, Planificación Suprasectorial, Infraestructura – Material auxiliar para a identificación y evaluación de impactos ambientales., Ed. Vieweg, 1996, 613p.
- 3 - F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, T. Manfredini, - **Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles**, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1457-1462.
- 4 - C. Ferreira, A Ribeiro, L.Ottosen, - **Possible applications for municipal solid waste fly ash**, Journal of Hazardous Materials B96 (2003) 201-216.
- 5 - M. Romero, J. Ma. Rincón, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, - **Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics**, Materials Research Bulletin 36 (2001) 383-395.
- 6 - Y. J. Park, J. Heo, - **Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling**, Ceramics International 28 (2002) 689-694
- 7 - S. Bethanis, C. R. Cheeseman, C. J. Sollars, - **Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash**, Ceramics International 28 (2002) 881-886
- 8 - A. Karamanov, M. Pelino, A. Hreglich, - **Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes – Part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallization**, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 827-832.
- 9 - Y. J. Park, J. Heo – **Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator**, Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 83-93.
- 10 - M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, L. Augier, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, - **Glass matrix composites from solid waste materials**, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 453-460.
- 11 - K. S. Wang, K. Y. Chiang, J. K. Perng, C. J. Sun, – **The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes**, Journal of Hazardous Materials 59 (1998) 201-210.
- 12 - C.S. Prasad, K.N. Maiti, R. Venugopal, - **Effect of rice husk ash in whiteware compositions**, Ceramics International 27 (2001) 629-635.

-
- 13 - E. Benavidez, C. Grasselli, N. Quaranta – **Densification of ashes from a thermal power plant**, *Ceramics International* 29 (2003) 61-68.
- 14 - P. Kavouras, Ph. Komninou, K. Chrissafis, G. Kaimakamis, S. Kokkou, K. Paraskevopoulos, Th. Karakostas, - **Microstructural changes of processed vitrified solid waste products**, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1305-1311.
- 15 - A. Escardino, J. L. Amoros, A. Moreno, E. Sanchez, - **Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramics frits**, *Waste Management & Research* (1995) 13, 569-578.
- 16 - D. Sun, J. Tay, H. Cheong, D. Leung, G. Qian, - **Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass-ceramic matrix**, *Journal of Hazardous Materials* B87 (2001) 213-223.
- 17 - A. M. Marabini, P. Plescia, D. Maccari, F. Burrigato, M. Pelino, - **New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass-and rock-wool fiber**, *International Journal of Mineral Processing*, (53) (1998) 121-134.
- 18 - V. M. Sglavo, R. Campostrini, S. Maurina, G. Carturan, M. Monagheddu, G. Budroni, G. Cocco, - **Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior**, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 235-244.
- 19 - M. Raigón-Pichardo, G. Garcia-Ramos, P.J. Sánchez-Soto – **Characterization of a waste washing solid product of mining granitic tin-bearing sands and its application as ceramics raw material**, *Resources, conservation and recycling* 17 (1996) 109-124.
- 20 - Y. Yun, C. Yoon, Y. Kim, C. Kim, S. Kim, J. Kwon, B. Kang, K. Hwang, - **Glass-ceramics prepared by waste fluorescent glass**, *Ceramics International* 28 (2002) 503-505.
- 21 - L.H. Van Vlack, – **Princípio de Ciência dos Materiais**, Ed. Edgard Blücher Ltda, SP, 1970, 427p.
- 22 - L.H Van Vlack,– **Propriedades dos materiais cerâmicos**, Ed. Edgard Blücher Ltda, SP, 1973, 318p.
- 23 - W. D. Callister, Jr. – **Materials Science and Engineering, An Introduction**, 2nd Edition, Ed. John Wiley & sons, inc 1991, 811p.
- 24 - **Glass Engineering Handbook**, 3th Edition, Ed McGraw-Hill Company 1984.
- 25 - A. M. Segadães, – **Refratários**, 1^a Edição, Ed. Fundação João Jacinto de Magalhães, 1997.

-
- 26 - A.W. Birley, R.J. Heath, M.J. Scott – **Plastic Materials, Properties and Applications**, 2nd edition Ed. Blackie Academic & Professional, 1994, 198p.
- 27 - E. B. Mano – **Polímeros como Material para Engenharia**, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991, 197p.
- 28 - M. Gomes e E. Bresciani Filho, - **Propriedades e usos de metais não ferrosos**, 5^a edição, Associação Brasileira de Metais, 1976, 280 p.
- 29 - EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: - **Profile of Metal Casting Industry**, EPA/310-R-97-004, 1998, <http://www.epa.gov/Compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/metcastsna.pdf>
- 30 - I. Rosindale, K. Davey, - **Steady state thermal model for the hot chamber injection system in the pressure die casting process**, Journal of Materials Processing Technology 82 (1998) 27-45.
- 31 - E. Park, R. Enander, S. M. Barnett – **Pollution prevention in a zinc die casting company: a 10-year case study**, Journal of Cleaner Production, 10 (2002)93-99.
- 32 - Metals Park - **Metals Handbook**, Volume 2, Heat treating, cleaning and finishing, 8^a edição, Ed. American Society for Metals, Ohio, 1964.
- 33 - K.C. Vrancken et al.,. **Petrography and Leaching: Complementary Tools in Assessing the Environmental Risks of Secondary Raw Materials**. In REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.1373-1380, San Sebastian, Espanha, 1999.
- 34 - M. A. da Rosa – **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto a imobilização de cromo**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre 2001.
- 35 - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. **Classificação de Resíduos Sólidos**:. 1987.
- 36 - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005. **Lixiviação de Resíduos Sólidos**: 1987.
- 37 - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10006. **Solubilização de Resíduos Sólidos**:. 1987.
- 38 - US EPA, 1986. **Extraction procedure toxicity test. In: Stabilisation/solidification of CERCLA and RCRA Wastes**. US EPA 625/6-89/022. US EPA, Cincinnati, Ohio.
- 39 - US EPA EP **Toxicity test procedure** . 40 CFR 261. App II.1987.

-
- 40 - Environmental Protection Agency. **Solid Waste and Emergency Response**. RCRA: Reducing Risk from Waste. 1997. 46p.
- 41 - V.M. John, S.E. Zordan, **Research & development methodology for recycling residues as building materials** – a proposal, Waste Management 21 (2001) 213-219.
- 42 - , J. Vicenzi - **Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 1999.
- 43 - A. Machado, - **Utilização de Resíduo de Tinta como Matéria-Prima Secundária na Obtenção de Materiais Cerâmicos**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- 44 - P.S. Santos, - **Tecnologia das Argilas** – Fundamentos. Ed. Blücher LTDA V.1, 1975.
- 45 - A. Barba. et al; - **Materias primas para la Fabricacion de Soportes de Baldosas Cerámicas**. ITC. Castelón, Espanha, 1997.
- 46 - R. L. K. Matsumoto, - **Mechanical Consolidation**. Hercules Advanced Materials and Systems Company, Hercules Incorporated, 1991, p.124-127.
- 47 - M. Drews, **Wall and Floor Tiles**, - Ceramic Monograph, Ceramic monographs : handbook of ceramics, República Federal da Alemanha, 1984, p1-16.
- 48 - M. Bengisu, - **Engineering ceramics**-Ed. Springer-Verlag, Germany, 2001, 620p.
- 49 - M. Randall, - **Fundamentals of Sintering- Engineering Science and Mechanics Department**, República Federal da Alemanha, 1991, p. 260 – 269.
- 50 - J. Hlavac, - **The technology of glass and Ceramics. An Introduction**, Vol. IV, cap. I e II, Ed Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1983, 431p.
- 51 - G. Tomandl, J. Rödel - **Sintering of ceramics** – Ceramic Monograph, Handbook of Ceramics, República Federal da Alemanha, 1984, p. 1-9.
- 52 - W. D. Kingery, D. R. Uhlmann, H. K. Bowen – **Introduction to ceramics**, 2ª Ed., Ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 1976. 1032 p.
- 53 - M. R. G. Fonseca - **Isolantes Térmicos Fabricados a Partir de Cinza de Casca de Arroz: Obtenção, Caracterização de Propriedades e sua Relação com a Microestrutura**. Tese de Doutorado, PPGEM,UFRGS, Porto Alegre, 1999.

-
- 54 - W. Ryan, - **Properties of Ceramics Raw Materials**. 2nd Edition in SI/Metric Units. England, 1978, 113p.
- 55 - ASTM D 2216/98 - **Standart Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass**.
- 56 - EPA Method 3052 - **Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices**, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>
- 57 - ASTM C – 134/95 – **Test method for size, dimensional measurements, and bulk density of refractory brick and insulating firebrick**.
- 58 - ASTM C- 373/94-88 - **Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products**.
- 59 - ASTM C-773/88 – **Test method for compressive (crushing) strength of fired whiteware materials**.
- 60 - ASTM C 210/95 – **Test method for reheat change of insulation firebrick**.
- 61 - T. Basegio, F. Berutti, A. Bernardes, C.P. Bergmann - **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
- 62 - A. Steffen, J. Pawliszyn, **Analysis of flavor volateis using headspace solid-phase microextraction**, J. Agric. Food Chem. 1996,44,2187-2193
- 63 - L. Montanaro, N. Bianchini, J. Ma. Rincón, M. Romero, **Sintering behavior of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy**, Ceramics international 27 (2001) 29-37.
- 64 - M.S. Hernández-Crespo, J. Ma. Rincón, **New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues**, Ceramics International 27 (2001) 713-720.
- 65 - P.Riello, P. Canton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verità, G. Fagherazzi, H. Hofmeister, S. Hopfe, **Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramics materials in the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system of interest for their transparency properties**, Journal of Non-Crystalline Solids (288) (2001) 127-139.

-
- 66 - M. Romero, R.D. Rawlings, J. Ma. Ríncon, **Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallization of inorganic waste from urban incineration**, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 2049-2058.
- 67 - M.Erol, A Genç, M.L. Öveçoglu, E. Yücelen, S. Küçükbayrak, Y. Taptik, **Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes**, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2209-2214.
- 68 - L. Barbieri, A.C. Bonamatini, I. Lancellotti, **Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes**, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2477-2483.
- 69 - A Acosta, M. Aineto, I. Iglesias, M. Romero, J.Ma. Rincón, **Physico-chemical characterization of slag waste coming from GICC thermal power plant**, Materials Letters 50 (2001) 246-250.
- 70 - A.Karamanov, M. Pelino, A. Hreglich, **Sintered glass-ceramics from Municipal solid waste incinerator fly ashes – part 1: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation**, Journal of the European Ceramic Society 23 (2002) Article in press.
- 71 - T. Ahmadi, M. Haase, H. Weller, **Low-temperature synthesis of pure and Mn-doped willemite phosphor ($Zn_2SiO_4:Mn$) in aqueous medium**, Materials Research Bulletin 35 (2000) 1896-1879.
- 72 - H. Xiang, S. Fang, Y. Jiang, **Effect of cross-linking of polymer precursors on electrochemical properties of resultant carbons**, Synthetic Metals 123 (2001) 287-292.
- 73 - N. Herdianita, K. Rodgers, P. Browne, **Routine instrumental procedures to characterize the mineralogy of modern and ancient silica sinters**, Geothermics 29 (2000) 65-81.
- 74 - Y. Kang, S. Park, **$Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator**, Materials Research Bulletin 35 (2000) 1143-1151.
- 75 - N.F. Youssef, M.F. Abadir, M.A.O., **Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles**, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1721-1727.
- 76 - H. Scholze – **Glass, Nature, Structure and Properties**, Ed. Springer Verlag 1990.
- 77 - F.A. Costa Oliveira , J. Cruz Fernandes, **Mechanical and thermal behavior of cordierite –zirconia composites**, Ceramics International 28 (2002) 79-91.

-
- 78 - S.R. Bragança, C.P. Bergmann, - **A view of whitewares mechanical strength and microstructure**, Ceramics International, In Press.
- 79 - E. Verné, R. Defilippi, G. Carl, C. Vitale Brovarone, P. Appendino, - **Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles**, Journal of European Ceramic Society 23 (2003) 675-683.
- 80 - K. Changming, J.J. Edrees, A Hendry – **Fabrication and Microstructure of Sialon bonded Silicon Carbide**, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 2165-2172.
- 81 - Z. Degui, L. Shikai, Y. Xiandong, Y. Liu, X. Chuanchun, Z. Haoming, Z. Jianyong, **In-situ HIP synthesis of TiB₂/SiC ceramic composites**, Journal of Materials Processing Technology 89-90 (1999) 457-461.
- 82 - R. Wang, W. Pan, J. Chen, M. Jiang, Y. Luo, M. Fang,- **Properties and microstructure of machinable Al₂O₃/LaPO₄ ceramic composites**, Ceramics International 29(2003) 19-25.
- 83 - C.Lacroix, D. Leguillon, E. Martin, - **The influence of an interphase on the deflection of a matrix crack in a ceramic-matrix composite**, Composites Science and Technology 62 (2002) 519-523.
- 84 - V.Birman, L. Byrd, - **Damping in ceramic matrix composites with matrix cracks**, International Journal of Solids and Structures 40 (2003) 4239-4256.
- 85 - J. Vicens, G. Farizy, J. Chermant, - **Microstructure of ceramic composites with glass-ceramic matrices reinforced by SiC-based fibres**. Aerospace Science and Technology 7 (2003) 135-146.
- 86 - G. Elssner, G. Kiessler, P. Wellner; Ed. Elsevier - **Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation**, 1999, 175 p.
- 87 - ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13818 – **Placas cerâmicas para revestimento** – Especificação e métodos de ensaio, Abril 1997.

ANEXO I – Difractogramas dos corpos de prova

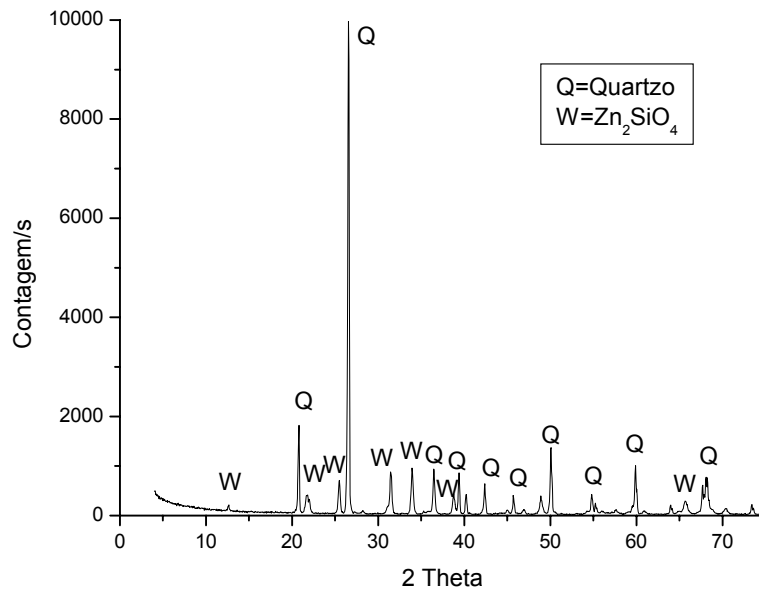


Figura 52- Difractograma de um corpo-de-prova confeccionado com 0% de vidro e patamar de queima de 2 horas.

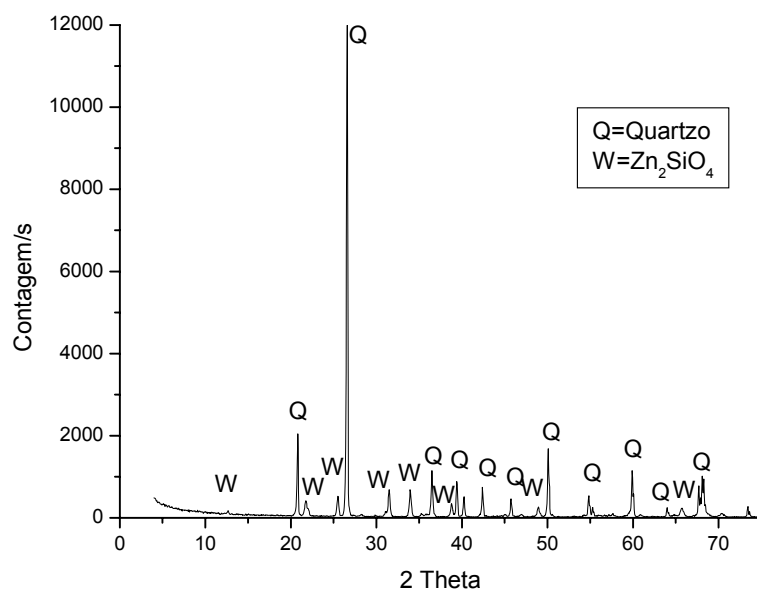


Figura 53- Difractograma de um corpo-de-prova confeccionado com 0% de vidro e patamar de queima de 4 horas.

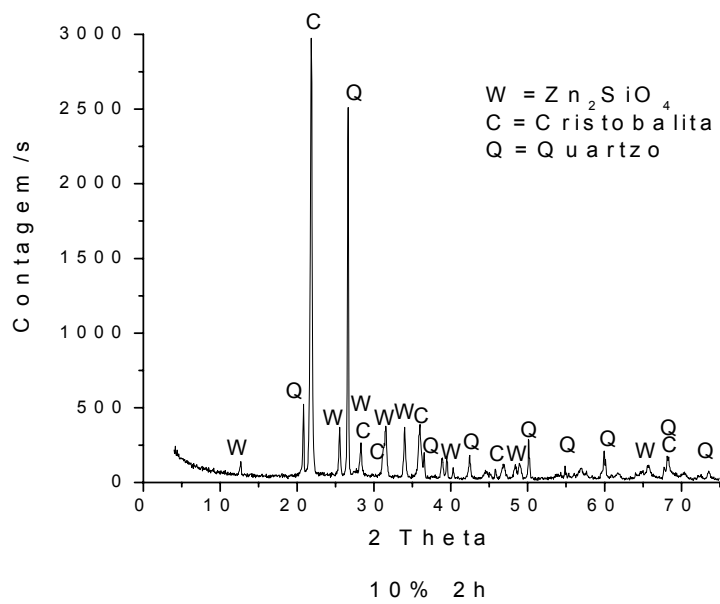


Figura 54 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 10% de vidro e patamar de queima de 2 horas.

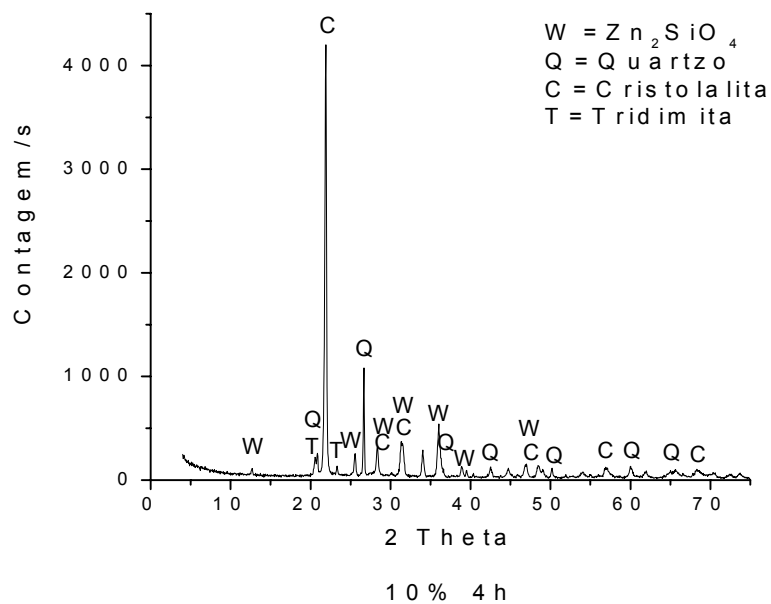


Figura 55 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 10% de vidro e patamar de queima de 4 horas.

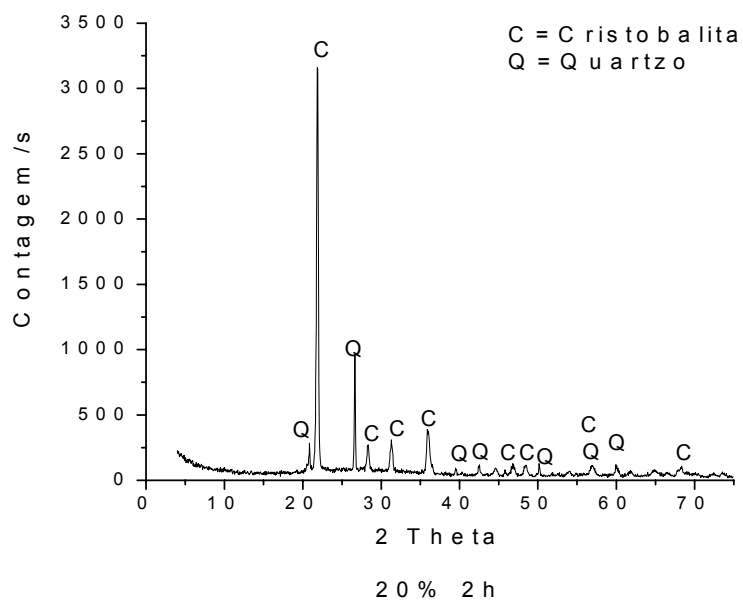


Figura 56 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 20% de vidro e patamar de queima de 2 horas.

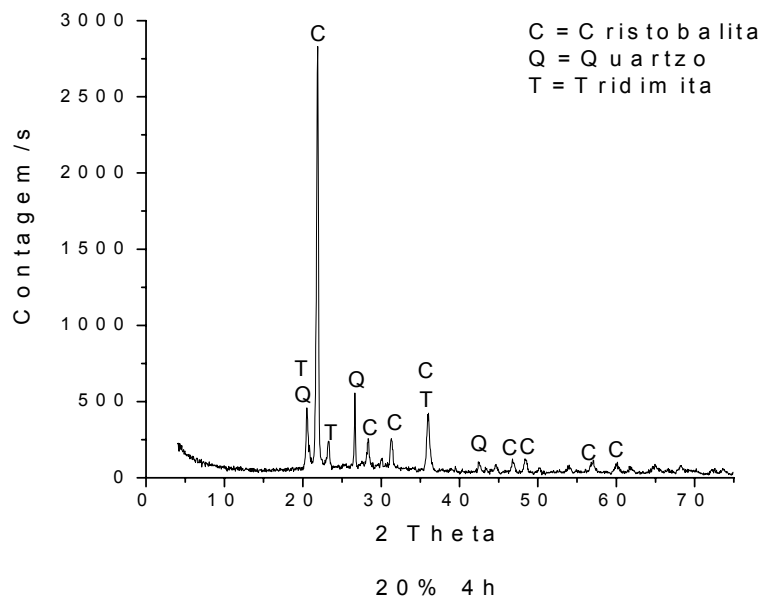


Figura 57 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 20% de vidro e patamar de queima de 4 horas.

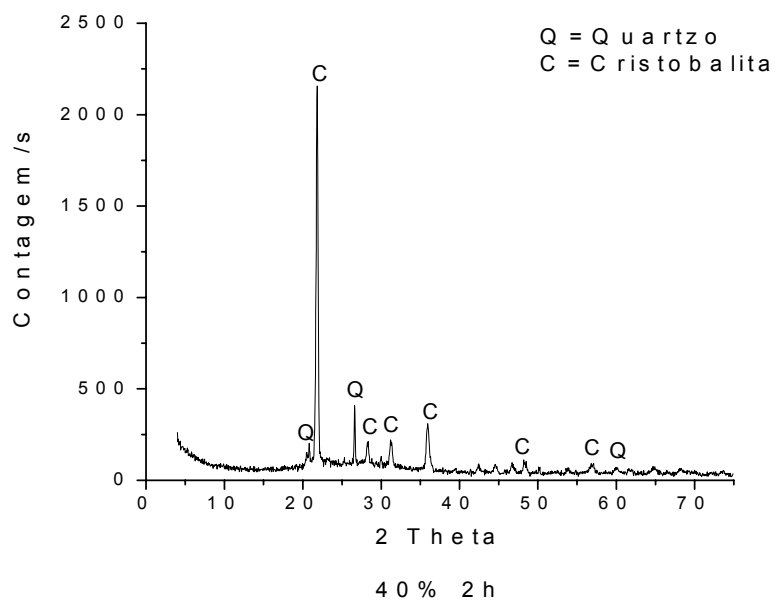


Figura 58 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro e patamar de queima de 2 horas

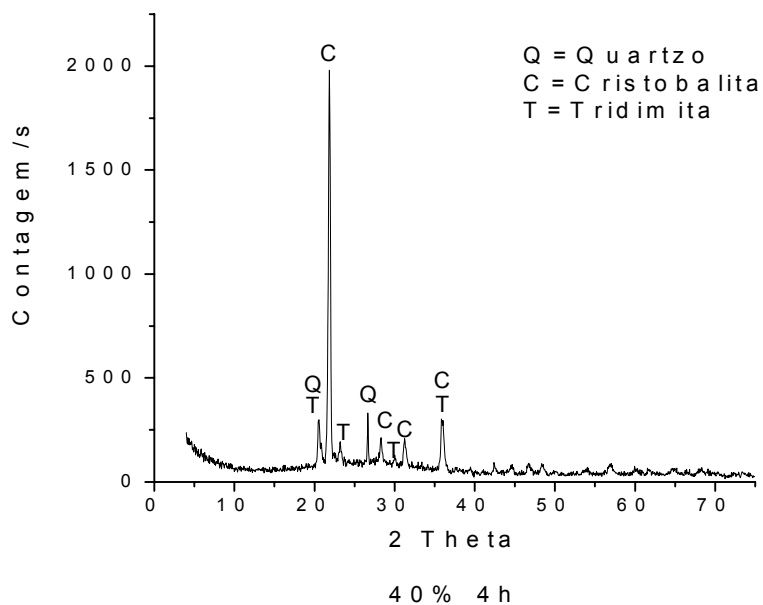


Figura 59 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 40% de vidro e patamar de queima de 4 horas

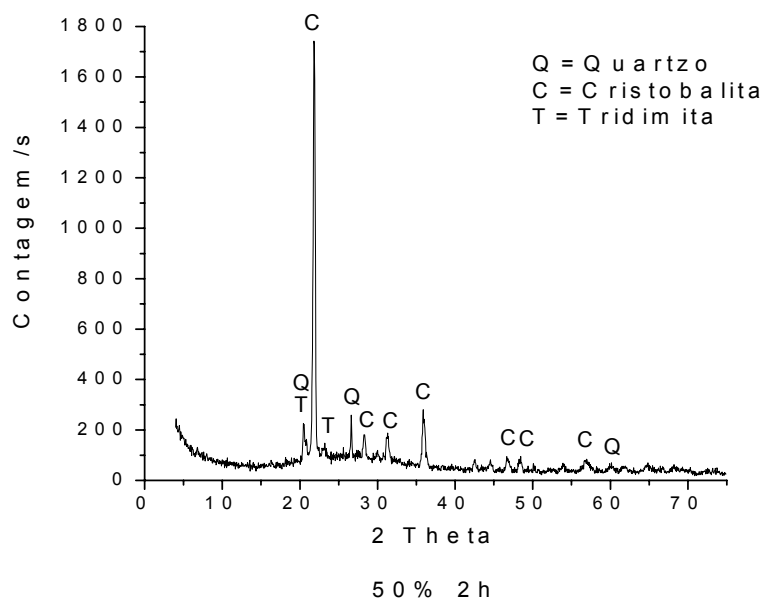


Figura 60 - Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro e patamar de queima de 2 horas

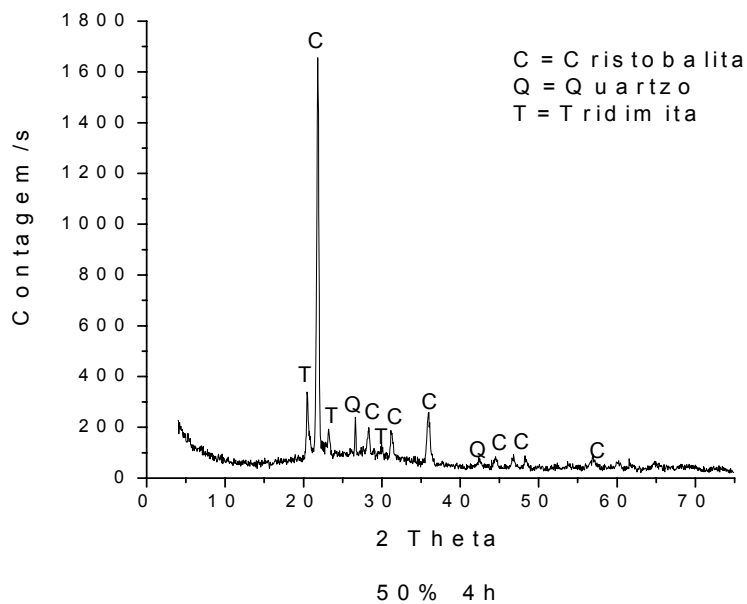


Figura 61 – Difratoograma de um corpo-de-prova confeccionado com 50% de vidro e patamar de queima de 4 horas.

ANEXO II – Resultados obtidos na caracterização dos corpos-de-prova

Tabela 10 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%)-
Figura 26 (Somente com o Resíduo)

	20 MPa				40 MPa		
	1100 °C	1200 °C	1250 °C		1100 °C	1200 °C	1250 °C
1	61,53	59,65	55,62	1	58,89	57,03	54,25
2	62,33	59,74	54,11	2	59,47	56,75	53,09
3	60,93	59,60	56,53	3	59,03	57,04	54,58
4	61,00	59,56	55,84	4	58,87	57,32	55,18
5	61,39	58,76	57,25	5	59,36	57,48	54,14
6	61,35	58,94	54,13	6	58,58	57,52	55,31
7	61,13	59,37	57,37	7	58,98	57,62	54,76
8	61,43	59,99	57,71	8	58,24	57,77	53,08
Média	61,39	59,45	56,07	Média	58,93	57,32	54,30
Desvio	0,44	0,41	1,41	Desvio	0,39	0,35	0,85

Tabela 11 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%)-
Figura 27 (Somente com o Resíduo)

	20 MPa				40 MPa		
	1100 °C	1200 °C	1250 °C		1100 °C	1200 °C	1250 °C
1	56,64	54,38	51,60	1	51,20	49,37	47,86
2	57,12	54,70	53,79	2	52,10	48,99	46,42
3	55,93	54,51	50,88	3	51,77	49,33	48,50
4	55,67	54,53	54,87	4	51,55	49,77	46,44
5	56,41	53,90	51,90	5	52,28	49,99	48,23
6	55,95	53,64	50,76	6	51,23	50,01	48,96
7	56,25	54,49	56,18	7	51,66	50,13	48,74
8	56,35	55,26	56,34	8	50,30	50,31	47,34
Média	56,29	54,43	53,29	Média	51,51	49,74	47,81
Desvio	0,46	0,49	2,31	Desvio	0,62	0,46	0,99

Tabela 12 – Resultados obtidos na determinação da Densidade aparente -
 Figura 28 (Somente com o Resíduo)

	20 MPa				40 MPa		
	1100 °C	1200 °C	1250 °C		1100 °C	1200 °C	1250 °C
1	1,09	1,10	1,08	1	1,15	1,16	1,13
2	1,09	1,09	1,04	2	1,15	1,16	1,16
3	1,09	1,09	1,06	3	1,14	1,16	1,14
4	1,10	1,09	1,03	4	1,14	1,15	1,17
5	1,09	1,09	1,08	5	1,15	1,15	1,14
6	1,09	1,10	1,07	6	1,14	1,15	1,12
7	1,09	1,09	1,02	7	1,14	1,15	1,12
8	1,09	1,09	1,05	8	1,16	1,15	1,12
Média	1,09	1,09	1,05	Média	1,15	1,15	1,14
Desvio	0,00	0,00	0,02	Desvio	0,01	0,00	0,02

Tabela 13 – Resultados obtidos na determinação da Retração Linear (%) -
 Figura 32 (Somente com o Resíduo)

	20 MPa				40 MPa		
	1100 °C	1200 °C	1250 °C		1100 °C	1200 °C	1250 °C
1	7,26	9,06	9,45	1	7,17	8,24	7,71
2	7,55	9,37	9,80	2	6,82	8,15	8,34
3	7,38	9,24	9,71	3	6,96	8,25	7,77
4	7,67	9,20	9,62	4	7,02	8,40	8,55
5	7,73	9,29	9,54	5	6,66	8,27	8,30
6	8,05	9,18	9,68	6	6,71	8,12	8,26
7	7,53	9,37	9,58	7	6,78	8,23	8,45
8	7,60	9,09	9,62	8	7,14	8,20	8,51
Média	7,60	9,23	9,62	Média	6,91	8,23	8,24
Desvio	0,24	0,12	0,11	Desvio	0,19	0,09	0,32

Tabela 14 – Resultados obtidos na determinação da Resistência mecânica à flexão (MPa) - Figura 33 (Somente com o Resíduo)

	20 MPa				40 MPa		
	1100 °C	1200 °C	1250 °C		1100 °C	1200 °C	1250 °C
1	0,51	1,47	3,58	1	1,14	2,42	1,45
2	0,79	1,44	1,89	2	1,68	2,32	2,86
3	0,99	1,80	2,18	3	1,55	1,55	4,39
4	0,84	1,33	2,19	4	1,10	2,17	1,87
5	0,61	2,00	3,14	5	1,21	2,07	2,85
6	0,43	1,64	1,64	6	1,30	2,08	1,93
7	0,81	1,57	1,94	7	1,18	1,96	1,51
8	0,63	1,59	2,36	8	1,16	2,42	2,30
Média	0,70	1,61	2,36	Média	1,29	2,13	2,40
Desvio	0,19	0,21	0,66	Desvio	0,21	0,29	0,97

Tabela 15 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%)- Figura 34 (Formulações de Resíduo e Vidro)

	2 h					4 h			
	10%	20%	40%	50%		10%	20%	40%	50%
1	52,05	44,13	0,79	0,61	1	47,06	32,16	0,41	0,52
2	52,35	43,95	0,91	0,58	2	47,28	33,81	0,57	0,54
3	52,33	44,02	0,79	0,72	3	47,20	36,25	0,29	0,44
4	52,54	45,17	1,23	0,64	4	47,04	37,61	0,35	0,51
5	51,85	43,71	1,51	0,84	5	47,37	33,50	0,51	0,44
6	51,86	43,61	2,24	0,91	6	47,49	32,86	0,46	0,58
7	52,43	43,72	1,44	0,81	7	47,35	31,63	0,43	0,53
8	52,46	43,75	1,19	0,62	8	47,54	31,90	0,38	0,53
Média	52,23	44,01	1,26	0,72	Média	47,29	33,71	0,42	0,51
Desvio	0,27	0,5	0,48	0,12	Desvio	0,18	2,15	0,09	0,05

Tabela 16 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%) - Figura 35 (Formulações de Resíduo e Vidro)

	2 h					4 h			
	10%	20%	40%	50%		10%	20%	40%	50%
1	42,08	31,00	0,37	0,30	1	35,26	18,84	0,19	0,24
2	42,69	30,81	0,43	0,28	2	35,15	18,81	0,26	0,25
3	42,38	31,00	0,37	0,35	3	35,35	19,02	0,13	0,21
4	42,71	32,38	0,59	0,31	4	35,38	18,84	0,16	0,24
5	41,52	30,67	0,72	0,42	5	35,27	19,07	0,23	0,21
6	41,55	30,40	1,06	0,45	6	35,33	19,03	0,21	0,26
7	42,51	30,57	0,68	0,40	7	35,64	19,09	0,20	0,27
8	42,68	30,69	0,57	0,30	8	35,58	18,87	0,17	0,24
Média	42,27	30,94	0,60	0,35	Média	35,37	18,95	0,19	0,24
Desvio	0,50	0,62	0,23	0,06	Desvio	0,16	0,12	0,04	0,02

Tabela 17 – Resultados obtidos na determinação da Densidade aparente - Figura 36 (Formulações de Resíduo e Vidro)

	2 h					4 h			
	10%	20%	40%	50%		10%	20%	40%	50%
1	1,24	1,42	2,11	2,07	1	1,34	1,71	2,17	2,18
2	1,23	1,43	2,12	2,04	2	1,34	1,78	2,24	2,18
3	1,23	1,42	2,12	2,07	3	1,34	1,92	2,17	2,14
4	1,23	1,39	2,11	2,07	4	1,33	1,97	2,23	2,13
5	1,25	1,43	2,11	2,03	5	1,34	1,76	2,23	2,12
6	1,25	1,43	2,10	2,04	6	1,33	1,72	2,21	2,14
7	1,23	1,43	2,11	2,04	7	1,33	1,68	2,20	2,20
8	1,23	1,43	2,10	2,07	8	1,34	1,67	2,21	2,21
Média	1,24	1,42	2,11	2,05	Média	1,34	1,78	2,21	2,16
Desvio	0,01	0,01	0,01	0,02	Desvio	0,01	0,11	0,03	0,04

Tabela 18 – Resultados obtidos na determinação da Retração linear (%) - Figura 37 (Formulações de Resíduo e Vidro)

	2 h					4 h			
	10%	20%	40%	50%		10%	20%	40%	50%
1	8,28	9,36	16,61	15,91	1	9,94	14,85	17,20	-
2	8,27	9,77	16,70	16,31	2	9,72	14,93	17,40	-
3	8,33	9,30	16,48	15,86	3	9,69	14,79	17,13	-
4	8,03	9,41	16,80	16,00	4	9,51	14,85	17,20	-
5	7,72	9,26	16,47	16,27	5	9,67	14,94	17,36	-
6	7,76	9,75	16,89	16,38	6	9,64	15,02	17,37	-
7	7,87	9,73	16,56	16,23	7	9,38	14,95	17,08	-
8	7,96	9,96	16,91	16,26	8	9,62	14,94	17,00	-
Média	8,03	9,57	16,68	16,16	Média	9,65	14,91	17,22	-
Desvio	0,24	0,26	0,18	0,20	Desvio	0,16	0,07	0,15	-

Tabela 19 – Resultados obtidos na determinação da Resistência mecânica à flexão (MPa) - Figura 38 (Formulações de Resíduo e Vidro)

	2 h					4 h			
	10%	20%	40%	50%		10%	20%	40%	50%
1	8,63	8,28	24,59	26,20	1	10,12	15,48	29,41	-
2	7,09	9,63	27,78	34,61	2	6,81	24,12	33,94	-
3	9,85	10,07	36,49	27,91	3	12,91	25,11	36,98	-
4	9,85	7,49	37,00	27,19	4	13,91	23,53	41,58	-
5	5,62	9,35	28,87	29,65	5	11,80	25,22	33,53	-
6	6,56	10,09	33,76	24,78	6	13,26	23,01	37,48	-
7	6,50	6,81	34,18	29,66	7	11,30	25,45	35,76	-
8	7,83	4,59	34,40	27,05	8	10,11	24,24	29,03	-
Média	7,74	8,29	32,13	28,38	Média	11,28	23,27	34,71	-
Desvio	1,58	1,92	4,49	3,01	Desvio	2,28	3,26	4,20	-

Tabela 20 – Resultados obtidos na determinação da Porosidade Aparente (%) - Figura 42 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro)

	0%	10%	20%	40%	50%
1	42,97	34,76	29,02	0,55	0,45
2	43,06	34,58	28,77	0,57	0,45
3	43,36	34,12	29,01	0,40	0,49
4	42,93	34,93	28,23	0,64	0,39
5	43,41	34,90	29,07	0,63	0,39
6	42,63	34,61	28,93	0,42	0,37
7	43,30	35,23	28,90	0,61	0,38
8	43,08	35,96	28,76	0,48	0,46
Média	43,09	34,89	28,84	0,54	0,42
Desvio	0,26	0,54	0,27	0,09	0,05

Tabela 21 – Resultados obtidos na determinação da Absorção de água (%) - Figura 43 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro)

	0%	10%	20%	40%	50%
1	26,82	20,55	16,47	0,27	0,22
2	26,86	20,41	16,17	0,28	0,21
3	27,30	20,06	16,37	0,20	0,19
4	26,78	20,78	16,00	0,31	0,19
5	27,29	20,69	16,43	0,31	0,18
6	26,20	20,45	16,33	0,21	0,19
7	27,35	21,09	16,29	0,30	0,20
8	26,91	21,60	16,23	0,23	0,22
Média	26,94	20,70	16,29	0,26	0,20
Desvio	0,38	0,47	0,15	0,05	0,01

Tabela 22 – Resultados obtidos na determinação da Densidade aparente - Figura 44 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro)

	0%	10%	20%	40%	50%
1	1,60	1,69	1,76	2,02	2,07
2	1,60	1,69	1,78	2,03	2,07
3	1,59	1,70	1,77	2,03	2,35
4	1,60	1,68	1,76	2,03	2,08
5	1,59	1,69	1,77	2,03	2,01
6	1,63	1,69	1,77	2,04	2,04
7	1,58	1,67	1,77	2,04	2,03
8	1,60	1,67	1,77	2,03	2,08
Média	1,60	1,69	1,77	2,03	2,09
Desvio	0,01	0,01	0,01	0,00	0,11

Tabela 23 – Resultados obtidos na determinação da Retração linear (%) - Figura 45 (Formulações de Resíduo Calcinado e Vidro)

	0%	10%	20%	40%	50%
1	0,86	1,69	2,97	6,52	6,50
2	0,91	1,74	3,02	6,45	6,48
3	0,65	1,67	2,97	6,58	6,50
4	0,84	1,64	2,94	6,50	6,86
5	0,98	1,67	2,95	6,65	6,83
6	0,98	1,69	3,03	6,50	6,95
7	0,96	1,46	3,07	6,48	6,66
8	0,85	1,66	2,93	6,68	6,88
Média	0,88	1,65	2,98	6,55	6,71
Desvio	0,11	0,08	0,05	0,08	0,19