

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COPPE
GEOTECNIA**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A
FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS CONSTRUTIVOS PARA
ALVENARIAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Orientador: Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Liliana Fay

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2006

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A FABRICAÇÃO DE
ELEMENTOS CONSTRUTIVOS PARA ALVENARIAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Liliana Fay

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro, D.Sc.

Prof. Jacques de Medina, L.D.

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D. Sc.

Prof. Helio Fernandes Machado Jr, Ph. D.

Profa. Dilma Alves Costa, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2006

FAY, LILIANA

Aproveitamento de Resíduos Siderúrgicos
Para a Fabricação de Elementos Construtivos
Para Alvenarias na Construção Civil [Rio de
Janeiro] 2006

XXV, 233 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 1989)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Alvenaria
2. Elementos construtivos
3. Reciclagem
4. Resíduos siderúrgicos
5. Ácido fosfórico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos (professores, pesquisadores, técnicos, funcionários e amigos) que me ajudaram e que de uma maneira ou outra participaram junto comigo na empreitada desta tese.

Mas não poderia deixar de citar:

- ✓ A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ pela oportunidade oferecida.
- ✓ A Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ / COPPE pela acolhida, representada pela figura de meu orientador.
- ✓ As empresas GERDAU e PETROBRÁS pelo fornecimento dos resíduos e análises.
- ✓ A todos os Setores do Laboratório de Geotecnia da COPPE / UFRRJ pelo apoio e recursos oferecidos aos ensaios técnicos.
- ✓ O Laboratório de Membranas do Programa de Engenharia Química da COPPE / UFRJ pela realização de ensaios técnicos.
- ✓ O Laboratório do Núcleo de Catalise – NUCAT do Programa de Engenharia Química PEQ / COPPE / UFRJ pela realização de ensaios técnicos.
- ✓ O Laboratório de Materiais e Componentes da Construção – LAMAC do Instituto Nacional de Tecnologia – INT pela realização de ensaios técnicos.
- ✓ O Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM pela realização de ensaios técnicos.
- ✓ O Laboratório de Análises Minerais – LAMIM da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM pela realização de ensaios técnicos.
- ✓ O Laboratório de Microscopia Eletrônica – LME do Instituto Militar de Engenharia – IME pela realização de ensaios técnicos.

E especialmente:

Meu amigo e companheiro Charles Viviani pelo apoio e ajuda na pesquisa bibliográfica e na realização de ensaios.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS CONSTRUTIVOS PARA ALVENARIAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Liliana Fay

Dezembro de 2006

Orientador: Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Departamento de Engenharia Civil

Atualmente os resíduos sólidos industriais têm oferecido uma série de opções de incorporação ou participação na composição dos mais diversos materiais de construção. Recentes pesquisas realizadas utilizando ferro e compostos fosfóricos, em especial o ácido fosfórico, como aglutinantes em processos de estabilização vêm apresentando bons resultados, produzindo baixo calor e rápida formação de produtos reativos insolúveis. Este trabalho versa sobre técnicas à base de fosfato para o aproveitamento e reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos para a fabricação de elementos construtivos em alvenarias na construção civil. A partir de diversas combinações e testes foi calculada uma formulação de mistura para a obtenção de solidificados, utilizando-se carepa; pó de despoeiramento, hematita e e-cat, este último utilizado como carga, e diversos teores de água e ácido fosfórico. As diversas composições estudadas dos solidificados apresentaram valores de resistência à compressão acima dos valores citados nas referências de outros materiais, e os teores dos elementos solubilizados e lixiviados abaixo dos valores permitidos pela norma NBR 10.004 (ABNT, 2004). Além disso, os baixos valores de densidade apresentados pelos corpos de prova, tornam esse material viável, sem risco ambiental, e até competitivo para o mercado, podendo ser sugerido na aplicação de diversos elementos construtivos para alvenarias. Porém, a alta absorção de água devida à porosidade do material pode vir a restringir o seu uso em elementos utilizados em ambientes sujeitos a altos teores de umidade.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TECHNIQUES FOR RECYCLING AND USAGE OF SIDERURGICAL SOLID WASTE FOR
THE PRODUCTION OF MORTARLESS CONSTRUCTIVE ELEMENTS FOR
CONSTRUCTION

Liliana Fay

December of 2006

Advisors: Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Department of Civil Engineering

At present most of the industrial solid wastes have been giving several options for its incorporation or participation in the composition of several types of construction materials. Recent research has been conducted using iron and phosphoric compounds in special phosphoric acid as a bonding agent for the stabilization and solidification matrix, This has presented good results by producing low processing heat and fast formation of insolvent reactive products. This research discourses over phosphate based system techniques for recycling and usage of steel production solid wastes in the production of masonry constructive elements for civil construction. A formulation mixture resulting from the calculation of several combinations and tests has been achieved using the following substances; caster scale (carepa), blast furnace powder, hematite and e-cat, being this last element used only as an aggregate for charge, varying the values of water and phosphoric acid. Throughout the several compositions of the solidified samples studied the values of compressive resistance were a way above the values mentioned in other material references, and the toxicological values of the samples in the solubility tests were also a way below the range permitted by the NBR 10.004 (ABNT 2004) normative. Besides these, the low density values presented in the test samples make this material viable and competitive in the marketplace with little environmental risk, making possible for it, to be suggested and applied on several masonry constructive elements. But its high water absorption due to porosity may restrict the application of this material to products used in environments subject to high humidity.

SUMÁRIO	pg
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
SUMÁRIO	
INDICE DE TABELAS	
INDICE DE FIGURAS	
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. RESÍDUOS	3
2.1.1. Classificação	4
2.1.2. Tratamento e Disposição Final	7
2.2. A INDUSTRIA SIDERURGICA	9
2.3.1. O Produto – Aço	12
2.3.2. Preparo das matérias-primas	13
2.3.3. Produção do Ferro Gusa	14
2.3.4. Produção do Aço-Aciaria	16
2.3.5. Resíduos Siderúrgicos Sólidos	20
2.3 HISTÓRICO E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS	24
2.3.1. Craqueamento Catalítico do Petróleo	29
2.3.2. Catalisador de Equilíbrio (E-cat) e Catalisador Precipitador Eletrostático (Ep-cat)	30
2.4. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	30

2.5. SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO	32
2.5.1. Técnica Baseada Cimento Portland	33
2.5.2. Técnicas baseadas em materiais pozolânicos	35
2.5.3. Técnicas baseadas em reações químicas a base de fosfatos	36
2.6. CERÂMICAS AGLUTINADAS QUIMICAMENTE À BASE DE FOSFATO (CAQF)	43
2.6.1. Processo da cinética de formação das CAQFs	47
2.6.2. Dissolução e hidratação dos óxidos no ácido	51
2.6.3. A formação do gel e a condensação em CAQF	53
2.6.4. Efeito do grau de dissolução na formação da cerâmica	55
2.7. CERÂMICAS FOSFÁTICAS A BASE DE FERRO	55
2.7.1. Óxidos de Ferro	56
2.7.2. Base teórica da formação da cerâmica	58
2.7.3. Equilíbrio dos óxidos	59
2.7.4. O processo de redução	60
2.7.5. Consumo de ácido fosfórico, evolução do pH e temperatura durante a reação fosfática	64
2.7.6. Grau de reação da mistura, endurecimento e cura	67
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E METODOLOGIA	73
3.1. MATERIAIS	73
3.1.1 CAREPA (CA)	74
3.1.2 PÓ DE DESPOEIRAMENTO DO FORNO ELÉTRICO (PDFE)	77
3.1.3 CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (E-CAT)	79

3.1.4	ÓXIDO DE FERRO NATURAL VERMELHO PÓ (Fe ₂ O ₃)	81
3.1.5	ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄)	82
3.2.	METODOLOGIA	86
3.2.1.	PRIMEIRA ETAPA	90
3.2.1.1.	Análise granulométrica	91
3.2.1.2.	Teor de umidade	92
3.2.1.3.	Massa específica real	92
3.2.1.4.	Massa específica unitária	92
3.2.1.5.	Limites de Atterberg	93
3.2.1.6.	Superfície específica	93
3.2.1.7.	Análise microestrutural (MEV)	94
3.2.1.8.	Difração de Raios-X (DRX)	94
3.2.1.9.	Teor total dos metais	94
3.2.1.10.	Porcentagem dos óxidos de ferro	96
3.2.1.11.	Características de risco ambiental	98
3.2.1.12.	Determinação do pH	100
3.2.1.13.	Análise termogravimétrica (TGA)	100
3.2.2.	SEGUNDA ETAPA	101
3.2.2.1.	Análise comportamental dos resíduos com diversos teores de água e de solução concentrada de Af (85%)	101
3.2.2.2.	Análise comportamental de misturas com diferentes proporções dos resíduos siderúrgicos e variados teores de água e de solução concentrada de H ₃ PO ₄ (85%)	103

3.2.2.3.	Ensaio físico-químico de cada um dos resíduos e de uma mistura de resíduos siderúrgicos	104
3.2.2.4.	Ensaio de titulação do pH de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H_3PO_4 (42,5%)	105
3.2.3.	TERCEIRA ETAPA	106
3.2.3.1.	Formulações pela mistura dos resíduos ricos em óxidos de ferro (redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através de Fe)	106
3.2.3.2.	Comportamento da mistura $Fe_2O_3:Fe$ (49:1) e diversos teores de solução de H_3PO_4 (42,5%) e H_2O	106
3.2.3.3.	Ensaio de titulação do pH da mistura 49:1 quando adicionada de solução de H_3PO_4 (42,5%)	107
3.2.3.4.	Formulação de três misturas a partir da mistura 49:1 em função do equilíbrio das valências dos óxidos de ferro (equivalência em gramas)	107
3.2.3.5.	Comportamento da mistura 1 e diversos teores de solução de H_3PO_4 (85%) e H_2O	108
3.2.3.6.	Cálculo da adição do resíduo e-cat como agregado à massa da misturas 1, 2 e 3	108
3.2.3.7.	Comportamento das misturas 1, 2 e 3 mais o resíduo e-cat e solução de H_3PO_4 (42,5%)	108
3.2.3.8.	Caracterização da mistura 3 mais e-cat no traço 1,5:4,0	109
3.2.3.9.	Comportamento da mistura 4 e diversas concentrações de solução de H_3PO_4	109

3.2.4.	QUARTA ETAPA	110
3.2.4.1.	Procedimento operacional para a produção de solidificados a partir das composições de formulações pré-estabelecidas	110
3.2.4.2.	Resistência à compressão e resistência à tração	113
3.2.4.3.	Determinação do grau de desidratação dos corpos de prova	115
3.2.4.4.	Determinação da densidade dos corpos de prova	116
3.2.4.5.	Ensaio de absorção de água por capilaridade	116
3.2.4.6.	Ensaio de absorção por imersão, massa específica e índice de vazios	116
3.2.4.7.	Ensaio de desgaste por abrasão	117
3.2.4.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	117
3.2.4.9.	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	118
3.2.4.10.	Análise de Difratomia de Raios - X (DRX)	118
3.2.4.11.	Análise Termogravimétrica (TGA)	118
3.2.4.12.	Características de risco ambiental	119
CAPÍTULO - 4 RESULTADOS		120
4.1.	PRIMEIRA ETAPA	120
4.1.1.	CAREPA (CA)	120
4.1.1.a.	Análise granulométrica	120
4.1.1.b.	Teor de umidade	121
4.1.1.c.	Massa específica real	121
4.1.1.d.	Massa específica unitária	121

4.1.1.e.	Análise microestrutural (MEV)	122
4.1.1.f.	Superfície específica	123
4.1.1.g.	Difração de Raios-X (DRX)	123
4.1.1.h.	Teor total dos metais	124
4.1.1.i.	Porcentagem dos óxidos de ferro	125
4.1.1.j.	Características de risco ambiental	126
4.1.1.k.	Determinação do pH	127
4.1.1.l.	Análise termogravimétrica (TGA)	128
4.1.2	PÓ DE DESPOEIRAMENTO DO FORNO ELÉTRICO (PDFE)	129
4.1.2.a.	Análise granulométrica	129
4.1.2.b.	Teor de umidade	130
4.1.2.c.	Massa específica real	130
4.1.2.d.	Massa específica unitária	130
4.1.2.e.	Limites de Atterberg	130
4.1.2.f.	Superfície específica	132
4.1.2.g.	Determinação do pH	132
4.1.2.h.	Análise microestrutural (MEV)	133
4.1.2.i.	Difração de Raios-X (DRX)	134
4.1.2.j.	Teor total dos metais	134
4.1.2.k.	Porcentagem dos óxidos de ferro	135
4.1.2.l.	Características de risco ambiental	136
4.1.2.m.	Análise termogravimétrica (TGA)	138
4.1.3.	CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (E-CAT)	139
4.1.3.a.	Análise granulométrica	139
4.1.3.b.	Teor de umidade	140

4.1.3.c.	Massa específica real	140
4.1.3.d.	Massa específica unitária	140
4.1.3.e.	Superfície específica	140
4.1.3.f.	Análise microestrutural (MEV)	141
4.1.3.g.	Difração de Raios-X (DRX)	142
4.1.3.h.	Teor total dos metais	142
4.1.3.i.	Características de risco ambiental	143
4.1.3.j.	Determinação do pH	145
4.1.3.k.	Análise termogravimétrica (TGA)	145
4.2.	SEGUNDA ETAPA	146
4.2.1.	Análise comportamental dos resíduos com diversos teores de água e de solução concentrada de Af (85%)	146
4.2.1.1.	Comportamento de P	146
4.2.1.2.	Comportamento de M	149
4.2.1.3.	Comportamento de C	152
4.2.2.	Análise comportamental de misturas com diferentes proporções dos resíduos siderúrgicos e variados teores de água e de solução concentrada de H ₃ PO ₄ (85%)	153
4.2.2.1.	Comportamento de M + P	153
4.2.3.	Ensaio físico-químico de cada um dos resíduos e de uma mistura de resíduos siderúrgicos	162
4.2.3.1.	Comportamento de P	163
4.2.3.2.	Comportamento de M	164
4.2.3.3.	Comportamento de C	165
4.2.3.4.	Comportamento de M + P	166
4.2.4.	Ensaio de titulação do pH de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H ₃ PO ₄ (42,5%)	168

4.2.4.1.	Comportamento de P	168
4.2.4.2.	Comportamento de M	169
4.2.4.3	Comportamento de C	169
4.3.	TERCEIRA ETAPA	170
4.3.1.	Formulações pela mistura dos resíduos ricos em óxidos de ferro (redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através de Fe)	170
4.3.2.	Comportamento da mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ (49:1) e diversas concentrações de solução de H_3PO_4	173
4.3.3.	Ensaio de titulação do pH da Mistura 49:1 quando adicionada de solução de H_3PO_4 (42,5%)	176
4.3.4.	Formulação de três misturas a partir da mistura 49:1 em função do equilíbrio das valências dos óxidos de ferro (equivalência em gramas)	176
4.3.5.	Comportamento da mistura 1 e diversos teores de solução de H_3PO_4 (85%) e H_2O	188
4.3.6.	Cálculo da adição do resíduo e-cat como agregado à massa das misturas 1, 2 e 3	190
4.3.7.	Comportamento das misturas 1, 2 e 3 mais o resíduo e-cat e solução de H_3PO_4 (42,5%)	192
4.3.8.	Caracterização da mistura 3 mais e-cat no traço 1,5:4,0	193
4.3.9.	Comportamento da mistura 4 e diversas concentrações de solução de H_3PO_4	195
4.4.	QUARTA ETAPA	197
4.4.1.	Resistência à compressão	198
4.4.2.	Resistência à tração	201
4.4.3.	Grau de desidratação dos corpos de prova	202

4.4.4. Densidade dos corpos de prova	204
4.4.5. Adsorção de água por capilaridade	205
4.4.6. Adsorção por imersão, massa específica real e índice de vazios	206
4.4.7. Desgaste por abrasão	207
4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	208
4.4.9. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	215
4.4.10. Difratoograma de Raios – X (DRX)	219
4.4.11. Análise termogravimétrica (TGA)	220
4.4.12. Características de risco ambiental	221
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	222
SUGESTÕES	226
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	227

INDICE DE TABELAS	pg
TABELA 2.1– Análise química dos resíduos (%) em massa (TAKANO <i>et al</i> , 1999).	21
TABELA 2.2 – Produção siderúrgica (milhões de toneladas/ano) e consumo (kg/ano) per capita em 1999 ⁽¹⁾	22
TABELA 2.3 – Exportações e importações de produtos siderúrgicos brasileiros ⁽¹⁾	22
TABELA 2.4 – Geração de resíduos siderúrgicos. Dados estimativos	23
TABELA 2.5 – Destinação dos principais resíduos siderúrgicos recicláveis ⁽³⁾	23
TABELA 2.6 – Características das propriedades de endurecimento, (GOLYNKO e SUDAKAS, 1965).	45
TABELA 2.7 – Parâmetros relatados na formação de cerâmicas fosfáticas com os óxidos mais comuns, (WAGH e JEONG, 2003 ¹).	51
TABELA 2.8 – Parâmetros dos aglutinantes a base de fosfatos (WAGH e JEONG, 2003 ²).	69
TABELA 2.9 – Aplicações para os aglutinantes à base de fosfatos (WAGH e JEONG, 2003 ²).	72
TABELA 3.1 – Óxidos de ferro presentes nas carepas, (CUNHA <i>et al</i> , 2006).	75
TABELA 3.2 – Valores de densidade para algumas espécies de ferro, (ALDRICH, 1994 -1995).	75
TABELA 3.3 – Teores de água e óleo presentes nas carepas (CUNHA <i>et al.</i> , 2006).	76
TABELA 3.4 – Óxidos presentes em e-cats encontrados em literatura, (SU <i>et al</i> , 2000 e CHEN <i>et al</i> , 2003)	80

TABELA 3.5 – Massa específica real de e-cat encontradas em literatura (SU <i>et al</i> , 2000 e CHEN <i>et al</i> , 2003).	80
TABELA 3.6 – Composição química média do e-cat (FCC, 2003).	80
TABELA 3.7 – Exposição a perigos, sintomas, prevenção e ações de emergência para o H ₃ PO ₄ (WWW.MTAS.ES, 2006).	84
TABELA 3.8 – Principais estatísticas – Brasil (fonte: DNPM, 2004).	85
TABELA 3.9 – Identificação dos materiais durante os ensaios e resultados.	89
TABELA 4.1 – Diâmetro dos grãos da CA em mm.	120
TABELA 4.2 – Teor de metais na massa bruta úmida da CA (Laboratório Analytical Solutions, 2002).	124
TABELA 4.2 – Teor de metais na massa bruta úmida da CA (Laboratório Analytical Solutions, 2002).	124
TABELA 4.3 – Porcentagens do teor dos metais em massa úmida e seca, (Laboratório Analytical Solutions, 2002).	125
TABELA 4.4 – Análise química para os óxidos de ferro da CA (LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais –CPRM, 2006).	126
TABELA 4.5 – Ensaio de lixiviação da CA (Laboratório Analytical Solution, 2002).	126
TABELA 4.6 – Ensaio de solubilização (Laboratório Analytical Solution, 2002).	127
TABELA 4.7 – Diâmetro do PDFE em mm.	130
TABELA 4.8 – Limite de plasticidade do PDFE.	131
TABELA 4.9 – Limite de Liquidez do PDFE.	131
TABELA 4.10 – Porcentagens dos óxidos na massa bruta do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).	135

TABELA 4.11 – Análise química para os óxidos de ferro do PDFE (LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, 2006).	135
TABELA 4.12 – Ensaio de lixiviação do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).	136
TABELA 4.13 – Ensaio de solubilização do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).	136
TABELA 4.14 – Diâmetro dos grãos do E-CAT em mm.	140
TABELA 4.15 – Porcentagens dos óxidos na massa bruta do E-CAT.	143
TABELA 4.16 – Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização para o E-CAT.	143
TABELA 4.17 – Proporções de água destilada e Af (solução a 85%) em relação à massa de resíduo P e dados das reações.	146
TABELA 4.18 – Proporções de água destilada e Af (solução a 85%) em relação à massa de resíduo M e dados de reação.	149
TABELA 4.19 – Proporções de massa para 90% de M e 10% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	154
TABELA 4.20 – Proporções de massa para 80% de M e 20% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	155
TABELA 4.21 – Proporções de massa para 70% de M e 30% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	156
TABELA 4.22 – Proporções de massa para 60% de M e 40% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	156

TABELA 4.23 – Proporções de massa para 50% de M e 50% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	157
TABELA 4.24 – Proporções de massa para 40% de M e 60% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	158
TABELA 4.25 – Proporções de massa para 30% de M e 70% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	159
TABELA 4.26 – Proporções de massa para 20% de M e 80% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	159
TABELA 4.27 – Proporções de massa para 10% de M e 90% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.	160
TABELA 4.28 – Variação volumétrica de P.x tempo de mistura x teor de Af.	163
TABELA 4.29 – Variação volumétrica de M.x tempo de mistura x teor de Af.	164
TABELA 4.30 – Variação volumétrica de C x tempo de mistura x teor de Af.	165
TABELA 4.31 – Variação volumétrica de M + P x tempo de mistura x teor de Af.	166
TABELA 4.32 – Análise química para os óxidos de ferro de M e P (Laboratório de Análises Mineraiis – LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Mineraiis – CPRM, 2006).	170
TABELA 4.33 – Quantidades de óxidos de ferro e outros mineraiis contidos em 100 gramas de cada resíduo.	172
TABELA 4.34 – Propriedades da cerâmica a base de Hematita, WAGH <i>et al</i> (2002).	172

TABELA 4.35 – Quantidades de óxidos necessárias para a mistura 49:1.	173
TABELA 4.36 – Composição e comportamento das amostras feitas com a mistura 49:1.	174
TABELA 4.37 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 32,09g de P.	180
TABELA 4.38 – Reajuste dos óxidos para a mistura 1.	180
TABELA 4.39 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 1.	181
TABELA 4.40 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 23,83 g de P.	183
TABELA 4.41 – Reajuste parcial dos óxidos para a mistura 2.	183
TABELA 4.42 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 2.	184
TABELA 4.43 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 37,58 g de P.	185
TABELA 4.44 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 3.	186
TABELA 4.45 – Quantidade em gramas dos diversos pós em cada uma das misturas.	187
TABELA 4.46 – Porcentual dos diversos pós e respectivos teores de óxidos de ferro para cada uma das misturas.	187
TABELA 4.47 – Composição e comportamento das amostras feitas com a mistura 1.	188
TABELA 4.48 – Porcentagem de outras matérias inorgânicas presentes nas misturas.	191
TABELA 4.49 – Possíveis porcentagens de aglutinantes, agregados e reagentes participantes na composição da pasta do solidificado.	192
TABELA 4.50 – Temperatura de reação e tempo das misturas.	193
TABELA 4.51 – Diâmetro dos grãos da mistura 4 em mm.	194

TABELA 4.52 – Percentuais adotados e classificação dos solidificados.	195
TABELA 4.53 – Composições e respectivos ensaios realizados.	197
TABELA 4.54 – Resistência à compressão dos solidificados das diversas composições.	198
TABELA 4.55 – Resistência à tração dos solidificados das diversas composições.	201
TABELA 4.56 – Peso e porcentagem de perda de massa dos corpos de prova.	202
TABELA 4.57 – Densidade das composições aos 3, 28 e 90 dias e seca em estufa à 105 ± 5 °C.	204
TABELA 4.58 – Determinação da absorção por capilaridade.	205
TABELA 4.59 – Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.	206
TABELA 4.60 – Desgaste por abrasão.	207
TABELA 4.61 – Qualificação dos elementos presentes nas análises.	215
TABELA 4.62 – Solubilização e lixiviação do solidificado da composição 1.	221

INDICE DE FIGURAS	pg
FIGURA 2.1 – Fluxo simplificado de produção	12
FIGURA 2.2 – Representação esquemática de um alto-forno (DIAS, 1998).	14
FIGURA 2.3 – Proporção em massa do que entra e sai de um alto-forno (COLPAERT, 1974).	15
FIGURA 2.4 – Representação esquemática de um forno elétrico a arco, tipo Heroult (COLPAERT, 1974).	18
FIGURA 2.5 – Unidades estruturais básicas das zeólitas (LUZ, 1995).	26
FIGURA 2.6 – Representação esquemática de um grão de catalisador.	27
FIGURA 2.7 – Estrutura das zeólitas.	28
FIGURA 2.8 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003 ¹).	48
FIGURA 2.9 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003 ¹).	49
FIGURA 2.10 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003 ¹).	50
FIGURA 2.11 – Solubilidade aquosa característica dos óxidos bi e tri valentes em função do pH, WAGH e JEONG (2003 ¹).	53
FIGURA 2.12 – Difração de raios-X padrão de cerâmicas de MgKPO ₄ .6H ₂ O, WAGH e JEONG (2003 ¹).	54
FIGURA 2.13 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-Fe ₂ O ₃ - H ₂ O. (WAGH e JEONG, 2003 ²).	63
FIGURA 2.14 – PH da suspensão durante a reação entre H ₃ PO ₄ e a cinza volante à 20 °C, 400 rpm, e diferentes concentrações de fosfato, (BOURNONVILLE <i>et al</i> 2004).	65

FIGURA 2.15 – PO_4^{3-} em solução durante a reação entre H_3PO_4 e a cinza volante a 20°C , 400 rpm, e concentrações variáveis de fosfato, (BOURNONVILLE <i>et al</i> 2004).	66
FIGURA 2.16 – Microestrutura do fosfato de ferro obtido a partir do mecanismo de redução da Hematita (WAGH e JEONG, 2003 ²).	68
FIGURA 2.17 –Difração de Raio –X padrão do fosfato de ferro contendo 1% FE, em peso (V) Hematita, (•) Quartzo e (o) Magnetita (WAGH e JEONG, 2003 ²).	69
FIGURA 3.1 – Carepas de laminação.	75
FIGURA 3.2 – Aspecto da carepa fornecida pela Gerdau.	77
FIGURA 3.3 – Sistema de despoeiramento da Gerdau.	78
FIGURA 3.4 – Aspecto do pó de despoeiramento do forno elétrico fornecido pela Gerdau.	79
FIGURA 3.5 - Aspecto do e-cat fornecido pela Petrobrás.	81
FIGURA 3.6 – Aspecto do Fe_2O_3 adquirido na B’Herzog.	82
FIGURA 3.7 – Fluxograma de ensaio para caracterização física dos resíduos.	91
FIGURA 3.8 – [a] Pesagem dos materiais, [b] Medição da temperatura.	101
FIGURA 3.9 – Procedimento das misturas [a] e amostras [b].	107
FIGURA 3.10 – Esquema do procedimento de produção dos solidificados.	110
FIGURA 3.11 – Processo de produção de solidificados.	112
FIGURA 3.12 – [a] Extração dos corpos de prova, [b] Ensaio de resistência à compressão e [c] ensaio de resistência à tração.	115
FIGURA 4.1 – Curva granulométrica da CA.	121

FIGURA 4.2 – Micrografia MEV das partículas da CA, sendo: [a] (35x); [b] (100 x); [c] (500 x); [d] (5000 x); [e] (5000 x); [f] (200 x); [g] (500 x) e [h] (2000 x).	122
FIGURA 4.3 – Difratoograma de Raios-X da CA.	123
FIGURA 4.4 – Análise termogravimétrica da CA.	128
FIGURA 4.5 – Curva granulométrica do PDFE.	129
FIGURA 4.6 – Número de golpes e porcentagens de umidade.	132
FIGURA 4.7 – Micrografia MEV das partículas do PDFE, sendo: [a] (35 x); [b] (200 x); [c] (500 x); [d] (5000 x).	133
FIGURA 4.8- Difratoograma de Raios-X do PDFE.	134
FIGURA 4.9 – Análise termogravimétrica do PDFE.	138
FIGURA 4.10 – Curva granulométrica do E-CAT.	139
FIGURA 4.11 – Micrografia MEV das partículas do E-CAT, sendo: [a] (35 x); [b] (200 x); [c] (500 x); [d] (5000 x).	141
FIGURA 4.12 – Difratoograma de Raios-X do E-CAT.	142
FIGURA 4.13 – Análise termogravimétrica do E-CAT.	145
FIGURA 4.14. – Foto de amostras de carepa com Af.	148
FIGURA 4.15 – Foto de amostras de pó de despoeiramento do forno elétrico com Af.	152
FIGURA 4.16 – Amostras realizadas no experimento.	154
FIGURA 4.17 – Foto da maioria das amostras situadas na faixa de teor de água de 40%.	162
FIGURA 4.18 – Foto da variação volumétrica de M + P.x tempo de mistura x teor de Af.	167
FIGURA 4.19 – Amostras de solidificados da mistura 49:1.	175
FIGURA 4.20 – Amostras de solidificados da mistura 1 com diversos teores de Af (85%) e H ₂ O.	189
FIGURA 4.21 – Curva granulométrica da mistura 4.	194

FIGURA 4.22 – Temperatura e tempo de mistura das composições.	196
FIGURA 4.23 – Aspecto visual dos solidificados das composições.	196
FIGURA 4.24 – Corpos de prova antes do ensaio.	198
FIGURA 4.25 – Resistência à compressão média das composições.	200
FIGURA 4.26 – Aspecto do corpo de prova após o ensaio.	200
FIGURA 4.27 – Resistência à tração média aos 28 dias.	201
FIGURA 4.28 – Perda de massa das composições.	203
FIGURA 4.29 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 com desidratação forçada em estufa 105 ± 5 °C, sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (200 x); [d] (200 x); [e] (500 x); [f] (500 x); [g] (1000 x); [h] (2000 x) e [i] (5000), (PEQ/COPPE/UFRJ).	210
FIGURA 4.30 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 (resistência à compressão = 50 Mpa), sendo: [a] (75 x); [b] (75 x); [c] (75 x); [d] (500 x); [e] (200 x); [f] (500 x) e [g] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).	211
FIGURA 4.31 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 (resistência à compressão = 31 MPa), sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (200 x); [d] (500 x); [e] (500 x); [f] (500 x); [g] (1000 x) e [h] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).	212
FIGURA 4.32 – Micrografia MEV da composição 2, sendo: [a] (100 x); [b] (300 x); [c] (600 x); [d] (300 x); [e] (1000 x); [f] (1000 x); [g] (1800 x); [h] (2000 x) e [i] (5000 x), (IME).	213
FIGURA 4.34 – Micrografia MEV do solidificado da composição 6 que não cristalizou, sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (500 x) e [d] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).	214
FIGURA 4.34 – EDS da matriz cimentícia do solidificado de composição 2.	216

FIGURA 4.35 - EDS da placa de P, contida no solidificado de composição 2.	216
FIGURA 4.36 – EDS da partícula C, contida no solidificado de composição 2.	217
FIGURA 4.37 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.	217
FIGURA 4.38 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.	218
FIGURA 4.39 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.	218
FIGURA 4.40 – Difratoograma de raios-X do solidificado da composição 1.	219
FIGURA 4.41 – Análise termogravimétrica do solidificado da composição 1.	220

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A sociedade atual enfrenta um dos maiores desafios que é a proteção ambiental e o desenvolvimento econômico com sustentabilidade.

A interação do subsistema econômico com o ecossistema requer a provisão de matérias primas e insumos energéticos naturais produzindo uma série de rejeitos, também chamados de resíduos, que mais cedo ou mais tarde retornam ao meio ambiente. O aproveitamento de rejeitos de qualquer tipo, principalmente o aproveitamento de resíduos sólidos industriais, deve ser encarado como uma prática preservacionista restauradora, de elevado sentido ambiental e ecológico.

A Engenharia na sua forma de ciência e tecnologia pode dar sua contribuição à preservação do meio ambiente manipulando seus principais fatores: tecnologia, processo, informação e recursos humanos. Segmento da Engenharia Civil, a construção civil está entre os setores da economia que apresenta maior potencial para o aproveitamento de resíduos industriais. Isso se deve à necessidade de redução de custos e do volume de recursos naturais consumido e à grande diversidade de insumos usados como materiais de construção.

Os resíduos sólidos industriais oferecem uma série de opções de incorporação e participação na composição dos mais diversos materiais de construção. Para se aplicar aos resíduos industriais técnicas de solidificação e estabilização – S/E que objetivem o seu reaproveitamento na construção civil tem que se garantir ao produto final obtido condições técnicas e ambientais de uso, entretanto o aproveitamento de resíduos oriundos de Empresas Siderúrgicas, com alto teores de metais, não tem apresentado resultado satisfatório de utilização prática quando estabilizados por técnicas de geopolimerização a base de cimento e/ou cal.

Baseado nas pesquisas de ALOY *et al* (1998) e WAGH *et al* (2002), que constataram que os óxidos de ferro têm a propriedade de formar cerâmicas fosfáticas à temperatura ambiente, com o objetivo de aproveitar resíduos sólidos industriais, especialmente os siderúrgicos, será neste trabalho pesquisada a

utilização de três deles: dois da empresa siderúrgica GERDAU AÇOMINAS S/A (carepa e pó de despoejamento do forno elétrico) e um da indústria petrolífera PETROBRÁS PETRÓLEO BRASILEIRO S/A (e-cat) na composição de material passível de utilização para a fabricação de elementos construtivos para alvenarias na construção civil. Procurou-se assim utilizar o maior volume possível de resíduos industriais a ser incorporado como matéria prima final agregando valor e minimizando o crescente problema ambiental.

CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação teórica para o desenvolvimento da pesquisa de aproveitamento de resíduos sólidos industriais (siderúrgicos e petroquímicos) em procedimento de S/E baseou-se nos tópicos a seguir:

2.1. RESÍDUOS

Pode-se dizer que a década de 70 foi a década da água, a de 80 foi a década do ar e a de 90 a dos resíduos (CAVALCANTI, 1998).

Atualmente os resíduos consistem um grande problema a ser enfrentado por administradores de empresas públicas e privadas, sendo de grande importância a adoção de soluções técnicas que permitam minimizar a geração, a periculosidade, e conseqüentemente, a carga poluidora. A regulamentação legal aplicável aos resíduos gerados por qualquer cadeia produtiva deve visar a redução de acidentes, evitar a degradação do meio ambiente e proteger a saúde da população.

Para que os geradores consigam se enquadrar na referida regulamentação, além do atendimento às legislações específicas de âmbito Federal, Estadual e Municipal, é importante que as empresas adotem um sistema de gestão que apresente normas, critérios e práticas recomendadas para classificação, coleta, manuseio, armazenamento, transporte, tratamento e disposição final ou reciclagem dos resíduos, executadas de acordo com as normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

Defini-se como resíduo o resultado de processos de diversas atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e ainda da varrição pública. Os resíduos apresentam-se nos estados sólido ou semi-sólido, gasoso e líquido e pelas suas características não possuem aplicação técnica e economicamente viável (WWW.AMBIENTEBRASIL.COM.BR, 2006).

Co-produto, entretanto, é o produto (resíduo) gerado compulsoriamente a partir da produção do produto principal, mas que pode ser definido como material de outros processos industriais apresentando aplicação técnica e economicamente viável por meio da reciclagem, sendo essa definição a grande diferença entre co-produto e resíduo.

Segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) os resíduos sólidos são aqueles que se apresentam no estado sólido ou semi-sólido, provenientes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como, determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

2.1.1. Classificação

A classificação proposta baseia-se nas características dos resíduos, em listagens daqueles reconhecidamente perigosos e em listagens de padrões de concentração de poluentes. Todo resíduo, para ser armazenado, transportado e ter definida a sua disposição final, deve ser previamente caracterizado segundo as suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

De acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos¹ podem ser classificados como:

Classe I – Perigosos

São aqueles que em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo, de forma significativa para o aumento da mortalidade ou incidência

¹ Nota: Todo o processo de classificação de resíduos deve atender, também, às normas NBR 10005 (ABNT, 2004), 10006 (ABNT, 2004) e 10007 (ABNT, 2004).

de doenças; apresentar riscos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada e ser inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos, conforme definido na norma NBR 10004.

Classe II – Não-inertes

São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo Classe I ou Classe III, nos termos da norma NBR 10004. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Classe III – Inertes

São quaisquer resíduos sólidos não enquadrados na definição de resíduos perigosos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos ao teste de solubilização da NBR 10006 (ABNT, 2004), ou seja, quando submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

A grande quantidade de resíduos se enquadra na Classe II, por causa dos critérios adotados. Então há resíduos Classes II mais ou menos tóxicos ou mais ou menos perigosos, que não chegam a ser tão perigosos como define a Classe I, nem tão inertes como definido na Classe III.

As listagens abaixo são utilizadas para classificar os resíduos e encontram-se anexadas à NBR 10004. São elas:

- ANEXO A - Listagem nº 1 - Resíduos perigosos de fontes não específicas;
- ANEXOS - Listagem nº 2 - Resíduos de fontes específicas;
- ANEXO C - Listagem nº 3 - Constituintes perigosos – base para relação dos resíduos;
- ANEXO D - Listagem nº 4 - Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;

- ANEXO E - Listagem nº 5 - Substâncias agudamente tóxicas;
- ANEXO F - Listagem nº 6 - Substâncias tóxicas;
- ANEXO G - Listagem nº 7 - Concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação;
- ANEXO H - Listagem nº 8 - Padrões para o teste de solubilização;
- ANEXO I - Listagem nº 9 - Concentrações máximas de poluentes na massa bruta de resíduo que são utilizadas pelo Ministério do Meio Ambiente para *classificação de resíduos*;
- ANEXO J - Listagem nº 10 - Concentração mínima para caracterizar o resíduo como perigoso.

Segundo MAGALHÃES (2003), os procedimentos para a classificação dos resíduos, conforme já exposto, são baseados no conhecimento prévio da: origem, composição e concentrações de agentes inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos e patogênicos.

Quando as características de um resíduo não puderem ser determinadas nos termos da referida NBR, por motivos técnicos ou econômicos, a classificação destes resíduos caberá aos órgãos estaduais ou federais de controle da poluição e preservação ambiental.

Para que se possa classificar um resíduo e assim dar-lhe um tratamento adequado é necessário caracterizá-lo. Para caracterizar um resíduo sólido industrial, o primeiro passo é saber quais são as operações geradoras dos resíduos nas diversas etapas do processamento industrial pois, dessa forma, se poderá coletar informações tais como: reagentes usados no processo, quantidades, características físicas, químicas e biológicas, entre outras. Estas auxiliarão na caracterização do resíduo final assim como em sua classificação e escolha do tipo de tratamento.

Quando a origem ou a composição é desconhecida, procede-se realizando ensaios de lixiviação, solubilização e massa bruta, em amostras representativas,

seguidos da determinação das concentrações das substâncias resultantes, comparadas com os limites estabelecidos pela NBR 10004 – Anexos G, H, I e J.

2.1.2. Tratamento e Disposição Final

Existem basicamente duas estratégias para minimização de resíduos: redução na fonte e reciclagem (MAGALHÃES, 2003).

A redução na fonte consiste na diminuição da geração de um resíduo através de modificações no processo. Neste sentido o CEBDS – Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável vem incentivando as empresas a se tornarem mais competitivas, inovadoras e ambientalmente responsáveis adotando as práticas de Produção mais Limpa (Pmail).

A reciclagem consiste no reuso ou recuperação de resíduo ou de seus constituintes que apresentam algum valor econômico. A reciclagem é uma das formas mais atraentes de solução dos problemas de gerenciamento de resíduos, tanto do ponto de vista empresarial quanto dos órgãos estaduais de proteção do meio ambiente. A recuperação ou reciclagem dos resíduos no processo produtivo deve ter preferência, em relação às alternativas de tratamento e disposição final de resíduos industriais.

O agente poluidor é o responsável pela adequação e descarte de seus resíduos, obedecendo e atendendo aos parâmetros ambientais estabelecidos pelas leis municipais, estaduais e federais. Podendo simplesmente, adequar-se às normas estabelecidas ou adotar uma política interna de preservação, visando à adoção de técnicas mais eficientes.

Caso haja uma terceirização dos processos e operações, a empresa responsável deverá fornecer um certificado de recebimento, tratamento e ou disposição final, sendo esta credenciada pelo órgão ambiental local e autorizada a receber e tratar os resíduos em questão.

A correta realização do tratamento e disposição final dos resíduos sólidos é de suma importância para a preservação do meio ambiente e da saúde pública. A

seguir são feitas, algumas considerações sobre o tema, com a indicação dos respectivos procedimentos técnicos e normas legais que o regulamentam.

Os seguintes documentos estabelecem as diretrizes para o tratamento e a disposição final de resíduos sólidos, semi-sólidos ou líquidos passíveis ou não de tratamentos convencionais, provenientes de instalações de produção industrial:

- *NT – 202* – Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos – FEEMA;
- *NT – 574* – Padrões de emissão de poluentes do ar para processos de destruição térmica de resíduos – FEEMA;
- *DZ – 949* – Diretriz de implementação do programa “bolsa de resíduos” – FEEMA;
- *IT – 1304* – Instrução técnica para requerimento de licenças de aterros de resíduos industriais perigosos – FEEMA;
- *DZ – 1313* – Diretriz para impermeabilização inferior e superior de aterros de resíduos industriais perigosos – FEEMA;
- *Resolução CONAMA – 006/88* – Trata de inventário de resíduos;
- *Lei Estadual n.º 1356, de 03/10/88* – Dispõe sobre os procedimentos vinculados à elaboração, análise e aprovação dos estudos de impacto ambiental;
- *Lei Estadual n.º 2011, de 10/07/92* – Dispõe sobre a obrigatoriedade de implantação de programa de redução de resíduos;
- *Portaria n.º 053 MINTER- GM de 01/03/79* – Dispõe sobre os projetos específicos de tratamento e disposição de resíduos sólidos, bem como a fiscalização de sua implantação, operação e manutenção;
- *NBR 8418* – Apresentação de Projetos de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos;
- *NBR 10004* – Resíduos sólidos – classificação;
- *NBR 10005* – Lixiviação de resíduos sólidos – procedimento;
- *NBR 10006* – Solubilização de resíduos – procedimento;

- *NBR 10007* – Amostragem de resíduos – procedimento;
- *NBR 10157* – Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação;
- *NBR 11174* – Armazenamento de resíduos classes II – não-inertes e III - inertes;
- *NBR 11175* – Incineração de resíduos sólidos – padrões de desempenho;
- *NBR 12235* – Armazenamento de resíduos sólidos perigosos – procedimento;
- *NBR 13896* – Aterros de resíduos não perigosos – Critérios para projeto, implantação e operação – procedimento.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente e de acordo com a Lei Estadual n.º 2011 (1992), o gerador tem que elaborar um plano de gerenciamento de resíduos, contemplando classificação, quantificação, segregação, armazenamento, reciclagem, comercialização, tratamento disposição final e procedimentos de emergência, observando a Resolução CONAMA – 006/1988.

Os resíduos não devem ser considerados apenas pelos componentes em maior quantidade ou periculosidade, mas por todos aqueles que possam causar danos à saúde do homem e ao meio ambiente. Todos os locais de armazenamento, tratamento e disposição final de resíduos perigosos devem ser projetados, construídos, operados e mantidos de modo a minimizar e controlar a ocorrência de fogo, explosão ou qualquer liberação de contaminantes para a água, ar ou solo.

2.2. A INDUSTRIA SIDERURGICA

Segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia – IBS (2005), as primeiras décadas do século XX foram de avanços para a siderurgia brasileira impulsionados pelo surto industrial verificado entre 1917 e 1930. O fato mais importante foi a criação, na cidade de Sabará (MG), da Companhia Siderúrgica Mineira. Em 1921, a Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira – CSBM foi criada como resultado da associação da Companhia Siderúrgica Mineira com o consórcio industrial belgo-

luxemburguês: Acières Réunies de Bubach-Eich-dudelange – ARBE, que em 1922 associou-se a capitais belgas e transformou-se na CSBM.

A década de 30 registrou um grande aumento na produção siderúrgica nacional, principalmente incentivada pelo crescimento da CSBM, que em 1937 inaugurava a usina de Monlevade, com capacidade inicial de 50 mil toneladas/ano de lingotes de aço. Ainda em 1937, são constituídas a companhia siderúrgica de Barra Mansa e a Companhia Metalúrgica de Barbará. Apesar da produção dessas companhias, o Brasil continuava muito dependente de aços importados.

A partir dos anos 50, além da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, foram criadas outras siderúrgicas com controle estatal. Em 1958 e 1959 implantaram-se a Usiminas, em Minas Gerais, e a Cosipa, em São Paulo. Juntas, CSN, Cosipa e Usiminas compuseram a base siderúrgica montada pelo governo para sustentar o ritmo acelerado da industrialização brasileira naquele período.

No início da década de 60, também foi criada a Companhia Ferro e Aço de Vitória – COFAVI, no Espírito Santo, mas naquele período o agravamento das dificuldades econômicas e sociais gerou a “crise de 64”. Após um período de crescimento vertiginoso, seguiu-se a total retração do mercado, em especial para a construção civil, uma das áreas que mais consumiam produtos de ferro e aço.

O Brasil possuía então 41 usinas, controladas por 36 empresas, das quais cinco eram estatais. O governo brasileiro buscou assim traçar um novo planejamento siderúrgico para o Brasil, que resultou na edição, em 1967, do Plano Siderúrgico Nacional e na criação do Conselho Consultivo da Indústria Siderúrgica – CONSIDER, subordinado ao Ministério da Indústria e do Comércio, no ano seguinte.

Em 1973, foi inaugurada, no País, a primeira usina integrada produtora de aço que utiliza o processo de redução direta de minérios de ferro a base de gás natural, a Usina Siderúrgica da Bahia – USIBA. No mesmo ano, com a missão de definir uma política siderúrgica nacional, possibilitando a retomada do desenvolvimento do setor, em parceria com o recém-criado Instituto Brasileiro de Siderurgia – IBS, o CONSIDER decidiu pela criação de uma empresa holding das empresas

siderúrgicas pertencentes ao governo. Foi criada a Siderúrgica Brasileira S/A – SIDERBRÁS, que passou a centralizar o planejamento da produção das empresas estatais. Dez anos depois, entrou em operação, em Vitória (ES), a Companhia Siderúrgica de Tubarão – CST. Em 1986, foi a vez da Açominas começar a funcionar em operação em Ouro Branco (MG).

O parque siderúrgico nacional iniciou a década de 90 contando com 43 empresas estatais e privadas, cinco delas integradas a coque, nove a carvão vegetal, duas integradas à redução direta e 27 semi-integradas, além de produtores independentes de ferro-gusa e carvão vegetal, que somavam cerca de 120 altos-fornos. A instalação dessas unidades produtoras se concentrou principalmente no Estado de Minas Gerais e no eixo Rio - São Paulo, devido à proximidade de regiões ricas em matérias-primas empregadas na fabricação do aço, ou de locais com grande potencial de consumo.

Nos primeiros anos da década de 90, era visível o esgotamento do modelo com forte presença do Estado na economia. Em 1991, começou o processo de privatização das siderúrgicas. Dois anos depois, em 1993, oito empresas estatais, com capacidade para produzir 19,5 milhões de toneladas/ano (70% da produção nacional), tinham sido privatizadas. Entre 1994 e 2004, as siderúrgicas investiram US\$ 13 bilhões, dando prioridade para a modernização e a atualização tecnológica das usinas. Em 1999, a produção brasileira de aço era de 25 milhões de toneladas/ano e em 2004, foi de 32,9 milhões de toneladas.

Hoje, o setor é formado pela Acesita, Aços Villares, Belgo - Arcelor Brasil, CSN, CST - Arcelor Brasil, Grupo Gerdau, Siderúrgica Barra Mansa, Usiminas / Cosipa, V&M do Brasil e Villares Metais. São 25 usinas comandadas por 11 empresas e grupos produtores do exterior estudam a possibilidade de investir na construção de novas usinas no Brasil, sobretudo no Norte e no Nordeste, voltadas para a exportação de produtos semi-acabados.

A previsão de investimentos no setor de 2005 a 2010 é da ordem de US\$ 12,5 bilhões, com projeção em alcançar a capacidade instalada de 49,7 milhões de toneladas/ano no final desses cinco anos. Esse novo ciclo de investimentos está

voltado para o aumento da capacidade de produção, a fim de atender ao crescimento da demanda interna que deve ser de mais de um milhão de toneladas/ano no período de 2005 e 2010. Entre pessoal efetivo e terceirizado, as siderúrgicas empregaram, em 2005, 98.756 pessoas.

2.2.1. O Produto – Aço

A obtenção do aço decorre de uma série de operações de transformação metalúrgica e de conformação mecânica. Em síntese, pode-se dividir sua produção em cinco grandes etapas:

1. Preparo das matérias-primas (coqueria e sinterização),
2. Produção do ferro-gusa (alto-forno),
3. Produção do aço (aciaria),
4. Refinamento e lingotamento, e
5. Conformação mecânica (laminação e trefilação).

A FIGURA 2.1 ilustra esquematicamente os processos para produção do aço.

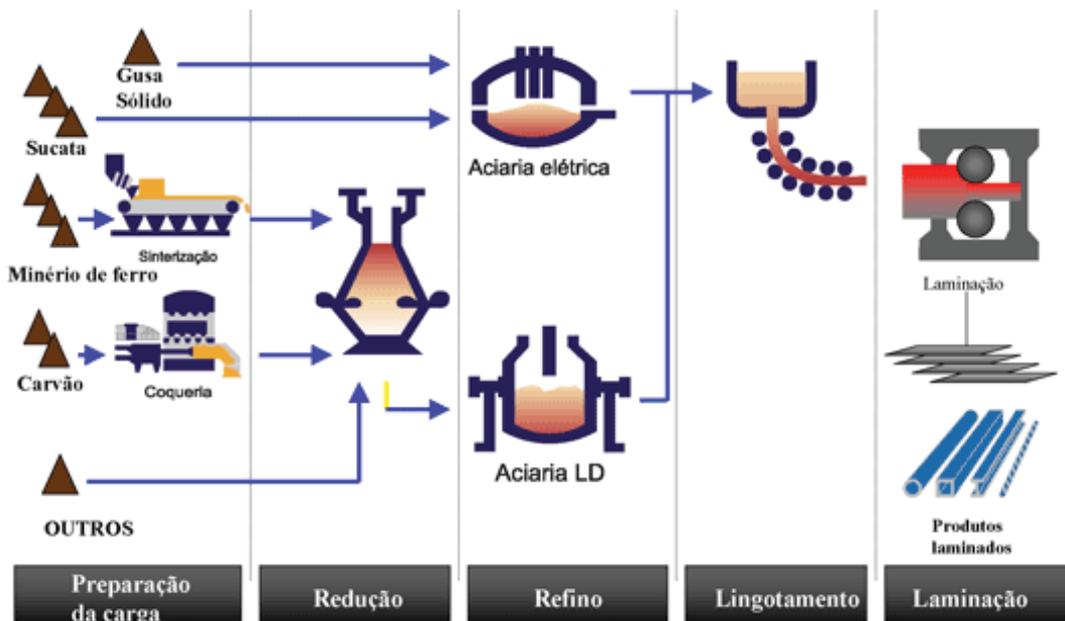


FIGURA 2.1 – Fluxo simplificado de produção.

2.2.2 Preparo das matérias-primas

Para a obtenção do aço são necessárias duas matérias-primas principais: o minério de ferro e o carvão mineral.

O carvão mineral destina-se a fornecer energia térmica e química necessárias à redução do minério de ferro; este, por sua vez, constitui a matéria-prima fundamental para a obtenção do aço.

Anteriormente à sua entrada no alto-forno, o carvão mineral sofre uma operação de eliminação de impurezas conhecida como coqueificação. Na coqueria, local onde se processa a coqueificação (constituído por uma série de fornos específicos), o carvão sofre destilação em ausência de ar, com liberação de substâncias voláteis, a uma temperatura em torno de 1300 °C, em média, durante 18 horas. O produto resultante, o coque metalúrgico, é um resíduo poroso composto basicamente de carbono, com elevada resistência mecânica e alto ponto de fusão. O coque é encaminhado ao alto-forno, enquanto finos de coque são enviados à sinterização e aciaria.

O minério de ferro representa o ferro presente na natureza sob a forma de óxidos e hidróxidos de ferro. Antes de sua entrada no alto-forno, o minério bruto sofre uma operação denominada sinterização, que nada mais é do que uma aglutinação de finos de minério, tendo em vista que teores elevados destes finos dificultam a entrada de ar e diminuem a velocidade com que o ar pode penetrar para executar a combustão.

O processo de sinterização em si consiste na adição de um fundente (finos de calcário ou areia silicosa, além dos finos de coque) aos finos de minério, levando o conjunto a um forno para a fusão da mistura. Após o resfriamento e britagem, obtém-se como resultado do processo, o sinter, isto é, partículas sólidas de dimensão média superior a 5 mm (DIAS, 1998).

2.2.3. Produção do Ferro Gusa

Segundo CASCUDO e HELENE (2000), o ferro-gusa é um produto primário do ciclo da produção do aço, sendo oriundo da redução inicial do minério de ferro em um alto-forno, ilustrado esquematicamente pela FIGURA 2.2. Esta redução é resultante da combinação do carbono presente no coque com o oxigênio do minério, em uma reação exotérmica.

Conforme se vê na FIGURA 2.3, são adicionadas quantidades de minério (na forma de sinter), coque ou carvão vegetal e um fundente, em geral o calcário. Como o fundente tem ponto de fusão mais baixo, ele corresponde inicialmente à fase líquida da mistura e se destina, portanto, a fluidificar as impurezas e formar uma escória mais fusível (COLPAERT, 1974).

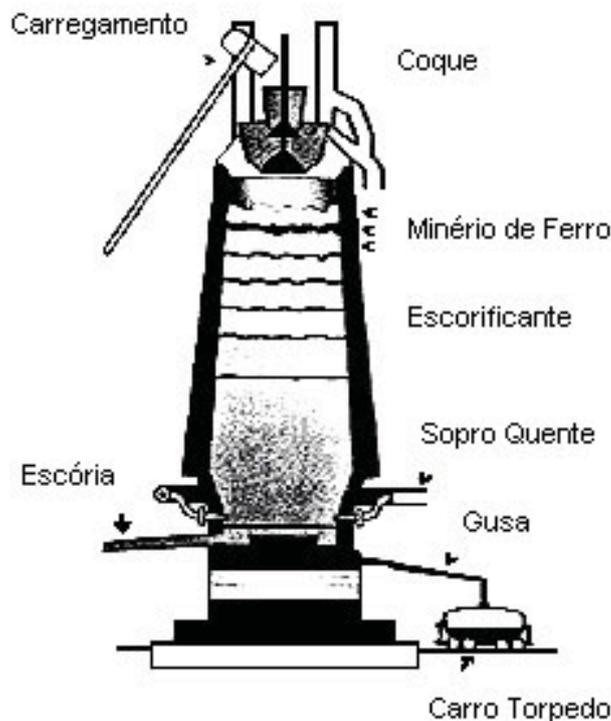


FIGURA 2.2 – Representação esquemática de um alto-forno (DIAS, 1998).

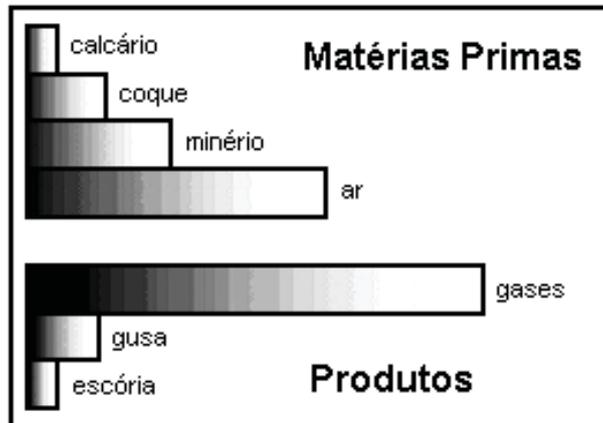


FIGURA 2.3 – Proporção em massa do que entra e sai de um alto-forno (COLPAERT, 1974).

A queima contínua do coque ou carvão vegetal, ativada pela insuflação de ar, fornece calor necessário à fusão do material. Calor e óxido de carbono vão reduzindo o minério de ferro, sendo que o excesso de carbono carbonata o ferro resultante. Tem-se, então, no estado de fusão, o gotejamento do ferro no cadinho, na parte inferior do alto-forno.

A escória, por ser mais leve que o ferro (densidade da ordem de 2,7 em comparação com 7 para o ferro), flutua no material líquido, sendo facilmente separada através de orifícios existentes no cadinho. O ferro, por sua vez, é retirado por escoamento do líquido através de aberturas existentes no fundo do cadinho.

Dessa forma, obtêm-se três produtos básicos: o material líquido, chamado ferro-gusa; a escória de alto-forno e os gases.

O ferro gusa é, portanto, um produto bruto, com teores de carbono entre 3,5 e 4,5%, que em geral esfria até se tornar sólido, sendo comercializado em blocos. Tal produto representa uma das matérias-primas para a obtenção posterior do aço. Sua produção varia de 50 a 1000 toneladas a cada 24 horas, conforme o tamanho do alto-forno.

A escória é um sub-produto “inevitável” nos processos siderúrgicos, sendo constituída em sua maior parte de aluminossilicatos de cálcio sob a forma vítrea. Ela resulta da combinação dos minerais do resíduo do minério de ferro, das cinzas do coque e do calcário ou dolomito utilizados como fundentes, tendo atualmente uma importante atuação na indústria cimenteira, especificamente na obtenção do cimento Portland de alto-forno, o CP III. Sua estrutura vítrea e alta reatividade, requisitos essenciais ao seu uso no cimento, são obtidas mediante resfriamento rápido, quando a escória é vertida em tanques com água (tanques de granulação). O sub-produto final é então denominado “*Escória Granulada de Alto Forno*”.

Os gases ricos em monóxido de carbono, saem pela parte superior do alto-forno e são recolhidos para sua utilização como combustível. Antes, porém, eles são purificados, de maneira a se retirar a poeira, um resíduo siderúrgico denominado “*Pó de Despoeiramento do Alto Forno*” (DIAS, 1998).

2.2.4. Produção do Aço-Aciaria

O ferro-gusa constitui-se na matéria-prima à produção do aço e, de maneira não excludente, sucatas de aço ou ferro fundido. Os ferro-ligas, ou seja, ligas de ferro com outros metais em teores relativamente elevados, também são matérias-primas à produção do aço, sendo, em geral, destinados a servir como adição para ajuste da composição química (CASCUDO e HELENE, 2000).

A partir de um pátio de sucata, este tipo de matéria-prima se junta ao ferro-gusa e, em proporções adequadas, ambos são adicionados ao forno. Cabe salientar que em função do tipo de forno empregado e da disponibilidade de matéria-prima, às vezes só o gusa é empregado e outras vezes apenas é refinada a sucata de aço, cabendo ao ferro-liga o uso mais restrito de ajuste de proporção especificada.

A retirada do material do pátio da sucata se dá muitas vezes através de transportador dotado de eletroímã, o qual, dadas as características ferromagnéticas dos aços, atrai para si a matéria-prima e a conduz para grandes recipientes conhecidos como “cestões”. Determinado número de “cestões” define uma corrida de aço sólido.

Na etapa seguinte os “cestões” são conduzidos até o forno e ocorre a descarga da matéria-prima para queima ou calcinação. Com esta operação, cumpre-se a finalidade da aciaria de transformar ferro-gusa em aço.

Diversos são os tipos de fornos existentes, dentre os quais pode-se citar o Conversor Bessemer, o Siemens-Martin e o Forno Elétrico à Arco. A seguir têm-se algumas considerações sobre os citados fornos:

Conversor Bessemer

Este forno somente refina o ferro gusa, o qual sempre é introduzido no estado de fusão. O seu princípio é o da passagem de ar comprimido ou oxigênio através da massa líquida, a qual oxida e elimina as impurezas e o carbono, mantendo elevada a temperatura do material em fusão, em torno de 1700 °C (DIAS, 1998).

Forno Siemens-Martin

Trata-se de um forno horizontal longo, com diversas aberturas laterais por onde se processa a carga, sendo o escoamento do aço líquido feito por intermédio de canalículos que vêm do fundo do “leito” do forno e saem em sentido oposto às aberturas de carga.

A produção diária dos fornos Siemens-Martin varia de 60 a 350 toneladas, conforme o tamanho do forno (COLPAERT 1974).

Forno Elétrico à Arco

O forno elétrico ou forno elétrico a arco na realidade é um grande recipiente, basculante, com duas aberturas diametralmente opostas; sendo uma para carga do material sólido e a outra por onde é vertida a massa líquida, conforme se vê na FIGURA 2.4 (COLPAERT 1974).

O calor é fornecido pelo arco voltaico que se forma entre os três eletrodos verticais, geralmente de grafite, e o banho; o qual funde a matéria-prima e produz o “aço líquido”. A temperatura neste estado varia de 1590 °C a 1700 °C aproximadamente.

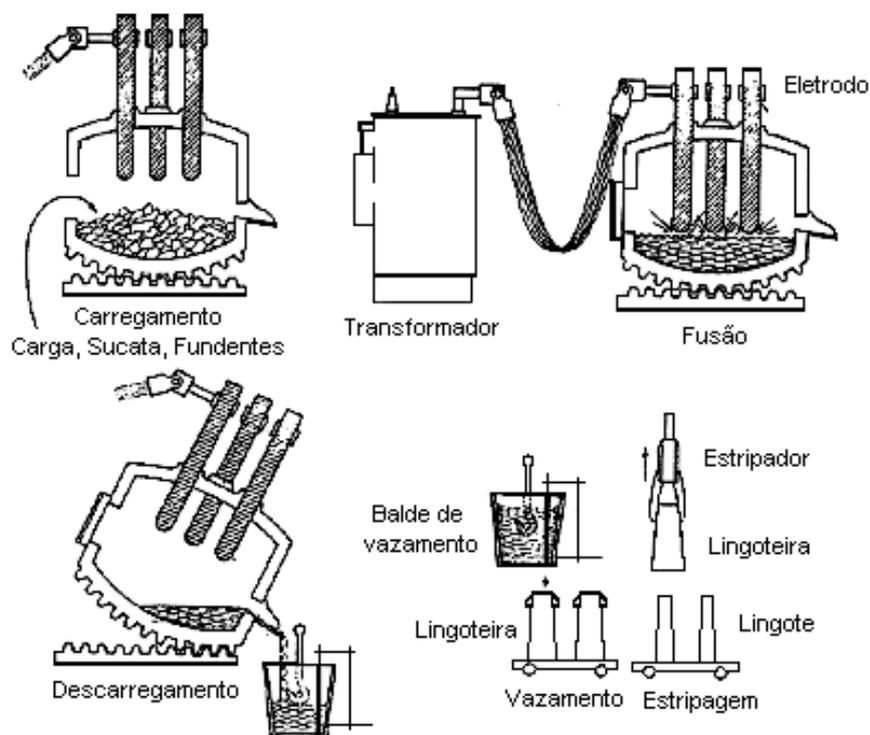


FIGURA 2.4 – Representação esquemática de um forno elétrico a arco, tipo Heroult (COLPAERT, 1974).

Durante a queima do material é comum a injeção de oxigênio, que ajuda a esquentar a corrida, fundir mais rapidamente o material sólido e queimar carbono. A partir deste procedimento fica nítida a separação da escória do aço líquido.

Semelhantemente ao alto forno este forno também gera gases que são filtrados para retirar a poeira, um resíduo siderúrgico denominado “*Pó de Despoeiramento do Forno Elétrico de Aciaria*”.

Há uma grande variação no tamanho dos fornos elétricos, cuja produção em toneladas de aço por corrida se estende desde $\frac{1}{2}$ até 100 toneladas (COLPAERT, 1974). Dados fornecidos pela Belgo - Arcelor Brasil informam que uma corrida de 100 toneladas de matéria-prima (correspondente a dois “cestões” de 50 t), representam

cerca de 86 toneladas de aço pronto (duração de aproximadamente 40 minutos de processamento). Isto significa uma produção de 2000 t/dia e 57000 t/mês.

Após a passagem pelo forno principal, o aço líquido é vertido em um balde de vazamento ou panela e levado a fornos menores para refino e ajuste de sua composição final. Nesses fornos, conhecidos como fornos panela, o aço permanece por cerca de quarenta minutos a uma temperatura da ordem de 1600 °C. Nesta etapa, o aço líquido pode receber ferros-ligas, de maneira que o produto final se enquadre dentro dos limites requeridos de composição.

Cessada a etapa de refino, o aço é submetido ao processo de lingotamento contínuo. Através de uma única abertura no fundo da panela, o aço líquido é escoado para um distribuidor. Abaixo de cada furo do distribuidor existe um molde de seção quadrada que recebe o aço líquido e dá forma ao material.

O processo de conformação mecânica: laminação a quente e trefilação dão a forma final ao aço transformado-o nos produtos: fio-máquina, vergalhões, barras, perfis e arames.

A etapa de laminação a quente, por que passam todos os aços destinados ao uso como armaduras para concreto armado, basicamente consiste de um reaquecimento das barras e submissão a um esforço de compressão lateral e diametral (quando os paralelepípedos se transformam em cilindros) e posterior resfriamento dos produtos finais. Neste resfriamento, o contato do metal quente que sai dos trens de laminação com o meio ambiente provoca uma oxidação superficial na barra, criando uma camada superficial de óxidos sobre o metal, um outro resíduo siderúrgico chamado "*Carepa de Laminação*". Esta carepa é tanto mais espessa e definida quanto mais brusco for o resfriamento.

Anteriormente à trefilação há a necessidade de se promover uma decapagem dos fios que vêm dos laminadores. Esta decapagem visa basicamente remover a carepa de laminação e é feita mediante banhos com ácido clorídrico seguidos de lavagem com água e, no final, banhos com cal para neutralização.

A trefilação é o processo industrial final da produção do aço. Consiste em submeter os rolos de fio-máquina a uma deformação a frio, através de um

procedimento de “estiramento” do aço. O resultado é uma deformação microestrutural, com alongamento dos grãos paralelamente ao esforço de tração (CASCUDO e HELENE, 2000).

2.2.5. Resíduos Siderúrgicos Sólidos

A produção anual de aço bruto no Mundo é de 780 milhões de toneladas. Tal volume de produção é responsável pela geração de aproximadamente 30 milhões de toneladas de resíduos recicláveis por ano. Dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia registram que no Brasil, onde a produção de aço anual, em 2005, foi de 31,6 milhões de toneladas, foram geradas cerca de 13,5 milhões de toneladas de resíduos com uma média de 435 kg/t de aço produzido.

Segundo TAKANO *et al*, 1999, os principais resíduos sólidos recicláveis numa usina siderúrgica integrada são os(as):

- Poeiras da sinterização,
- Pós de alto-forno,
- Lamas de alto-forno,
- Lamas de aciaria,
- Carepas de lingotamento contínuo,
- Carepas de escarfaagem,
- Lamas de laminação e
- Finos de coque.

Esses resíduos podem ser classificados em 3 grandes grupos:

- os ditos recicláveis contendo ferro,
- os finos de coque e
- as escórias.

A TABELA 2.1 a seguir fornece a análise química generalizada de alguns resíduos sólidos recicláveis contendo ferro segundo nomenclatura adotada pela COSIPA e definida abaixo:

TABELA 2.1– Análise química dos resíduos (%) em massa (TAKANO *et al*, 1999).

Resíduo	C	MnO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe(t)	Fe ^o / Fet	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	S	Fe ₂ O ₃	FeO
LOGFF	1,11	1,76	1,80	1,90	0,14	59,24	31,9	0,14	0,13	8,70	0,09	-	59,2
LOGFG	0,62	0,26	1,79	0,93	0,14	86,42	85,4	0,07	0,037	4,33	0,01	-	27,9
LAFFF	30,3	0,33	6,95	0,65	2,60	36,55	-	0,11	0,17	1,67	0,33	49,1	2,2
LAFFG	26,6	0,38	6,89	0,83	1,97	40,67	-	0,07	0,153	2,43	0,25	50,8	5,2
ETRAL	7,99	0,47	2,39	0,46	1,69	64,2	-	-	-	0,87	0,14	-	79,1
PCOL	22,6	0,36	6,97	1,08	2,05	35,29	-	-	-	3,07	0,37	-	3,5
CMLC	0,26	0,89	2,5	0,11	0,85	71,20	-	-	-	1,70	0,03	-	-
CMEA	0,1	0,82	4,9	0,11	1,21	75,8	-	0,03	-	2,93	0,01	-	-

Onde:

- LOGFF:** Lama de aciaria do sistema OG fração fina
LOGFG: Lama de aciaria do sistema OG fração grossa
LAFFF: Lama do alto-forno fração fina
LAFFG: Lama do alto-forno fração grossa
ETRAL: Lama das laminações (estação de tratamento e recirculação de águas das laminações)
PCOL: Finos do coletor do alto-forno
CMLC: Carepas geradas no lingotamento contínuo
CMEA: Carepas geradas na escarfaagem automática

Fica evidente o alto índice de óxidos metálicos contidos na maioria dos resíduos siderúrgicos e a recuperação desses valores metálicos passou a ser muito importante tanto do ponto de vista das restrições legais impostas pelas legislações relativas à proteção do meio-ambiente, como do ponto de vista econômico, por contribuírem para a compensação dos custos de instalação e operação de equipamentos antipoluição instalados nas usinas.

As TABELAS 2.2 a 2.5 a seguir, citadas por TAKANO *et al* (2005), contém os principais dados estimativos sobre a siderurgia mundial e brasileira, em particular sobre a geração e destino de resíduos siderúrgicos sólidos (recicláveis e escórias). Embora haja discordâncias em alguns dados e eles estejam desatualizados, os mesmos estão sendo citados para se ter uma referência das proporções globais das quantidades geradas.

TABELA 2.2 – Produção siderúrgica (milhões de toneladas/ano) e consumo (kg/ano) per capita em 1999 ⁽¹⁾

	Mundial	Países Desenvolvidos	Brasil
Produção de aço bruto (milhões t/ano)	780		25
Consumo per capita (kg/ano)		500-1000	100

TABELA 2.3 – Exportações e importações de produtos siderúrgicos brasileiros ⁽¹⁾

	Milhões de tonelada/ano	US\$ bilhões
Exportações	9,8	2,3
Importações		0,5
Saldo		1,8

(1) Estimado a partir de: Informativo Estatístico – Setor Metalúrgico – M.M.E.- Secretaria de Minas e Metalurgia – Jan 2000, no. 61

TABELA 2.4 – Geração de resíduos siderúrgicos. Dados estimativos

RESÍDUOS RECICLÁVEIS	Mundo		Brasil
	Kg/t gusa ou aço	Milhões de t/ano	Milhões de t/ano
	43 ⁽²⁾	30	1,2
Poeira de alto forno	1 a 2 ⁽³⁾ *	0,5 a 1,0	0,02 a 0,04
Lama de alto forno	< 1 ⁽³⁾ *	~ 0,2	~ 0,001
Poeira de sinterização	15 ⁽³⁾	7	0,3
Lama grossa do conversor	5 – 6 ⁽³⁾	2,5	0,1
Lama fina do conversor	17 ⁽³⁾	8	0,34
Carepas	10 – 20 ⁽³⁾	7	0,3
Poeira de aciaria elétrica	15 ⁽³⁾	4,6	0,007

* Pós e lamas p/prod. Gusa = 16,9 kg/t e para aciaria = 16kg/t

(1) Estimado a partir de: Informativo Estatístico – Setor Metalúrgico – M.M.E.- Secretaria de Minas e Metalurgia – Jan 2000, no. 61

(2) The Management Steel Industry By-Product and Wastes – 1987.

(3) P. Tardy, J. Mezei – Situation and Tasks of Waste Treatment in the Hungarian Steel Industry – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology – REWAS'99, TMS, 1999, vol. II, pp.1565-1574

TABELA 2.5 – Destinação dos principais resíduos siderúrgicos recicláveis ⁽³⁾

Resíduo	Destino	Obs	% Fe Contido	Alternativa de Reciclagem
Poeira de alto forno	100% sinterização	Diminui rendimento	41 e C = 26%	Em aciaria ou DRI como redutor
Lama de alto forno	50% sinterização f (teor de Zn)	Diminui rendimento	37 e C = 30%	Em aciaria ou DRI como redutor
Poeira de sinterização	100% sinterização	Diminui rendimento	-	Em aciaria ou DRI
Finos de coque	Sinterização	-	-	-

Lama grossa do conversor	15% reciclado 11% comercializado	Depende do teor de zinco	87 sendo 85% metálico	Em aciaria ou DRI ou recuperação de Zn
Lama fina do conversor	42% aterro		60 sendo 32% metal	Em aciaria ou DRI ou recuperação de Zn
Lama de laminação	-	-	65%	-
Carepas	83% reciclado	P/ óleo < 2%	74%	Em aciaria ou DRI
Poeira de aciaria elétrica	25% comercializado	Contém metais pesados	Fe = 30 a 50% Zn = 10 a 25%	Reciclagem em aciaria ou recuperação de Zn

(3) P. Tardy, J. Mezei – Situation and Tasks of Waste Treatment in the Hungarian Steel Industry – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology – REWAS'99, TMS, 1999, vol. II, pp.1565-1574

Embora a reciclagem da maior parte (80%) dos resíduos sólidos ricos em ferro, via sinterização, seja uma prática siderúrgica comum, devido principalmente às características granulométricas dos mesmos (uma alta porcentagem de particulados com granulometria inferior a 0,105 mm), tal prática não é a mais recomendada, por diminuir a permeabilidade do leito da carga e conseqüentemente a perda da produtividade da sinterização.

2.3. HISTÓRICO E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

Segundo FAJARDO (2005), a origem do termo zeólita remonta ao século XVIII. Foi constatado que determinados materiais quando calcinados a elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com a abundante libertação do vapor de água.

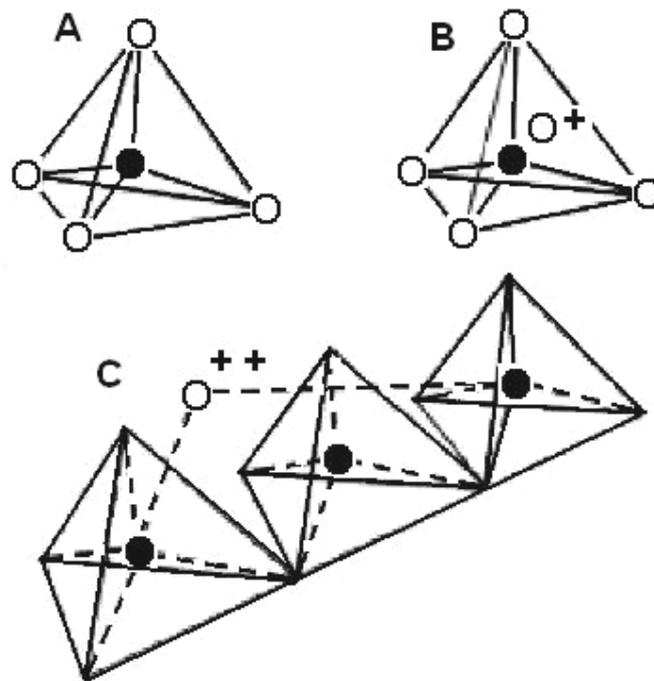
As zeólitas eram então considerados como simples curiosidades mineralógicas, e só na segunda metade do século XIX e princípios do século XX, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre as suas propriedades de permuta iônica e de adsorção.

A mais importante aplicação das zeólitas é na área da catálise heterogênea, tendo o primeiro sucesso industrial dos catalisadores zeolíticos ocorrido em 1962, no craqueamento catalítico. As zeólitas vieram substituir os catalisadores clássicos de sílica-alumina amorfa, sendo a incidência econômica dessa substituição particularmente importante nos processos de “cracking” dirigidos para a produção de gasolina.

Embora exista, uma grande variedade de zeólitas naturais e sintéticos, só um número bastante reduzido teve sucesso em catálise, especificamente a zeólita Y, a mordenite e, mais recentemente, as zeólitas da série ZSM. No “cracking” catalítico as zeólitas utilizadas são do tipo Y, adicionando-se cations de terras raras que conferem uma maior estabilidade e atividade. Aproximadamente 90% das unidades industriais de refinaria que utilizam zeólitas são do tipo FCC (fluid catalytic cracking).

Quimicamente, as zeólitas englobam aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, etc) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO₄, o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é: M_x/n. $[(AlO_2)_x (SiO_2)_y]$.m H₂O, onde M é o cátion de valência n, m é número de moléculas de água e x + y é o número de tetraedros por célula unitária (LUZ, 1995).

Segundo LUZ (1995), as FIGURAS 2.5 [A] e [B] ilustram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontra no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (FIGURAS 2.5 [B] e [C]).



- A** Tetraedro com átomo de silício no centro e átomos de oxigênio nos vértices.
- B** Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.
- C** Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros.

FIGURA 2.5 – Unidades estruturais básicas das zeólitas (LUZ, 1995).

A FIGURA 2.6 apresenta esquematicamente um grão do catalisador microgrãos, ampliado 1000 vezes ao microscópio, verifica-se que ele é constituído por microgrãos, existindo entre eles os macroporos. Ampliando 100 vezes um microgrão, verifica-se que ele é constituído por uma rede de pequenos e grandes canais que constituem respectivamente a microporosidade e a macroporosidade.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando

comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite o acesso das moléculas aos centros ativos, no entanto, esse acesso é limitado pelo diâmetro dos poros das zeólitas.

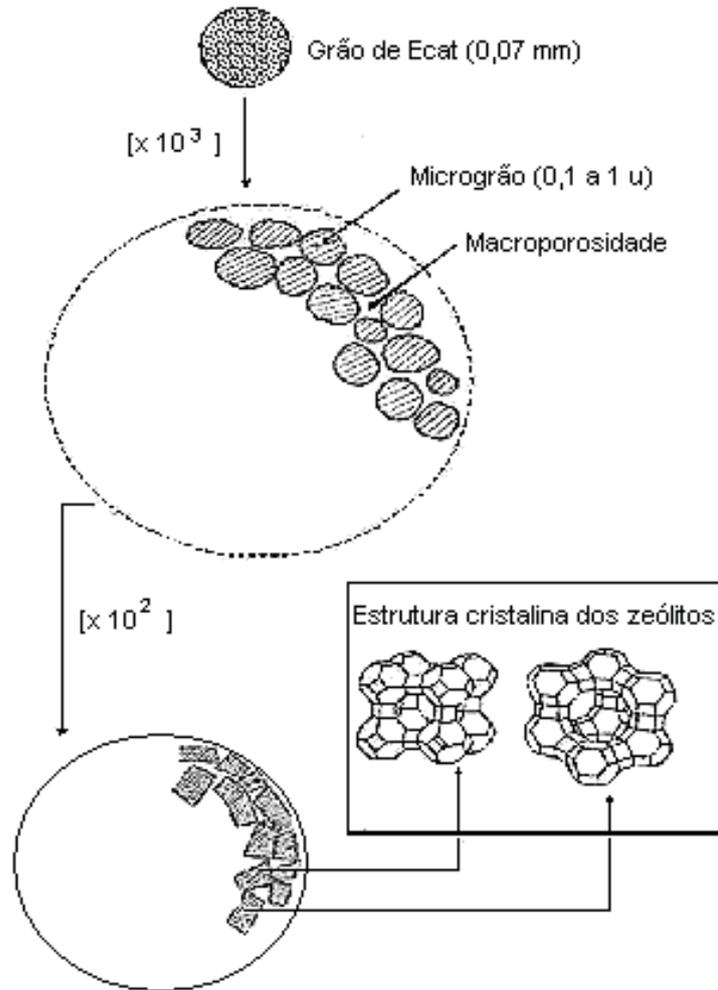
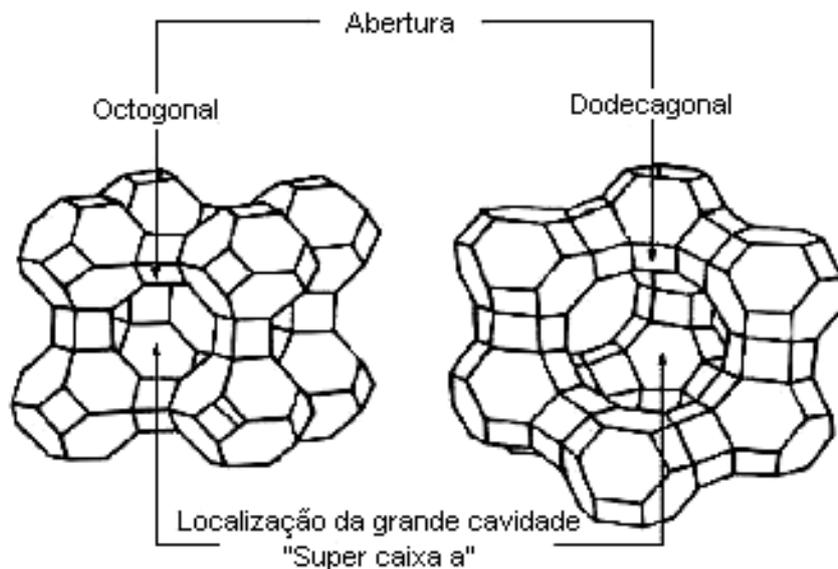


FIGURA 2.6 – Representação esquemática de um grão de catalisador.

A FIGURA 2.7 apresenta a estrutura da zeólita através da forma poliédrica.



Estruturas cristalinas básicas dos zeólitos, mostrando a chamada "super caixa a"

FIGURA 2.7 – Estrutura das zeólitas .

A zeólita do tipo A é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. As zeólitas X e Y, apesar dos nomes diferentes, apresentam a mesma estrutura cristalina, as diferenças residem na relação Si/Al intrareticular (LUZ, 1995).

As zeólitas possuem elevada área específica e estabilidade térmica, podendo as suas propriedades químicas serem modificadas pela troca iônica ou tratamentos térmicos.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; estabilidade da estrutura cristalina; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (FAJARDO, 2005).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 bilhões t/ano, sendo que grande parte se destina a manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos (LUZ, 1995). No Brasil a produção de zeólitas sintéticas é da ordem de 25 mil toneladas/ano, que se destina ao craqueamento catalítico de petróleo e é fabricada pela Fábrica Carioca de Catalisadores – FCC, que também se encarrega do seu reaproveitamento e destino final.

2.3.1. Craqueamento Catalítico do Petróleo

No refino do petróleo, diversos tipos de resíduo são gerados. Um deles é o catalisador utilizado na unidade de craqueamento (FCC) para quebrar moléculas de hidrocarbonetos em duas ou mais moléculas. Esse catalisador é uma zeólita sintética, formada basicamente por sílica e alumina, apresentando elevada superfície específica devido a sua porosidade.

Durante o processo de craqueamento do petróleo o gasóleo é injetado no “riser” (um reator cilíndrico vertical) sob a forma de gotículas, por um bico dispersor e entra em contato com o pó catalisador (zeólita). A alta temperatura da zeólita vaporiza o gasóleo e ativa a reação de catálise, formando o leito fluidizado. A produção de gasolina e outros produtos nobres – na forma de gases – ocorre seqüencialmente ao longo do “riser”. A reação gera também um subproduto indesejável, o coque, que recobre a zeólita e diminui o rendimento do processo. Na saída do reator, uma mistura de gases e catalisador recoberto de coque é direcionada para um outro aparelho, o ciclone (FAJARDO, 2005).

O catalisador retido nos ciclones é direcionado para o regenerador e entra em combustão à temperatura de 700 °C. Esse tratamento queima o coque e limpa a zeólita, que, reaquescida, será aproveitada em uma nova etapa de craqueamento.

2.4.2. Catalisador de Equilíbrio (E-cat) e Catalisador Precipitador Eletrostático (Ep-cat)

No decorrer do tempo, parte dos catalisadores com baixa atividade é removida da unidade de craqueamento e substituída por um novo catalisador para manter a atividade catalítica total. O catalisador removido é chamado de “*Catalisador de Equilíbrio*” (*E-cat*). Separadamente algumas quantidades de catalisadores são regenerados e coletados por um precipitador eletrostático, esse resíduo é chamado de “*Catalisador Precipitador Eletrostático*” (*Ep-cat*).

Após ser usado nas unidades de craqueamento, o catalisador se torna um resíduo poluente em potencial devido a três fatores básicos:

- Teor normalmente considerável de metais pesados;
- A presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos inevitáveis depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície no decorrer do seu uso (a principal causa da desativação das zeólitas);
- A elevada acido-basicidade desses materiais, muito superior ao dos solos.

Os métodos possíveis de tratamento e disposição desse produto e seus recipientes são: a colocação em aterro sanitário ou a incineração de acordo com as normas e regulamentos locais (FAJARDO, 2005).

2.4. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Atualmente a construção civil é responsável pelo consumo de 15 a 50 % do consumo dos recursos naturais extraídos. Como exemplo, países como o Reino Unido consomem, em materiais de construção civil, algo em torno de 6

toneladas/habitante/ano. O consumo de agregados naturais varia entre 1 e 8 toneladas/habitante/ano, sendo que no Brasil somente na produção de concreto e argamassas consome-se em torno de 220 milhões de toneladas/ano. Devido ao grande consumo, algumas matérias primas tradicionais utilizadas na construção civil estão com suas reservas mapeadas e sua escassez tem influenciado no preço final dos produtos, dificultando seu uso, principalmente em torno das grandes cidades, onde as reservas de areia já começaram a se tornar escassas (GEYER *et al*, 1997).

Em sua grande maioria os resíduos sólidos industriais não utilizados em forma de co-produtos são depositados em aterros sanitários, muitos deles nocivos, que ocupam espaços cada vez mais valorizados, especialmente aqueles próximos aos grandes centros urbanos significando risco de acidentes ambientais, mesmo que tomadas todas as medidas técnicas de segurança. A utilização de resíduos industriais como matéria prima para a produção de elementos para a construção civil reduz a quantidade de recursos naturais retirados do meio ambiente, além de ajudar no controle de poluição gerador de poeiras e CO₂, gás atuante no efeito estufa.

No Brasil, o Programa de Engenharia Civil da COPPE vem, desde sua criação em 1967, estudando a viabilidade de utilização de resíduos industriais e minerários na estabilização dos solos. Como a adoção de um resíduo implica na viabilidade técnica e econômica de utilização do mesmo, os critérios listados abaixo devem ser seguidos quando da escolha de resíduos industriais para a reciclagem:

- I. Uso potencial como agregado ou como aglutinante;
- II. Características e volumes disponíveis do resíduo em depósitos;
- III. Localização dos depósitos e/ou das instalações de produção em relação aos meios de transporte existentes e/ou planejados;
- IV. Condições de manejo dos resíduos;
- V. Custos envolvidos na cadeia produtiva.

2.5. SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO

Solidificação e estabilização – S/E são nomes genéricos aplicados a um amplo espectro de tecnologias que descrevem processos químicos ou físicos para reduzir o potencial de impactos ambientais advindos do depósito de resíduos radioativos, perigosos ou inertes.

CONNER (1990) define estabilização e solidificação como sendo:

Estabilização

São as técnicas que quimicamente reduzem o risco potencial de um resíduo pela conversão de seus contaminantes em um meio menos solúvel, móvel, ou tóxico, sendo que não necessariamente são mudadas a natureza física e as características de manuseio do resíduo.

Solidificação

São técnicas utilizadas para encapsular o resíduo, formando um material sólido, entre os contaminantes e os aditivos de solidificação. O produto de solidificação pode ser tido como um bloco monolítico, um material argiloso, um particulado granular, ou outra qualquer forma comumente considerada sólida. A solidificação quando aplicada a pequenas partículas (2 mm ou menos) é chamada de micro-encapsulação e quando aplicada a grandes blocos ou containers de resíduos de macro-encapsulação.

A solidificação pode ser feita por reações químicas entre o resíduo e os reagentes sólidos ou por meios mecânicos. A migração dos contaminantes é em geral restringida pela diminuição da superfície específica exposta à lixiviação e/ou recobrando os resíduos com materiais de baixa permeabilidade.

O processo combinado de S/E mistura física e quimicamente resíduos, solos e lamas com agentes de tratamento para imobilizar os constituintes perigosos destas substâncias. Não é uma tecnologia de caráter destrutivo, muito pelo contrário, ela elimina ou impede a mobilidade dos contaminantes. Processos biológicos, entretanto, não são considerados como agentes estabilizadores.

Existem vários processos de S/E e todos envolvem reações entre os resíduos e outros compostos introduzidos na massa para promover a precipitação dos íons metálicos, solúveis na forma de hidróxidos insolúveis. Estes compostos podem catalisar as reações de cura que solidificam a matriz e podem aumentar as ligações entre o resíduo e os reagentes (RELATÓRIO FINEP, 2000).

As propriedades físicas e químicas das matrizes variam de acordo com as características do resíduo, com os tipos de reagentes utilizados e com as condições de umidade e de cura. A maioria dos processos de S/E foi desenvolvida para tratar resíduos inorgânicos, principalmente aqueles contaminados por metais dissolvidos, pois compostos orgânicos normalmente interferem negativamente na cura da matriz solidificada.

Dentre as diversas técnicas de S/E, as mais estudadas para que resultem em material passível de utilização na manufatura de produtos para a construção civil são as baseadas em: cimento, materiais pozolânicos e sinterização cerâmica.

Foi a partir de 1990, com a necessidade de isolar resíduos com altas concentrações de sais, que estudos sobre a técnica baseada em reações químicas à base de fosfato se intensificaram (WAGH *et al*, 1999).

2.5.1. Técnica Baseada Cimento Portland

Muitos resíduos contaminados podem ser misturados diretamente no cimento Portland, permitindo a incorporação dos contaminantes na matriz solidificada. Este processo é particularmente eficiente para resíduos com altos teores de metais tóxicos, porque o pH da matriz de cimento favorece a formação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis, e muitos íons metálicos podem ser incorporados à estrutura cristalina da matriz de cimento. Entretanto, a presença de compostos inorgânicos e impurezas orgânicas, no resíduo ou na água utilizada na confecção da matriz, pode interferir negativamente nas reações de cura e nas características mecânicas da matriz de cimento, neste sentido, existem aditivos desenvolvidos especialmente para melhorar as características físicas e diminuir a lixiviabilidade de matrizes de cimento-resíduo (RELATÓRIO FINEP, 2000).

A técnica baseada em cimento apresenta algumas vantagens mas também desvantagens.

Vantagens:

- Tecnologia do manuseio e mistura de cimento são bem conhecidas, com utilização de equipamentos comuns;
- O processo ocorre à temperatura ambiente não necessitando de energia auxiliar;
- Desnecessidade de secagem do resíduo;
- Sistemas tolerantes a variações químicas dos diversos resíduos, necessitando de pré-tratamento somente se contiverem componentes que retardem as reações do cimento;
- As características de lixiviação do produto final podem ser melhoradas, se houver necessidade, através de revestimentos com selante ou adição à mistura de aditivos;
- Possibilidade de variação da quantidade de cimento usada para produzir produtos com alta capacidade de suporte, bons materiais de fundação com sub-base de baixa permeabilidade;
- Dependendo de suas características do ponto de vista da engenharia civil e ambiental, pode ser reaproveitado como material de construção.

Desvantagens:

- Necessidade de grandes quantidades de cimento;
- Produtos finais que não passaram no teste de lixiviação não poderão ser usados como materiais de construção;
- Resíduos contendo grande quantidade de impurezas afetam o endurecimento e a cura da mistura resíduo/cimento necessitando de um pré-tratamento ou da utilização de cimentos especiais de custo mais elevados ou aditivos.

2.5.2. Técnicas baseadas em materiais pozolânicos

Segundo BATTAGIN e SCANDIUZZI (1990), as pozolanas, embora por si só não possuam propriedades de aglomeração hidráulica, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, originando compostos insolúveis estáveis e com propriedades aglomerantes. São materiais silicosos ou sílico-aluminosos, sendo naturais os tufos, as cinzas vulcânicas e as terras ditotomáceas e as artificiais derivadas de certas rochas que submetidas a um tratamento térmico adquirem as propriedades pozolânicas.

Desse modo, pode-se definir atividade pozolânica como sendo a capacidade que as pozolanas têm de formar compostos estáveis de poder aglomerante na temperatura ambiente e quando misturadas com cal e água, reagindo com o hidróxido de cálcio formando compostos como silicatos e aluminatos de cálcio.

Entre os resíduos mais estudados encontram-se as escórias de alto forno; subprodutos de fabricação do gusa nas siderúrgicas que vêm sendo utilizadas como adição ao cimento Portland em caráter comercial desde a década de 80 e, particularmente no Brasil, desde o início da década de 50 (BATTAGIN, 1993).

Devido às suas propriedades hidráulicas latentes, as escórias, quando aditivadas pela cal resultante da hidratação do clínquer, geram compostos com propriedades semelhantes as geradas pelo cimento Portland.

Outros materiais como cinzas leves e pós industriais tem sido pesquisados manifestando propriedades pozolânicas. Introduziu-se, dessa forma, o conceito de “*atividade pozolânica*”, onde o cimento Portland comum combinado com material pozolâmico produz uma resistência relativamente alta da matriz resíduo-concreto.

As mesmas vantagens e desvantagens do cimento Portland podem ser aqui citadas, pois a técnica não deixa de ser uma incorporação de materiais com características pozolânicas em compostos a base de cimento Portland.

2.5.3. Técnicas baseadas em reações químicas a base de fosfatos

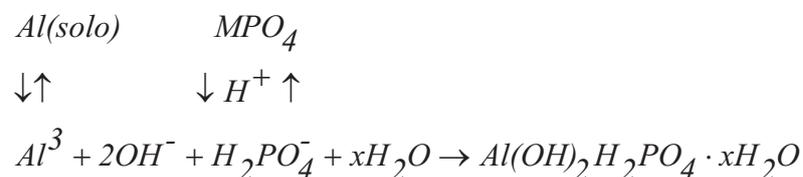
Segundo GUIDA (1971), há muito se sabe que somente 10 a 30% do fósforo usado na adubação química como fertilizante é aproveitado pelas plantas. Os restantes 70 a 90% sofrem ação de precipitação química e de sorção físico-química. Desde 1850 foi reconhecido na Europa que o fósforo tornado insolúvel é fixado pelo solo, mas foi por volta de 1930 que os fenômenos químicos começaram a ser estudados.

As argilas fixam o fósforo lentamente e por longos períodos de tempo, sendo que os solos alcalinos e calcáreos fixam o fósforo pela formação de fosfatos de cálcio, fixação, ainda, pouco conhecida, mas tendo o ferro e o alumínio atuantes como elementos no processo de fixação.

A responsabilidade pela fixação do fósforo por um solo ácido está dividida entre os compostos de ferro, alumínio e os minerais argilosos existentes no solo (MEDINA e GUIDA, 1995).

O tratamento de solos finos, argilosos, pelo ácido fosfórico, tem como resultado a formação de compostos de fósforo e ferro ou alumínio, que são duros, insolúveis e cristalinos. O Fe_2O_3 livre propicia a formação destes compostos, que fazem com que a capacidade de suporte do solo, assim tratado, seja grandemente aumentada.

Esses pesquisadores, reportando-se a outros autores, citam que a reação do ácido fosfórico com o solo pode ser representada como se segue:



onde Al (solo) é o alumínio originário do solo, que pode ser gibsita – $Al(OH)_3$ ou a caolinita e MPO_4 é o fosfato adicionado ao solo.

Segundo eles, a equação prediz que a reação se dá até que a concentração de $[Al]^{3+}$ mais $[H_2PO_4^-]$, em equilíbrio com as respectivas fontes sejam iguais a

concentração em equilíbrio com o alumínio fosfato cimentado. Esse produto – $\text{Al}(\text{OH})_2 \text{H}_2 \text{PO}_4$ é duro e altamente insolúvel. Uma reação similar se dá entre o Fe (solo), principalmente a hematita ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$) e o fosfato. O produto é $\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{H}_2 \text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2 \text{O}$ que também é duro e altamente insolúvel.

Quando o ácido fosfórico é usado no lugar do fosfato, como representado acima, o íon de hidrogênio ajuda a dissociar a estrutura do mineral e mais reagentes são mobilizados.

Em regra, os solos tropicais residuais contêm SiO_2 e Al_2O_3 como principais elementos, porém alguns deles, como o Latossolo Roxo, o Fe_2O_3 livre (goetita e hematita) predomina. Atualmente, o processo de ferralitização (laterização) de solos envolve 65% dos solos expostos no Brasil e dependendo da intensidade do processo tanto a gibsitita e hidratos férricos quanto a caolinita e hidratos férricos são os produtos finais das alterações superficiais (MEDINA e GUIDA, 1995).

Em 1955, KITTRICK e JACKSON estudaram os mecanismos de reação de quatro solos e quatro minerais (gibsitita, caolinita, hematita e grenalita) com fosfato. Foram realizados ensaios laboratoriais da reação de pequenas partículas de ferro e lâminas de alumínio com fosfato e com uma amostra representativa de latossolo, proveniente de Porto Rico, com alto teor de caolinita, 19,2% de óxido de ferro disponível e pH de 6,2, que revelou que o solo em contato com o fosfato (solução aquosa de KH_2PO_4) sofreu forte reação nos primeiros 3 minutos mas, que após um mês, a reação sofrida foi muito pequena. A microscopia eletrônica desse material revelou que novos cristais hexagonais e retangulares foram formados de 0,1 μm a 0,5 μm em arranjos coloidais, quando o fosfato reagiu com o óxido de ferro livre. Também foram observados cristais hexagonais de fosfato de alumínio de 0,02 μm a 0,08 μm . O experimento laboratorial da reação do fosfato com as lâminas de hidróxido pode ser considerado representativo do que ocorre com os solos de um modo geral.

Em 1960, MICHAELS e TAUSCH compararam o uso potencial de diferentes produtos químicos fosfatados. O uso do ácido fosfórico foi efetivo em solos moderadamente finos, mas argilas muito plásticas necessitaram da adição de um

estabilizante principal. Duas alternativas foram propostas: fosfato de cálcio (fosfato de rocha) com ácido sulfúrico e P_2O_5 . O primeiro tem uso potencial de baixo custo substituindo o ácido fosfórico na estabilização de argilas “magras” sendo competitivo com a cal e o cimento. O segundo é um sólido granular não higroscópico que dissolve lentamente na água para formar ácido polifosfórico e pode ser usado como aditivo ao ácido fosfórico.

Em 1962, dez tipos de solos foram estudados por LYONS e MC EVANS. Dois deles não obtiveram resultados satisfatórios. O primeiro deles era alcalino e o segundo siltoso. A explicação deu-se em função de que quando um solo é alcalino, necessita de grande quantidade de ácido para que se consiga uma estabilização pouco significativa, pois o ácido é neutralizado antes de atacar a argila e quando o solo é siltoso o ácido fosfórico ataca muito pouco a sílica. A pesquisa demonstrou bons resultados de reação ocorrida entre o ácido fosfórico e os minerais: alumínio e ferro, componentes do solo.

WINTERKORN (1962) em comentário introdutório no Highway Research Board Symposium relatou que as pesquisas realizadas até 1961 em estabilização de solos com compostos fosfóricos e aditivos apresentaram bons resultados de reação entre o ácido fosfórico e os minerais de alumínio e ferro contidos no solo e podiam ser resumidamente concluídas:

1. A maioria dos solos que contém uma quantidade apreciável de argilas minerais responde bem ao tratamento com ácido fosfórico
2. O ácido fosfórico reage com os óxidos de ferro e alumínio livres, produzindo calor e rápida formação de produtos reativos insolúveis.
3. Inibidores corrosivos devem ser usados para proteger os equipamentos construídos em aço mole. A adição de inibidores em valores em torno de 1% da quantidade de ácido fosfórico produz efeitos insignificantes na resistência e densidade do solo estabilizado.
4. Alguns testes revelaram que o ácido sulfúrico usado em conjunto com outros fosfatos rochosos ou com o ácido fosfórico melhorara os resultados

dos tratamentos. Entretanto o excesso de ácido sulfúrico diminuiu a força do poder de cimentação fosfórica.

5. A concentração efetiva de ácido fosfórico foi de 1 – 5% por peso. A adição de 2% foi considerada como suficiente para dar baixos níveis de resistência, entretanto, provavelmente, níveis mais elevados são requeridos para bases e sub-bases de pavimentos.
6. Para estabilizar argilas muito plásticas, o uso de pequenas quantidades de outros aditivos pode ser benéfico.

Em 1971, GUIDA estudou a estabilização de um solo laterítico fino pelo ácido fosfórico para uso como camada de pavimento.

Solo arenoso fino laterítico é a camada de base ou sub-base composta por solo arenoso, em que predomina a fração areia fina, e que foi submetido, durante sua formação, aos processos geológicos designados genericamente por laterização.

São características típicas dos solos arenosos finos lateríticos:

- a) A presença considerável de óxidos hidratados de ferro e/ou alumínio.
- b) A presença da caulinita, na condição de argilo-mineral praticamente exclusivo.
- c) Macroestrutura e microestrutura, da parte fina, porosas.
- d) Coloração vermelha, amarela, marrom e alaranjada.

O solo em questão foi uma “terra roxa legítima”, oriunda da cidade de Campinas, Estado de São Paulo. Solo laterítico, proveniente da alteração de diabásio, contendo 20% de Fe_2O_3 livre, que é inicialmente inadequado para uso como camada de pavimento e se mostrou apto a utilização após as investigações de tratamento com ácido fosfórico.

GUIDA relata que diversos autores concordam que é pouco provável que a formação de fosfatos de ferro e de alumínio (FePO_4 e AlPO_4), seja responsável por uma grande parte da fixação do fósforo, sendo que os compostos que se

formam são $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ na gama dos solos ácidos e que o mecanismo de fixação do fósforo pela montmorilonita, illita, caolinita, gibsita e goetita, é idêntico e está dividido em duas partes distintas: a primeira, rápida, devida à reação do fosfato com o ferro e o alumínio disponíveis de imediato, e a segunda, lenta, devida à reação com o alumínio e ferro liberados pela decomposição do próprio mineral argiloso.

Em 1972, INGLES e METCALF mencionaram as desvantagens do uso do ácido fosfórico como estabilizante, pois seu custo é maior do que o do cimento e da cal, além disso a aplicação de ácido fosfórico se dá somente em solos ácidos, existe uma dificuldade de manuseio devido ao aumento da viscosidade, onde o solo tratado tende a ser muito pegajoso inicialmente. Mas duas vantagens foram mencionadas: a argila mineral clorite inerte reage bem com ácido fosfórico e a dispersão inicial dos íons de fosfatos nas argilas favorece a densificação. Outra boa característica mencionada foi a não toxidez do produto.

Em 1995, MEDINA e GUIDA publicaram trabalho no qual fizeram um estudo de estabilização de solos lateríticos com ácido fosfórico. Quatro tipos diferentes de solo foram estabilizados com solução aquosa de ácido fosfórico em porcentagens variáveis de até 5% do peso. Os resultados dos testes confirmaram o potencial de estabilização de solos tropicais que tenham teores de ferro livre e óxido de alumínio com ácido fosfórico.

Misturas de solo com 5% de ácido compactadas em corpos de prova cilíndricos (50 mm de diâmetro por 50 mm de altura) resultaram em resistências a compressão de 3,5 - 3,8 MPa, depois de 28 dias de cura e um dia de imersão em água antes do ensaio. Com 2% de ácido as forças variaram de 2,5 a 3,0 MPa para as mesmas condições. Em energias de compactação mais baixas as forças variaram de 0,9 a 3,0 MPa.

Esses pesquisadores concluíram que como valores de 2,0 MPa, para materiais estabilizados, são considerados adequados para bases de rodovias no Brasil, dependendo da intensidade de compactação do solo tratado com ácido fosfórico e do grau de concentração do ácido na água de moldagem, a resistência obtida por

esses materiais pode ser adequada para a utilização em bases e sub-bases de rodovias.

Essa possível utilização deverá levar em conta o custo do ácido fosfórico, dos inibidores químicos corrosivos e a utilização de aços especiais para partes críticas dos equipamentos utilizados. Mesmo a custos de US\$ 1,70 o kg, podem existir situações especiais onde o ácido fosfórico seja vantajoso.

Em 2000, RAO *et al* pesquisaram a estabilização de resíduos carregados em metal pelo método de compactação e estabilização baseada em fosfato e magnésio.

Com o objetivo de reduzir o volume e estabilizar resíduos provenientes de usinas nucleares eles fizeram uma série de testes em laboratório e em escala real.

Sua investigação foi conduzida utilizando solos ferrosos e cinzas volantes que contivessem metais pesados tais como: Cd, Cr, Pb, Ni e Hg. Estas fontes de resíduos foram estabilizadas e solidificadas utilizando um aglutinante químico à base de fosfato e magnésio, sendo depois compactadas por prensa estática e dinâmica para redução de volume.

As propriedades físicas finais da forma dos resíduos foram determinadas pela medição da redução de volume, densidade, porosidade e resistência à compressão.

A lixiviação dos metais pesados da forma final dos resíduos foi determinada por um teste da característica de toxidez e procedimento de lixiviação e um teste de imersão de 90 dias.

A composição estrutural e a natureza da forma final dos resíduos foram determinadas respectivamente por difração de raios-X e microscopia eletrônica.

Os metais lixiviáveis foram determinados por absorção espectroscópica atômica.

Métodos experimentais foram desenvolvidos e conduzidos para poder obter uma tecnologia de solidificação e compactação viável. Amostras em laboratório foram feitas para determinar a composição do estabilizante e a energia ótima de compactação para os resíduos.

A estabilização foi obtida através de uma reação exotérmica base-ácido entre uma solução super saturada de óxido de magnésio calcinado (MgO) a um pH de 10,4 e uma solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) a um pH igual a 0. Para reagir foi necessária uma proporção estequiométrica de 40,3 g de MgO com 98 g de H₃PO₄ e 36 g de água.

Amostras em forma de tijolos foram preparadas usando prensagem estática e dinâmica. Os tijolos produzidos em ambas as prensas foram submetidos a vários testes para determinar se o método de compactação ditava a produção de uma boa forma final de resíduo. Testes foram conduzidos para avaliar as propriedades físicas, a resistência à compressão e a resistência à lixiviação a curto e a longo prazo.

Baseado nos resultados desta pesquisa as seguintes conclusões foram obtidas:

1. Mais de 80% dos resíduos disponíveis podem ser tratados através de processos de estabilização e solidificação via aglutinantes químicos a base de fosfato cerâmico e compactação.
2. Pode ser obtida uma redução acima de 40% no volume final do resíduo usando métodos de compactação dinâmicos ou estáticos.
3. Comparando os resultados dos testes mecânicos e dos ensaios de lixiviação, nenhuma diferença significativa pode ser observada entre as formas geradas pelos métodos de compactação dinâmico ou estático.
4. Resistência à compressão entre 105 e 140 kg/cm² foram obtidas, sendo que as formas de resíduos com solos resultaram em um aumento de 25% quando comparadas com as formas baseadas em cinzas volantes. Isso se deve ao fato de que o carvão contido nas cinzas de incineradores torna-se inerte frente ao estabilizante fosfórico.
5. A vantagem da compactação estática se baseia na rápida produção e em formas mais densas. Assim sendo, maiores volumes de resíduos podem ser tratados em cada lote.

6. Em larga escala 15% em peso de estabilizante foi insuficiente para estabilização efetiva dos contaminantes residuais, sendo ótima a carga de 20%.
7. Todos os metais em forma de resíduos passaram nos limites de toxidez, contaminação e procedimento de lixiviação, provando que o processo de compactação e estabilização química a base de fosfato e magnésio é ideal para a estabilização de uma vasta gama de metais pesados.
8. Os testes de lixiviação de longo prazo demonstraram que todos os metais exceto o Hg (mercúrio) encontraram-se abaixo dos limites da norma quando submersos em água por um período de três meses.
9. Finalmente que o processo de compactação através da estabilização química a base de fosfato e magnésio pode ser um método simples, barato e efetivo para redução do volume dos resíduos.

A partir desse estudo as pesquisas com resíduos industriais e minerários começaram a se intensificar e o solo deixou de ser o componente principal dentro do sistema de S/E a base de fosfatos. Hoje, apesar do custo do ácido fosfórico, US\$ 1,60/Kg – solução a 85%, ser tido como um dos principais fatores limitantes, seguido do seu manuseio de utilização, verifica-se que a maioria dos resíduos com altos teores livres de manganês, ferro e alumínio são os mais propícios a serem estabilizados com ele.

2.6. CERÂMICAS AGLUTINADAS QUIMICAMENTE À BASE DE FOSFATO - CAQF

Segundo WAGH e JEONG (2003¹), Cerâmicas Aglutinadas Quimicamente à base de Fosfato (CAQF) são formadas pela reação de uma porção de cátions metálicos, tais como os óxidos metálicos com uma porção de ânions de fosfato, tais como o ácido fosfórico ou um fosfato ácido.

Cinquenta anos atrás, KINGERY (1950) reagiu vários óxidos inorgânicos com soluções de ácido fosfórico e relatou o tempo de solidificação e o aumento da temperatura resultantes da reação dessas pastas. Seu trabalho mostrou que os

produtos da reação de solidificação são hidrofosfatos. Desde então, esse conhecimento sobre reação ácido-base vem sendo usado para sintetizar um número restrito de CAQF.

Cimentos dentários baseados em fosfato de zinco, magnésio e alumínio estão entre os produtos que foram desenvolvidos. FINCH E SHARP (1989) e ANDO *et al* (1974) desenvolveram uma cerâmica ($\text{Mg HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) reagindo MgO com uma solução de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e WAGH *et al* (1999) desenvolveram uma cerâmica a base de fosfato de magnésio ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para estabilizar resíduos radioativos pela reação do MgO com uma solução de KH_2PO_4 . Sínteses de cerâmicas a base de fosfato de alumínio foram relatadas primeiramente por KINGERY (1950), depois por SINGH *et al* (1994), SILSBEE E ROY (1998) e mais recentemente por GROVER *et al* (1999). Um estudo limitado também foi conduzido na síntese de cerâmicas fosfáticas com wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4) por pesquisadores na Rússia, GOLYNKO *et al* (1968), TURKINA (1990) e por WAGH *et al* (1997) reagindo-as com H_3PO_4 .

Com exceção do trabalho de KINGERY (1950), os trabalhos citados são orientados a produtos e as investigações para entender os princípios básicos atrás da formação dessas cerâmicas ainda são limitadas. KINGERY obteve várias conclusões gerais sobre como os cátions formam cerâmicas rígidas. Ele concluiu que cátions anfóteros ou de bases fracas com pequeno raio iônico são os melhores candidatos para a formação de cerâmicas solidificadas a frio. A formação dessas CAQFs, entretanto, é controlada pela dissolução cinética dos pós óxidos na solução ácida de fosfatos, porque a reação fosfática depende de quanto um óxido pode ser dissolvido na solução ácida e ser capaz de prover cátions para a formação do fosfato. Desse modo, a conclusão desse pesquisador é apenas uma proveitosa manifestação da característica da dissolução individual de cada óxido.

GOLYNKO e SUDAKAS (1965) investigaram 24 materiais pulverulentos capazes de endurecer via fosfato e que influencia a composição dos pós exercia no grau de endurecimento ou solidificação. Vários óxidos, alguns hidróxidos e solução de

ácido fosfórico a 75% foram selecionados para o estudo. Os óxidos estudados foram divididos em três grupos:

1. óxidos com cátions possuindo 8 eletrons completos na órbita,
2. óxidos com a órbita incompleta
3. óxidos com 18 cátions possuindo 18 eletrons na órbita

Do total das 24 composições analisadas 11 pertenciam ao primeiro grupo, 8 ao segundo e 5 ao terceiro. As características das propriedades aglutinantes encontradas estão apresentadas na TABELA 2.6 a seguir:

TABELA 2.6 – Características das propriedades de endurecimento, (GOLYNKO e SUDAKAS, 1965).

Óxido	Potencial iônico	Condições nas quais o endurecimento se manifesta	Duração do endurecimento	Resistência à compressão (kg/cm ²)
Primeiro Grupo				
SiO ₂	10,1	Com aquecimento	Endurecimento lento durante o aquecimento	300
TiO ₂	6,25			600
Al ₂ O ₃	5,26			320
ZrO ₂	4,88			225
Y ₂ O ₃	3,1	À temperatura ambiente	15 min	80
Nd ₂ O ₃	3,03	À temperatura ambiente após pré-calcinação do óxido	9 min	100
La ₂ O ₃	2,88		5 min	45
MgO	2,7		3 min	540
CaO	1,92	A reação acontece em condições de temperaturas muito baixas, como resultado a formação de estruturas de endurecimento é impossível		
SrO	1,67			
BaO	1,45			

Segundo Grupo				
MnO ₂	7,7	Com aquecimento	-	80
Cr ₂ O ₃	4,69		-	330
Co ₂ O ₃	4,69		-	130
Fe ₂ O ₃	4,48	À temperatura ambiente	48 h	50
Mn ₂ O ₃	4,29		2,5 h	30
NiO	2,7		3 min	250
FeO	2,5		2 min	500
MnO	2,2	A reação acontece em condições de temperaturas muito baixas, como resultado a formação de estruturas de endurecimento é impossível		
Terceiro Grupo				
SnO ₂	6,0	Com aquecimento	-	260
PbO ₂	5,25		-	360
CuO	2,5	À temperatura ambiente	30 min	630
ZnO	2,4	À temperatura ambiente após pré-calcinação do óxido	3 min	330
CdO	2,02		2 min	90

Como mostrado pelos dados da tabela acima, a habilidade dos óxidos em manifestar propriedades aglutinantes nos três grupos descritos é uma função regular do potencial iônico dos cátions dos óxidos. A diminuição do potencial iônico acarreta uma aceleração da interação do óxido com o ácido fosfórico e, ao contrário, com o aumento do raio iônico, existe uma desaceleração seja do processo de interação do óxido com o ácido fosfórico, seja do processo de endurecimento e solidificação.

Tal dependência é facilmente notada devido ao fato que o valor do potencial iônico, do modo como os resultados foram sistematizados, caracteriza a

basicidade (“caráter metálico”) dos cátions. Naturalmente, a basicidade dos cátions toma um papel decisivo na reação ácido+base, principalmente com respeito à intensidade e grau da interação química.

O avanço da síntese química das cerâmicas fosfáticas para vários outros óxidos que não necessitem do critério do anfótero ou de base fraca dos cátions com pequeno raio iônico poderá levar à formação de vários novos tipos de cerâmicas que poderão ser úteis num amplo campo de aplicação. Cerâmicas sintetizadas a base de fosfatos poderão:

- ser moldadas em intrincadas formas antes de serem sinterizadas,
- servir de material para estabilizar resíduos perigosos e radioativos,
- se tornar produtos estruturais para a engenharia e para a bioengenharia.

Na administração das aplicações de resíduos, a dissolução será capaz de predizer as condições nas quais os contaminantes serão dissolvidos na reação da pasta fluída, formando fosfatos insolúveis e conseqüentemente quimicamente imobilizados. Como na maioria das aplicações de materiais estruturais para a engenharia o ajuste do tempo de solidificação é muito importante ele deverá ser alcançado pelo aumento ou diminuição do grau de dissolução dos cátions na pasta fluída.

2.6.1. Processo da cinética de formação das CAQFs

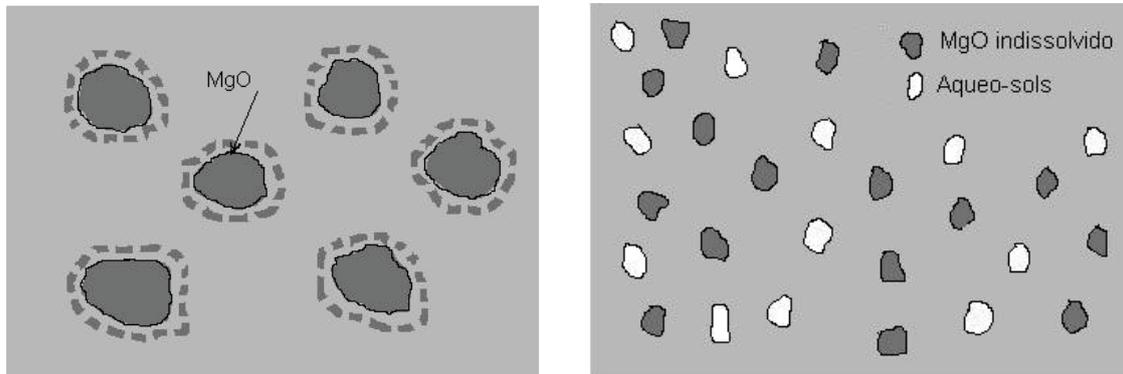
CAQFs são formados pela lenta mistura dos óxidos metálicos numa solução ácida de fosfatos tal como o H_3PO_4 , $(NH_4)_2 HPO_4$, $(NH_4)H_2 PO_4$, $Al(H_2PO_4)_3$, ou KH_2PO_4 . A dissolução do ácido leva à formação de íons de fosfato e prótons na solução e torna a solução ácida. Quando óxidos de metal são misturados numa solução rica em íons, eles sofrem uma série de transformações. A cinética dessas transformações é muito semelhante ao processo convencional do processo de formação do sol-gel na fabricação de cerâmicas de monossilicatos, cuja maior diferença está na reação ácido-base usada na formação da CAQF, que leva a

mistura formar a cerâmica, enquanto que no processo sol-gel o solo precisa ser sinterizado no final para formar a cerâmica (WAGH e JEONG, 2003¹),

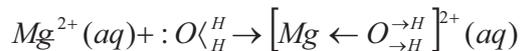
Segundo esses pesquisadores os passos para a formação das CAQFs são os abaixo relacionados:

1. Dissolução dos óxidos e a formação de sols por hidrólise

Quando óxidos de metal são misturados numa solução ácida, eles se dissolvem lentamente liberando seu próprio metal que contém cátions e oxigênios contendo ânions (FIGURA 2.8 [a]). Os cátions reagem com as moléculas de água e formam um aqueo-sol positivamente carregado por hidrólise (FIGURA 2.8 [b]). A dissolução e hidrólise são os passos controladores na formação das CAQFs.



[a] Dissolução dos óxidos



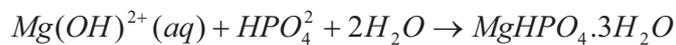
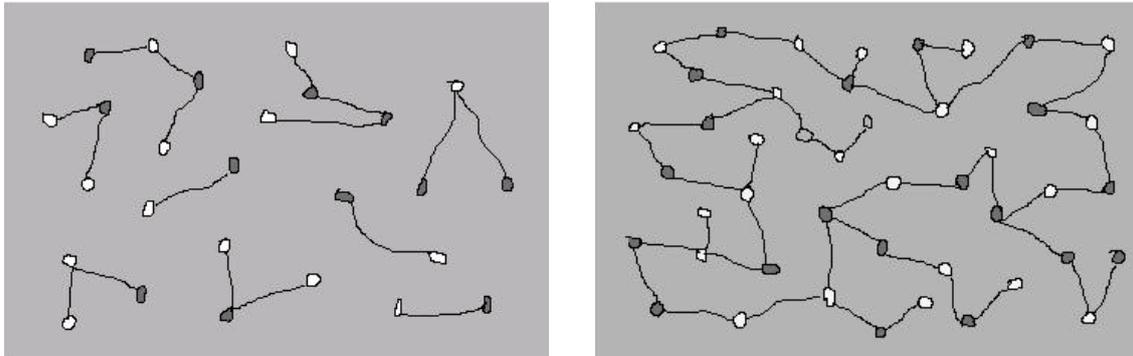
[b] Formação de aqueo-sols

FIGURA 2.8 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003¹).

2. A reação ácido-base e a formação do gel por condensação

Subseqüentemente os sols reagem com os ânions aquosos de fosfato para formar sais de hidrofosfato, enquanto os prótons e o oxigênio se ligam e formam água (FIGURA 2.9 [c]). A nova formação de sais de hidrofosfatos

forma uma cadeia de moléculas na solução aquosa que leva a formação de um gel (FIGURA 2.9 [d]).



[c] Reação ácido-base e condensação

[d] Percolação e formação do gel

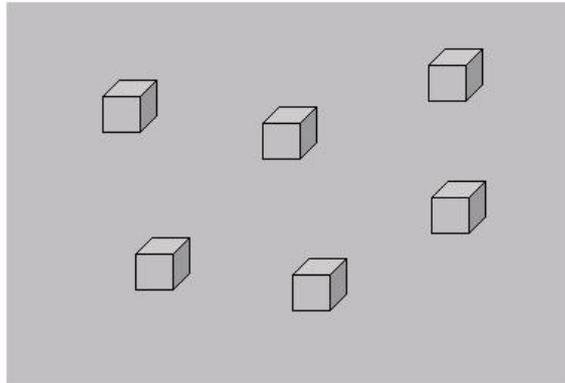
FIGURA 2.9 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003¹).

3. Saturação e cristalização do gel em cerâmica

Enquanto a reação acontece, o processo introduz mais e mais cátions reagentes no gel, e ele aumenta a viscosidade. Quando suficientemente viscoso, o gel cristaliza, envolta do núcleo não reagido de cada grão de óxido de metal, formando uma bem conectada matriz cristalina, que se transforma numa cerâmica monolítica (FIGURA 2.10).

A etapa de dissolução determina quais óxidos irão formar a cerâmica e quais não, enquanto a hidratação determina o pH no qual a cerâmica será formada.

A formação de uma cerâmica bem cristalizada ou de um precipitado mal cristalizado depende de quanto devagar ou rápida ocorrer a dissolução dos óxidos na solução ácida. Toda reação ácido-base é exotérmica e aquece a reação cimentícia mas, se o aquecimento aumentar a temperatura da pasta acima do seu ponto de ebulição a pasta ferverá e desagregará a formação da cerâmica.



Saturação e cristalização

FIGURA 2.10 – Representação da formação de CAQFs, WAGH e JEONG (2003¹).

Em compensação o grau de reação das espécies dissolvidas pode ser lento, e o aquecimento da pasta não será demais. Assim, os dois requerimentos básicos para a formação de uma CAQF bem cristalizada são os seguintes:

- A solubilidade dos óxidos na solução deve ser suficientemente alta para a formação de um gel saturado, mas ao mesmo tempo, suficientemente baixa para permitir lenta cristalização do gel.
- A produção de calor exotérmico, assim como o grau de dissolução dos óxidos devem ser suficientemente baixos para permitirem que o gel de fosfato se cristalice lentamente numa bem ordenada matriz cristalina sem interrupção para se transformar numa cerâmica monolítica.

Desse modo, os dois requerimentos acima estabelecem os limites da alta e da baixa solubilidade dos óxidos. Se a solubilidade dos óxidos é muito alta, se obtêm um precipitado, em compensação se é muito baixa os óxidos não reagem (WAGH e JEONG, 2003¹).

2.6.2. Dissolução e hidratação dos óxidos no ácido

Óxidos metálicos monovalentes, com exceção do Ag_2O e Cu_2O são solúveis em água, óxidos bivalentes geralmente são esparsamente solúveis, óxidos trivalentes são ainda menos solúveis e óxidos com valências superiores são em sua maioria insolúveis. Entretanto, óxidos monovalentes dissolvem rapidamente na solução fosfática e formam precipitados fosfáticos sem formar cerâmicas monolíticas. Óxidos bivalentes esparsamente solúveis são mais suscetíveis em formar uma cerâmica bem cristalizada. Óxidos tri e quadri-valentes não se dissolvem suficientemente, assim sendo fica difícil a formação de cerâmicas pela sua dissolução (WAGH e JEONG, 2003¹).

Essas observações implicam em que os óxidos devem exibir uma “certa” solubilidade baixa para a formação de cerâmicas. A solubilidade não deve ser nem muito alta, pois pode formar um precipitado, nem tão baixa pois pode não reagir suficientemente. A TABELA 2.7 indica os parâmetros relativos à formação de cerâmicas fosfáticas a partir dos óxidos mais comuns, com o calor gerado ΔH por mol de óxido, a constante de solubilidade do produto pK_{sp} dos óxidos correspondentes e o calor gerado por unidade de pH, com relação ao pH mínimo.

TABELA 2.7 – Parâmetros relatados na formação de cerâmicas fosfáticas com os óxidos mais comuns, (WAGH e JEONG, 2003¹).

Óxido	Reação	pK_{sp}	ΔH (kJ/mol)	(pH) _{min}	(dQ/d(pH)) _{min} ((kJ/mol)/pH)
MgO	$\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16,95	-160,7	8,48	321,4
CaO	$\text{CaO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22,91	-186,1	11,46	372,2
ZnO	$\text{ZnO} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{ZnHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10,96	-108,9	5,48	217,8
Al_3O_2	$\text{Al}_3\text{O}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{AlPO}_4 + (3/2)\text{H}_2\text{O}$	8,55	- 45,75	2,85	91,5
FeO	$\text{FeO} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,29	≈ -136,7	6,64	273,4
Fe_3O_2	$\text{Fe}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + (3/2)\text{H}_2\text{O}$	-0,72	≈ - 95,1	-0,24	285,3

Dos dados apresentados na TABELA 2.7, a seguinte conclusão foi tirada:

- Entre os óxidos bivalentes, CaO produz o calor máximo, seguido pelo MgO.

Isso explica porque não tem sido possível fazer cerâmicas de hidrofosfato de cálcio, porque o MgO precisa de pré-tratamento (calcinação) ou redução da reação para formar cerâmica e a formação de cerâmicas com ZnO e FeO pode ser comparativamente simples, desde que o ácido seja neutralizado para reagir no pH mínimo.

Quando os cátions são liberados na solução aquosa, reagem com as moléculas da água para formar aqueo-sols, mas para formar aqueo-sols é necessário que o pH da solução seja mais baixo que o ponto de carga zero (PCZ) do óxido.

Nos óxidos, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em pHs ácidos, há predomínio de sítios positivos, enquanto que em pHs básicos, predominam os sítios negativos. O pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos é denominado ponto de carga zero (PCZ), e resulta em uma superfície neutra.

Como a maioria dos óxidos bi e tri-valentes satisfazem essa condição em qualquer solução ácida fica fácil formar cerâmicas a partir deles, mas como o PCZ de óxidos quadrivalentes em geral é mais baixo, não são bons candidatos para formar CAQF em soluções moderadamente ácidas.

A FIGURA 2.11 indica a solubilidade aquosa característica dos óxidos em função do pH. Outros solventes podem formar complexos instáveis ou inertes com os cátions dos óxidos.

Para que a formação da cerâmica seja uniforme é necessário que esses aqueo-sols fiquem bem distribuídos na solução. Fosfatos condensados são excelentes dispersantes e conseqüentemente esses aqueo-sols ficam bem dispersos na solução fosfática e, adicionalmente, a constante mistura da pasta durante a formação da cerâmica também ajuda na dispersão desses sols.

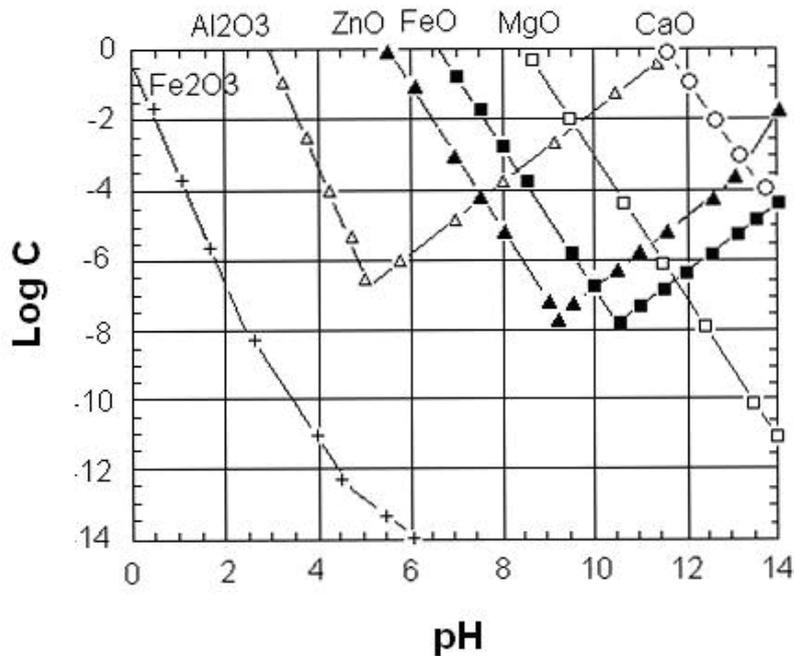


FIGURA 2.11 – Solubilidade aquosa característica dos óxidos bi e tri valentes em função do pH, WAGH e JEONG (2003¹).

2.6.3. A formação do gel e a condensação em CAQF

Segundo WAGH e JEONG (2003¹), como acontece no processo sol-gel; a dissolução dos óxidos numa solução ácida, e sua subsequente reação levam à formação do gel. Inicialmente, sols isolados são formados e permanecem num estado coloidal, mas quanto mais e mais cátions são liberados na solução sua condensação ocorre, na qual esses sols são conectados uns aos outros. A cadeia de sols é formada e eles percolam por toda a parte da solução para formar o gel.

No caso do processo de sol-gel, o objetivo é a produção de sols estáveis e seu gel, mas no caso das CAQFs, é exatamente o oposto que se busca. Efetivamente se procura por condições nas quais uma reação ácido-base é iniciada entre os sols e os anions de fosfato tais quais os HPO_4^{2-} , e a formação do sal de hidrofosfato correspondente. No caso dos óxidos bivalentes, tais como o MgO, a reação ácido-base ocorre à temperatura ambiente e, assim sendo, pode-se produzir a solidificação de cerâmicas a temperatura ambiente. No caso do Al_2O_3

(alumina) e do Fe_2O_3 (hematita), contudo, os sols são estáveis e conseqüentemente corretas condições termodinâmicas devem ser encontradas para iniciar a reação. Desse modo, sols instáveis formam a CAQF imediatamente, mas os estáveis não.

O gel é então convertido numa solução de fosfato saturada, na qual uma quantidade significativa de partículas de óxidos de metais permanece indissolúvel e é uniformemente distribuída. Como pode ser visto na FIGURA 2.12 sua presença na cerâmica final é sempre notificada pela difração de raios-X. Assim que a precipitação do fosfato ocorre, essas partículas de óxidos formam núcleos de cristalização e todo o gel condensa num sólido monolítico de CAQF. Desse modo, é importante que algumas partículas não reativas estejam disponíveis para formar uma cerâmica boa e estável. Em adição à fase cristalina, uma fase amorfa dessas cerâmicas é sempre notificável na difração de raios-X. Isso também pode ser visto na FIGURA 2.12, na qual, em adição aos picos que representam as fases cristalinas,

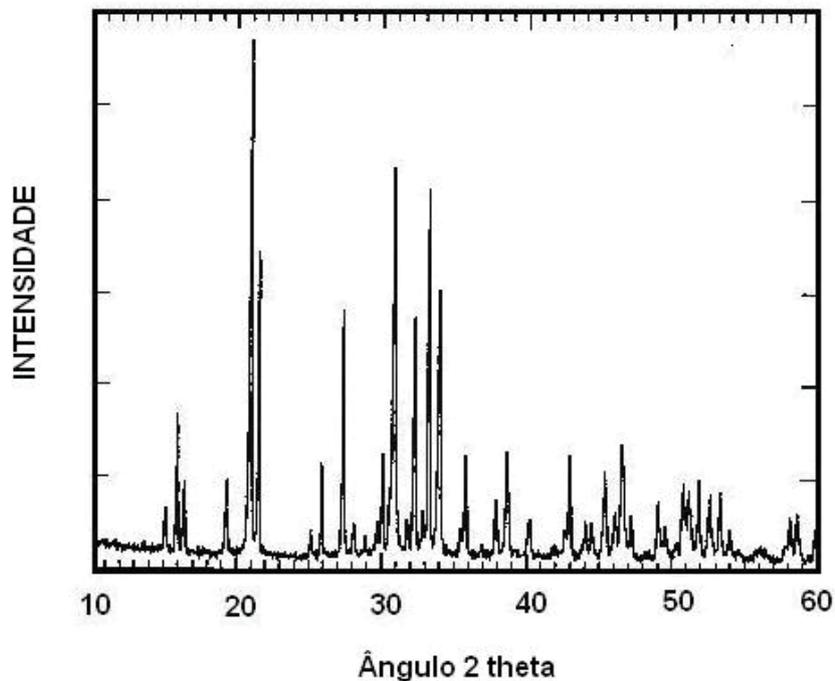


FIGURA 2.12 – Difração de raios-X padrão de cerâmicas de $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, WAGH e JEONG (2003¹).

também se nota amplo montículo em torno de 30° indicando a presença de uma fase amorfa. A formação dessa fase amorfa é dependente da existência de finas partículas que existem no pó inicial que se dissolvem completamente na solução ácida, e também de grau de dissolução dos óxidos na solução.

2.6.4. Efeito do grau de dissolução na formação da cerâmica

Como mencionado anteriormente, o grau de dissolução dos óxidos também tem um papel muito importante na formação da cerâmica.

Segundo WAGH e JEONG (2003¹), a mudança de pH depende do grau em que os pós óxidos são adicionados na solução durante a mistura, assim sendo, é um parâmetro externo a ser controlado durante a operação. O pH também depende da morfologia da superfície do pó. Quando ele é cristalino, ele dissolve mais lentamente do que quando é amorfo. Retardantes, como o ácido bórico, ácido cítrico e outros, têm sido usados para reduzir essa variação de pH. Eles formam compostos instáveis que encapsulam os grãos de óxidos dos pós e desse modo temporariamente encobrem os grãos ao ataque da solução ácida e retardam o grau de disponibilidade dos óxidos para a solução.

2.7. CERÂMICAS FOSFÁTICAS A BASE DE FERRO

A formação de CAQF a partir de Hematita – Fe_2O_3 pode provar ser tecnologicamente muito importante porque ela é um dos minerais mais abundantes na natureza. Pode ser encontrada nas minas de ferro, em outros minerais como a bauxita e também como componente de argilas minerais, sendo um dos maiores componentes dos solos lateríticos (solos vermelhos dos trópicos).

Os resíduos das minerações de ferro, com altos teores de Hematita são os mais volumosos ocupando a superfície da terra e poluindo o meio ambiente.

Por outro lado, o ferro que é o metal mais usado na indústria, quando enferruja produz a Hematita. Isto também ocorre em resíduos metalúrgicos chamados de limalhas e em resíduos das indústrias siderúrgicas que enferrujam nos depósitos.

Assim, a Hematita é abundante tanto como mineral quanto como resíduo, sendo um material bruto muito barato.

Segundo WAGH e JEONG (2003²), a formação de CAQF à temperatura ambiente é o método mais indicado para formar cerâmicas que incorporem altos volumes de resíduos benignos, agregando valor ao produto, mas também pode ser um meio eficaz de estabilizar resíduos perigosos e radioativos.

Esses pesquisadores chegaram a resultados onde, cerâmicas fosfáticas a base de óxido de ferro formadas pela redução do ferro (Hematita) com solução de ácido fosfórico resultaram em cerâmicas de cura rápida (endurecimento) à temperatura ambiente com resistência à compressão de 259 kg/cm² (3.700 psi) e densidade de 1,7 g/cm². Entretanto o mineral exato para formar o aglutinante é de difícil determinação porque em sua maioria é amorfo não sendo detectado em análise de difração de raio-X, esperando-se que seja um hidrofosfato de ferro.

Dentre os resíduos ricos em Hematita vários podem se beneficiar desse processo, incluindo o minério de ferro, a lama vermelha (resíduo cáustico da indústria de alumínio), as limalhas metalúrgicas e os resíduos siderúrgicos.

2.7.1. Óxidos de Ferro

O elemento Ferro pode ser encontrado sob a forma de três óxidos: FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Os óxidos de ferro apresentam formas cúbicas que se diferem muito pouco entre si, nas quais são observadas algumas diferenças nas disposições dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nos interstícios octaédricos ou tetraédricos. A tendência à não estequiometria exibida pelos óxidos de ferro se relaciona com sua fácil mudança estrutural (WWW.MAXWELL.LAMBDA.ELE.PUC-RIO.BR, 2006).

- **Ferro – Fe⁰**

Ferro é o elemento que está no estado metálico, sendo facilmente determinado por análise química. Até 912 °C o Ferro puro apresenta-se sob a forma alotrópica alfa (α), a partir de 912 °C até 1394 °C no estado alotrópico gama (γ) e a partir de

1394 °C até 1538 °C no estado alotrópico delta (δ). Essas formas alotrópicas se caracterizam por possuírem reticulados cristalinos diferentes: o Ferro- α , reticulado cúbico de corpo centrado, o Ferro- γ reticulado cúbico de face centrada e o Ferro- δ , novamente reticulado cúbico de corpo centrado (WWW.MAXWELL.LAMBDA.ELE.PUC-RIO.BR, 2006).

▪ **Wustita – FeO**

A Wustita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. Embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável, a Wustita é instável em temperaturas abaixo de 560 °C, quando ela se decompõe em Fe α + Magnetita ($4\text{FeO} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe-}\alpha$). A fórmula da Wustita é comumente descrita como FeO, indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a Wustita sempre se apresenta insuficiente em Ferro, logo o correto é se referir a Wustita pela fórmula Fe $_x$ O, onde x está em torno de 0,95. Na auto-redução, a Wustita é obtida através da redução da Magnetita, ou pela reoxidação do Ferro Metálico (Fe⁰) (WWW.MAXWELL.LAMBDA.ELE.PUC-RIO.BR, 2006).

▪ **Hematita – Fe₂O₃**

A Hematita é um dos mais importantes tipos de minério de ferro, particularmente o mais importante no Brasil, ocorrendo em muitos tipos de rochas e origens. Apresenta estrutura hexagonal compacta, normalmente é de cor acinzentada e tem peso específico aproximado de 5,25 t/m³. É o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química Fe₂O₃, correspondendo a 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura (sem ganga).

Outro modo de se obter dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe₂O₃): a Maguemita, γ - Fe₂O₃, e a Hematita, α - Fe₂O₃ é através oxidação da Magnetita. Para distinguir a Maguemita da Hematita (α - Fe₂O₃), a primeira passou a ser chamada de γ - Fe₂O₃.

A Maguemita possui estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada), apresenta grande similaridade com a Magnetita, sendo inclusive ferromagnética e, portanto capaz de ser separada através de concentração magnética. Nas análises microscópicas, alguns fatores são observados para diferenciar-se a Maguemita da Hematita. A Maguemita é essencialmente circular por ser formada pela oxidação do Ferro metálico solidificado.

Esta diferenciação se faz muito importante pois na redução da Hematita (α - Fe_2O_3) à Magnetita (Fe_3O_4) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico² da estrutura CFC, o que normalmente implica em geração de trincas e microtrincas. A superfície resultante desta reação é maior, logo a Magnetita resultante da redução da Hematita é mais reativa do que a Magnetita mineral, mas por outro lado, apresenta menor resistência mecânica (WWW.MAXWELL.LAMBDA.ELE.PUC-RIO.BR, 2006).

▪ Magnetita – Fe_3O_4

A Magnetita apresenta a composição química Fe_3O_4 , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Normalmente se apresenta da cor cinza escuro para o preto e tem peso específico da ordem de 5,16 t/m³. É fortemente magnética, propriedade extensamente explorada por métodos que tornam possível a separação parcial da ganga nas mineradoras. A Magnetita apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada de espinélio invertido.

As fases Hematita, Magnetita e Wustita, são identificadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz polarizada direcionada à amostra (WWW.MAXWELL.LAMBDA.ELE.PUC-RIO.BR, 2006).

2.7.2. Base teórica da formação da cerâmica

Como citado anteriormente, a maioria dos óxidos bivalentes é esparsamente solúvel, e as suas cerâmicas podem ser rapidamente formadas pelo uso de

² Nota: Anisotropia - Propriedade que se verifica quando as propriedades vetoriais de um corpo ou meio variam com a direção.

reações ácido-base. Por sua vez, óxidos metálicos trivalentes, tais como a Alumina (Al_2O_3) e a Hematita (Fe_2O_3) exibem uma baixa solubilidade mesmo em soluções ácidas e desse modo, não é possível fazer reagí-las diretamente com o ácido fosfórico para formarem cerâmicas.

Entretanto de acordo com o trabalho de YOLDAS (1975) e MATIJEVIC (1985) ambos o Al_2O_3 e Fe_2O_3 formam aqueo-sols em solução de ácido fosfórico sendo passíveis de formar cerâmicas.

TURKINA *et al* (1990), GOLYNKO-VOLFSON *et al* (1968) e WAGH *et al* (1997) reportaram sobre a formação de cerâmicas de ferro fosfato pela reação do FeO ou do Fe_3O_4 que contém ferro bivalente com solução de H_3PO_4 . A formação dessas cerâmicas torna-se possível porque os óxidos de ferro bivalentes são significativamente mais solúveis em solução de H_3PO_4 , desse modo, ele dissolve e reage com os íons de fosfato.

O fato do óxido de ferro formar cerâmica de fosfato reagindo o ácido fosfórico e o óxido trivalente não implica em que cerâmicas de Fe_2O_3 possam ser formadas pela sua redução parcial em estado bivalente e então reagir com a solução de H_3PO_4 . A fase reduzida irá liberar cátions na solução, que reagem com os íons de fosfato para produzir hidrofosfatos de ferro e formar a cerâmica. Esse processo produzirá uma cerâmica de óxido de ferro de rápido endurecimento.

Muitos redutores podem ser usados neste método de formação de cerâmicas. Entre eles certos cloretos, tais como o estanho e sulfatos tais como os de ferro. Um dos primeiros trabalhos sobre o assunto é uma patente do U.S. Department of Energy, SINGH *et al* (2000) onde descreveram sobre o uso do cloreto de estanho para formar cerâmicas de Hematita.

2.7.3. Equilíbrio dos óxidos

Fe_2O_3 é um oxido muito instável e não pode ser suficientemente dissolvido em uma solução ácida para produzir os cátions de Fe^{2+} (aq) e Fe^{3+} (aq). Se, entretanto, puder ser convertido para FeO ou Fe_3O_4 que é uma combinação de

FeO mais Fe_2O_3 , sua solubilidade pode ser ampliada e ele poderá ser dissolvido em um estado reduzido.

Em 1998, ALOY *et al* publicaram uma patente americana, que diz respeito à imobilização de cinzas de incineradores em matrizes cimentícias de fosfato. O método de formação das matrizes inclui a formação de uma mistura de óxidos de ferro em proporções em massa de: $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}_3\text{O}_4$ igual a (25 – 40):(40 – 10):(35 – 50). Esses pesquisadores alegam que os resíduos metalúrgicos podem ser usados como fonte de óxidos de ferro desde que as porcentagens entre os três óxidos seja ajustada para as proporções acima descritas e que dentro desses parâmetros as condições de reação serão otimizadas.

SINGH *et al* (2000) relataram em sua patente que a adição de agentes redutores, preferencialmente sal de estanho, muda a valência do metal para um estado de oxidação mais baixo, assim sendo, tal metal fica mais estável na presença dos íons de fosfato e/ou o metal fica mais reativo com os íons de fosfato, resultando na formação de espécies insolúveis metálicas dentro da matriz final da cerâmica fosfática.

Em outra patente do U.S. Department of Energy, WAGH e JEONG (2002) descreveram que o ferro elementar por si só provê um excelente meio de redução na solução ácida da pasta fosfática. Sendo o ferro elementar um redutor barato encontrado no meio de resíduos tais como limalhas de ferro, focaram a formação de cerâmicas aglutinadas quimicamente com o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$. A quantidade de Fe que deve ser adicionada ao Fe_2O_3 para ocorrer a redução deve ser muito pequena. A porcentagem ideal deve inferior a 3% , pois uma quantidade maior de Fe vai levar a sobre redução, e o potencial de redução vai cair abaixo da linha de estabilidade da água conforme FIGURA 2.13.

2.7.4. O processo de redução

Segundo WAGH e JEONG (2003²) numa solução altamente ácida, o ferro elementar se dissolverá liberando elétrons e formando cátions de ferro. O processo criará um ambiente de redução conforme abaixo:



para o qual o potencial elétrico é dado:

$$E_1 = -0,44 + 0,0295 \log \langle Fe^{2+}(aq) \rangle \quad (\text{eq. 2})$$

O $\langle Fe^{2+}(aq) \rangle$ na equação 2 representa a concentração de Fe^{2+} em estado aquoso. Na solução ácida, são produzidos prótons (H^+) suficientes pela dissolução do H_3PO_4 através da reação:



onde ($n = 1 - 3$)

Para baixos valores de n , o pH é baixo, mas assim que o pH se eleva maiores valores de n serão válidos.

Em meio ácido de redução, a redução de Fe_2O_3 ocorrerá pela seguinte reação:



A relação potência – pH correspondente para esta reação é dada pela fórmula:

$$E_2 = -0,728 + 0,1773(pH) = 0,0591 \log \langle Fe^{2+}(aq) \rangle \quad (\text{eq. 5})$$

As equações 2 e 5 provêm os limites nas composições de dissolução do Fe_2O_3 a baixo pH. O $Fe^{2+}(aq)$ produzido pela reação dada pela equação 5 irá formar $Fe_3(PO_4)_2$, $FeHPO_4$, ou $Fe(H_2PO_4)_2$ após a reação com os anions de fosfato dados pela equação 3. As equações das reações correspondentes são:



A reação que leva à formação do $Fe_3(PO_4)_2$ (eq. 6) é tão rápida e produz apenas um precipitado ao invés de uma cerâmica coerente; entretanto aumenta o pH da solução para > 2 no qual CAQF são formadas pela pelas reações dadas pelas

equações 7 e 8. Substituindo por $6H^+$ e $2e^-$ das equações 3 e 1 respectivamente na equação 4 e resolvendo a equação 7 se obtém:



Se no lugar da eq. 7, usarmos a eq. 8 obteremos:



Ambos, $FeHPO_4$ e $Fe(H_2PO_4)_2$ são aglutinantes que podem ser formados pela adição de Fe à Hematita e depois reagir com a solução de ácido fosfórico. A fase reduzida reagirá com H_3PO_4 para formar o fosfato de ferro e aglutinar o Fe_2O_3 para formar a cerâmica.

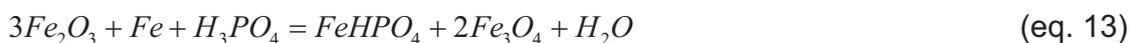
Assim que o pH aumenta devido à neutralização da pasta, reações similares também ocorrem para a formação da Magnetita (Fe_3O_4). No caso Fe_2O_3 é convertido em Fe_3O_4 mais Fe^{2+} . Se o meio de redução prevalece, é provável que o Fe_3O_4 produzido dessa maneira seja ionizado posteriormente. A reação é dada pela equação:



O potencial elétrico correspondente é dado por:

$$E_2 = 0,221 - 0,0591(pH) \quad (\text{eq. 12})$$

Como anteriormente, substituindo por $2H^+$ e $2e^-$ das equações 3 e 1 na equação 11 obtém-se:



que leva à formação da cerâmica com $FeHPO_4$ como componente aglutinante e também a produção de Fe_3O_4 dentro da cerâmica.

Se prevalecer o ambiente de redução, é provável que o Fe_3O_4 produzido dessa maneira será ionizado posteriormente. A reação é dada pela equação:



com o correspondente potencial de redução dado pela:

$$E_3 = 0,728 - 0,1773(pH) - 0,0591 \log[Fe^{2+}(aq)] \quad (\text{eq. 15})$$

Finalizando, o limite do domínio entre Fe_3O_4 e Fe é dado pela equação:

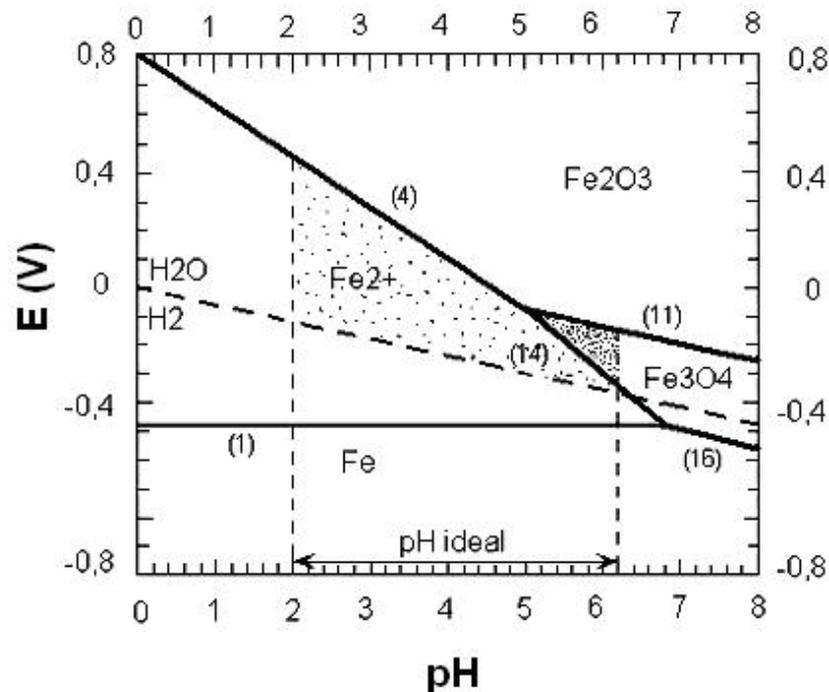


e o potencial de redução é dado pela:

$$E_4 = 0,085 - 0,0591(pH) \quad (\text{eq. 17})$$

O domínio do pH para a formação de cerâmicas por essas várias razões pode ser usado para desenhar um diagrama de eletrodo potencial (Eh)-pH para o ferro.

Em 2003², WAGH e JEONG conseguiram delinear o domínio do pH da formação da cerâmica, demonstrado na FIGURA 2.13, que também mostra a região de estabilidade da água, visto que a cerâmica é formada em pasta aquosa.



Obs: Os números entre parênteses são os números das equações.

FIGURA 2.13 – Diagrama Eh-pH para o sistema Fe- Fe_2O_3 - H_2O . (WAGH e JEONG, 2003²).

Varias inferências tiraram da figura acima:

1. O pH ideal para formar a cerâmica situa-se entre 2 e 6,2. Para pH menor que 2 , a reação ácido-base é muito rápida e forma um precipitado de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Para pH maior que 6,2 a ionização do Fe_2O_3 e seu derivado Fe_3O_4 não vai ocorrer e mesmo que ocorra não será dentro da região de estabilidade da água (observe-se a área hachurada).
2. Cálculos explícitos de Fe das equações 2, 5 e 15 mostram que a quantidade de Fe que pode ser adicionada ao Fe_2O_3 deve ser muito pequena. De fato o ideal Fe^{2+} (aq) deve ser menor que 0,15 o que se traduz em menos que 3% da porcentagem de Fe
3. As equações 9 e 10 indicam que uma molécula de Fe vai converter uma molécula de Fe_2O_3 para formar três moléculas do aglutinante. Essas duas equações também indicam que um grama de Fe_2O_3 converte de 8 a 15,5 gramas do aglutinante, dependendo de quanto de cada um dos fosfatos de ferro seja formado. Similarmente a equação 13 indica que uma molécula de Fe reage com três moléculas de Fe_2O_3 e produz uma molécula de FeHPO_4 em conjunto com duas moléculas de Fe_3O_4 . Convertido em gramas, um grama de Fe vai reagir com 8,58 g de Fe_2O_3 e produzir 2,72 g de aglutinante e 8,29 g de Fe_3O_4 . Assim sendo, uma pequena quantidade de óxido de ferro de conversão produz uma grande quantidade de aglutinante.

Essas inferências servem de guia para a formação da cerâmica.

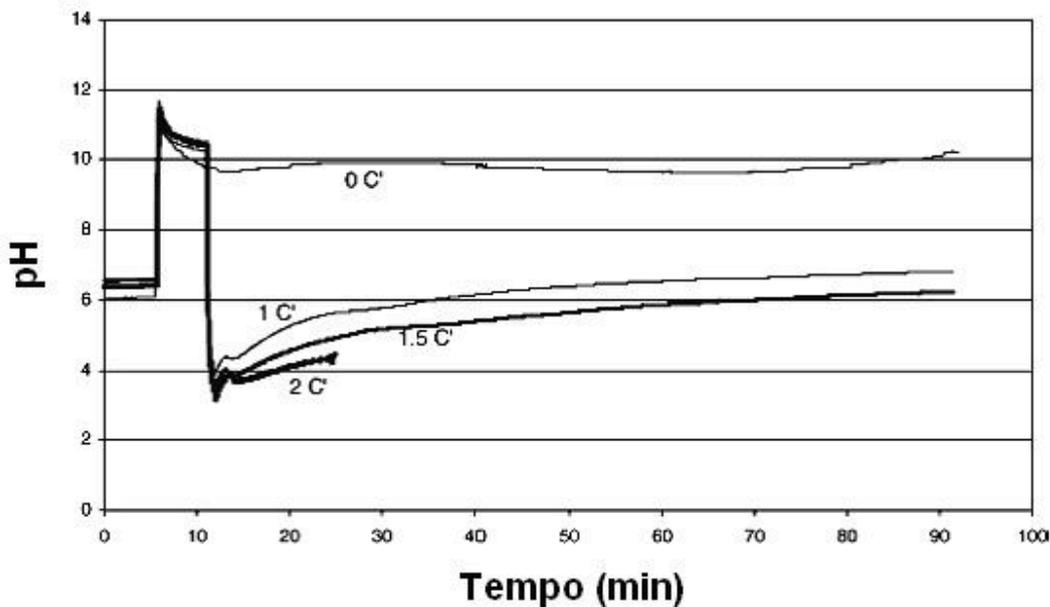
2.7.5. Consumo de ácido fosfórico, evolução do pH e temperatura durante a reação fosfática

Segundo BOURNONVILLE *et al* (2004), quando o resíduo estudado por eles (cinzas volantes carregadas de metais pesados) entrou em contato com a água o pH ficou em torno de pH 10 mostrando tendência a decrescer.

Esses pesquisadores observaram que quando o ácido fosfórico foi adicionado, o pH caiu para 3,0 ou 4,0 e depois cresceu lentamente. O pH final é dependente da

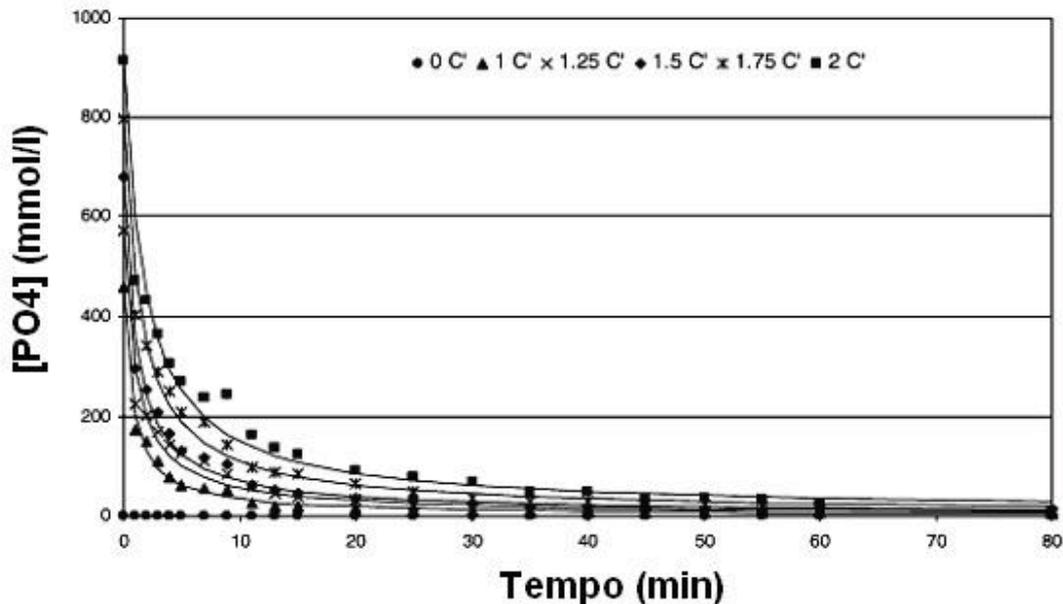
quantidade de ácido fosfórico introduzido. Com 453 mmol/l de ácido fosfórico, o pH fica próximo do neutro, enquanto que com 907mmol/l de ácido fosfórico o pH permanece ligeiramente ácido, em torno de 5,5. Esses valores de pH dependem da duração da mistura (FIGURA 2.14).

Durante os primeiros minutos de reação 50% do ácido fosfórico foi consumido, decaindo progressivamente logo após até que todo o fosfato solúvel desapareceu. Apenas 1,3% do fosfato residual pode ser determinado no final, sempre menos que 12 mmol/l e o tempo necessário para consumir o ácido depende da concentração inicial introduzida. Geralmente, 50% são consumidos nos primeiros minutos, 40% nos 10-30 minutos seguintes e o restante dos 10% dentro de uma hora (FIGURA 2.15).



C': 453mmol/l de ácido fosfórico

FIGURA 2.14 – PH da suspensão durante a reação entre H_3PO_4 e a cinza volante à 20 °C, 400 rpm, e diferentes concentrações de fosfato, (BOURNONVILLE *et al* 2004).



C' : 453 mmol/l de ácido fosfórico

FIGURA 2.15 – PO_4^{3-} em solução durante a reação entre H_3PO_4 e a cinza volante a $20^\circ C$, 400 rpm, e concentrações variáveis de fosfato, (BOURNONVILLE *et al* 2004).

Quando a reação fosfática é levada a altas temperaturas a velocidade da reação aumenta; o que está de acordo com a lei de Arrhenius; onde dois fatores contribuem para a geração total de calor: o calor gerado pela diluição do ácido e o calor atual da reação. Aumentando a temperatura de 20 para $80^\circ C$ pouco efeito foi verificado no pH final e apenas um pequeno efeito de aceleração no aumento do pH inicial.

Esses pesquisadores também relataram que durante a introdução da cinza na solução de ácido fosfórico foi verificada a liberação imediata de gases que permaneceu durante os primeiros minutos da reação, através da formação de bolhas na superfície da mistura. Segundo eles; alguns autores supõem que a formação de bolhas e a geração de gases sejam devidas à formação de dióxido de carbono que é emitido durante a reação fosfática.

2.7.6. Grau de reação da mistura, endurecimento e cura

Quando uma pequena quantidade de Fe é adicionada a mistura de Fe_2O_3 e ácido fosfórico, toda a pasta reage muito rapidamente, e assim sendo, a formação de cerâmicas com tais misturas é possível em pequenas escalas, mas muito difícil em larga escala (WAGH e JEONG, 2002).

Segundo MEDVEDEV (1997), o comportamento do rápido endurecimento do sistema Fe_2O_3 é causado pela rápida formação de fosfatos de ferro normais e ácidos. Como essa reação é exotérmica, seu grau pode ser monitorado pelo aumento da temperatura da pasta. Sua pesquisa resultou em uma patente sobre a S/E de cinzas de incineradores contaminadas com metais pesados em processo de CAQF onde controlou o grau de reação para as diversas quantidades de cinzas adicionadas de retardantes dissolvidos no ácido fosfórico antes desse reagir com a mistura de pós de cinzas e Magnetita. Várias concentrações de retardantes foram adicionadas ao ácido (entre 0,025 g/ml e 0,1 g/ml) obtendo variação no tempo de endurecimento de 5 minutos à 2 horas. Foi observado que composições de endurecimento mais lento obtiveram menos poros (vazios de ar presos na matriz) e rachaduras quando comparadas com as de rápido endurecimento, o que sugere que as de lento endurecimento é mais favorável ao processo de solidificação.

Em 1997, WAGH *et al* notaram que as fases observadas nas CAQFs a base de Hematita são: $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ambas sendo fases de Fe^{3+} , enquanto que misturas de Magnetita, Hematita e Wustita mostraram que em adição a essas duas fases, outras duas fases se fazem presentes: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ambas fases de Fe^{2+} . Isso implica em que a cura rápida da Magnetita pode ser devida ao Fe^{2+} , enquanto o Fe^{3+} da Hematita produz cerâmicas de endurecimento mais lento.

ALOY *et al* (1998) atestaram em sua patente que a quantidade de óxidos de ferro com diferentes valências usadas no procedimento da cerâmica otimiza as condições de endurecimento da pasta e provê uma boa mistura, moldagem e endurecimento entre 3 e 4 horas após o início do processo. Que o tempo de

mistura deve ser longo o suficiente para permitir uma boa mistura da pasta, permitindo ao resíduo ser uniformemente distribuído na formação da matriz. Que o tempo de mistura pode ser controlado variando a concentração de Fe_2O_3 no sistema. Que um maior período de cura pode ser obtido porque o moderador de endurecimento, isto é o óxido de ferro (Fe^{3+}) também funciona como material da matriz e que o melhor tempo de cura é obtido usando óxidos contendo cátions com potencial iônico entre 2,5 e 4,5, pois corresponde ao sistema fosfato de óxido que cura à temperatura ambiente.

BOURNONVILLE *et al* 2004 avaliaram a velocidade da agitação da mistura versus o grau de reação para estabilização à base de ácido fosfórico e constataram que velocidade constante ou variável durante a reação não faz efeito sobre o grau da reação.

A FIGURA 2.17 – apresenta a análise de difração de raios-X (DRX) do fosfato de ferro contendo 1% Fe, em peso (V) Hematita, (●) Quartzo e (○) Magnetita e a FIGURA 2.16 a microestrutura do fosfato de ferro obtido a partir do mecanismo de redução da Hematita.

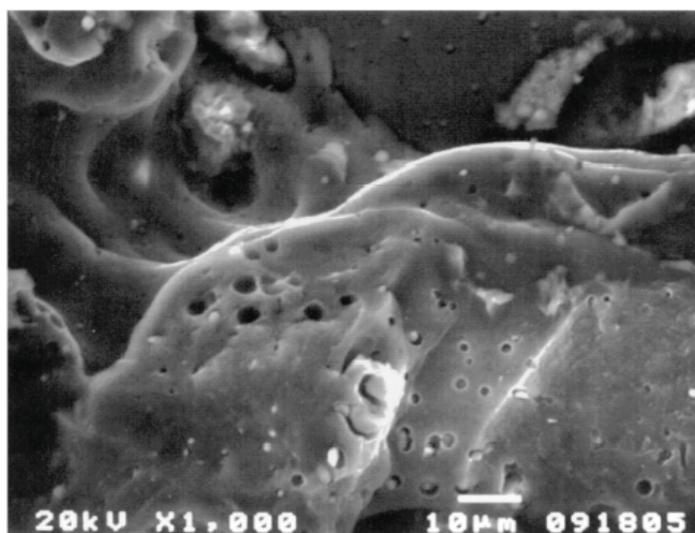


FIGURA 2.16 – Microestrutura do fosfato de ferro obtido a partir do mecanismo de redução da Hematita (WAGH e JEONG, 2003²).

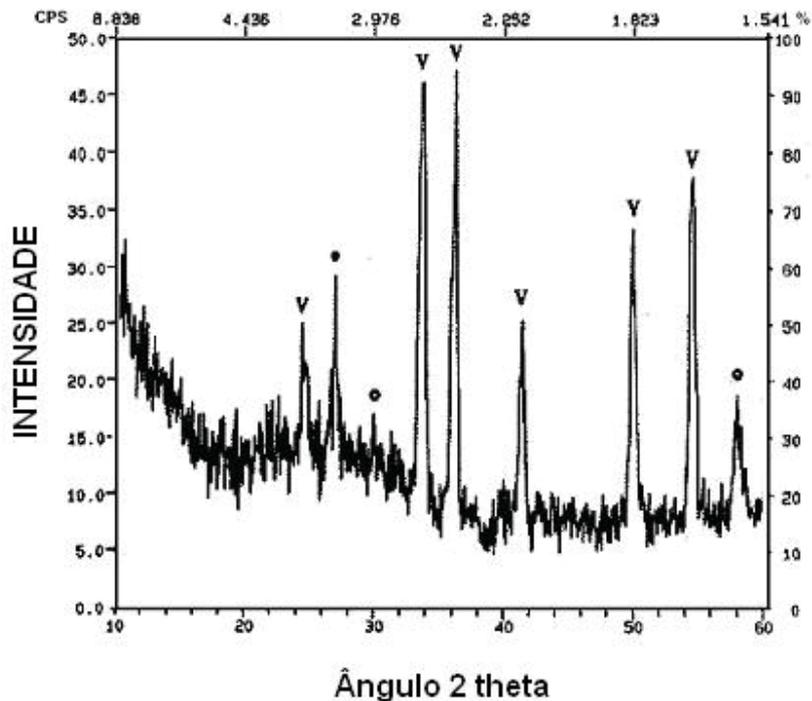


FIGURA 2.17 –Difração de Raio –X padrão do fosfato de ferro contendo 1% FE, em peso (V) Hematita, (•) Quartzo e (o) Magnetita (WAGH e JEONG, 2003²).

A TABELA 2.8 apresenta as principais variáveis investigadas na produção de CAQFs e os resultados observados e a TABELA 2.9 as possíveis aplicações.

TABELA 2.8 – Parâmetros dos aglutinantes a base de fosfatos (WAGH e JEONG, 2003²).

Composições e parâmetros de endurecimento	Resultados observados	Observações
Tipos de aglutinantes de fosfatos	Fosfatos de magnésio e ferro foram bem desenvolvidos (pesquisados). São conhecidos processos para aglutinantes fosfáticos de vários outros óxidos	Ceramicrete é à base de $MgKPO_4$. Ferrocementite é o aglutinante baseado em $Fe_2(HPO_4)_2$

Tipos de agregados	Qualquer mineral inorgânico e resíduos industriais	Qualquer combinação com cinzas aumenta a resistência e a qualidade dos produtos ceramicrete
Proporções de aglutinantes e agregados	20-50% de aglutinantes e o resto de agregados	Agregados a base de cálcio reduzem a qualidade do produto. Silicatos de cálcio são uma exceção
Demanda de água	Geralmente a metade do peso do aglutinante	Sensível ao tamanho da partícula do agregado e do aglutinante
Tempo de endurecimento	De alguns minutos a várias horas	Controlada por uma pequena quantidade de aditivo
Pasta antes de endurecer	De líquida a líquido grosso; escala de viscosidade de 200 a 1000 centipoise	
Geração de calor	Processo exotérmico. Endurece até em baixas temperaturas	Controlada por pré-tratamento apropriado do aglutinante aditivado
Faixa de pH do endurecimento da pasta	Muda de altamente ácido para neutro durante a reação de endurecimento	Permanece ligeiramente alcalino (pH=8) devido ao excesso de óxidos
Processo de conformação	Em moldes, tintas, extrusão e pulverização	Formulação química deve ser ajustada para cada processo
Textura superficial	De esmaltada a superfície rugosa	Fica com a textura do molde
Cor	O aglutinante ceramicrete é branco; o ferrocementite fica da cor do óxido de ferro vermelho ou próxima do preto	Os produtos ceramicretes podem ser formados pela adição de cores cerâmicas
Estabilidade durante o endurecimento	Leve expansão	Pega intrincados detalhes do molde
Equipamento de produção	Equipamentos convencionais para o concreto revestidos de plástico	Cola em tudo com exceção de plásticos

Custo em US \$	Ceramicrete com 70% de carga é aproximadamente 10-12 centavos por 500g. O mesmo para o ferroceramicrete é 3-4 centavos por 500g.	Ceramicrete é mais caro que o cimento portland, mas tem propriedades superiores
Propriedades	Escala de valores	Observações
Densidade dos aglutinantes	1,7 – 2,0 g/cm ³	Pode ser aumentada ou reduzida pela seleção de agregados e processo de aditivos
Porosidade	Porosidade fechada próxima do zero. Alguns poros fechados existem	Porosidade intencional pode ser introduzida
Resistência à compressão com agregados	560 – 840 kg/cm ² para ceramicrete com agregados; mais baixa para ferroceramicrete agregado	Cinzas provêm a maior resistência
Resistência à flexão	63 – 112 kg/cm ²	Maior resistência é obtida reforçando com fibras o ceramicrete
Resistência á fratura	0,3 - 1	Material é suscetível a um aumento de resistência pela adição de fibras e grossas partículas
Estabilidade aquosa	Estabilidade em meio ácido a meio base (pH 3,5 – 11)	
Coeficiente de expansão térmica	Aproximadamente 10 ⁻⁵ / °C	Varia com o agregado
Resistência ao fogo	Aglutinante a prova de fogo	Aglomerados de isopor e serragem ficam resistentes ao fogo
Estabilidade térmica	O aglutinante produz ligação aquosa até 120 °C	Estabilidade é ditada pela estabilidade dos agregados. O aglutinante é um material fosfático refratário e é estável a altas temperaturas

TABELA 2.9 – Aplicações para os aglutinantes à base de fosfatos (WAGH e JEONG, 2003²).

Área	Aplicação
Cerâmicas estruturais	<ol style="list-style-type: none">1. Materiais de construção com alta resistência2. Reciclagem de altos volumes de resíduos na construção e indústria3. Produtos arquitetônicos4. Reparos rodoviários em clima frio5. Selantes6. Isolamento a prova de fogo7. Colas

CAPITULO 3. – MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesta pesquisa de S/E estudou-se o aproveitamento de três resíduos industriais, dois siderúrgicos e um petroquímico, com o objetivo de preparar uma formulação cimentícia capaz de eliminar o consumo de matérias primas naturais adequadas à fabricação de elementos construtivos, visando desta maneira minimizar o impacto ambiental gerado pela extração dos recursos naturais e pela crescente deposição dos resíduos industriais agregando valor aos materiais utilizados.

3.1. MATERIAIS

Foram utilizados como principais materiais durante os ensaios três resíduos industriais, um produto químico e o ácido fosfórico.

Os resíduos siderúrgicos: *carepa* e *pó de despoejamento do forno elétrico* foram fornecidos pela empresa Gerdau e o resíduo petroquímico: *e-cat* foi fornecido pela Petrobrás.

A coleta dos três resíduos foi realizada conforme a NBR 1007 (ABNT, 2004) em amostras contidas em “big bags” de 1 tonelada. Obteve-se então, de cada um deles, uma amostra representativa e em quantidade suficiente para efetuar todo o estudo que foi armazenada em bombonas plásticas dentro do laboratório.

O produto químico: *óxido de ferro natural vermelho pó* - Fe_2O_3 , foi adquirido da empresa B' Herzog – Venda de Produtos Químicos Ltda e veio acondicionado em sacos plásticos de 1 kg.

O reagente químico: *ácido fosfórico* – H_3PO_4 , foi adquirido da empresa Vetec Química Fina Ltda e veio acondicionado em frascos de 1 e 5 litros.

O processo de S/E envolveu os seguintes materiais como:

1. *Aglutinantes*

- Carepa – C

- Pó de despoeiramento do forno elétrico – PDFE e
- Óxido de ferro natural vermelho (pó) – Fe_2O_3

2. **Reagente**

- Ácido fosfórico – H_3PO_4 .

3. **Agregado**

- Catalisador de equilíbrio – E-cat.

Todos os quatro materiais pulverulentos não sofreram nenhum tipo de tratamento prévio para serem utilizados, isto é, foram utilizados *in natura* conforme fornecidos pelas empresas, não tendo sofrido desidratação forçada, segregação granulométrica, cominuição mecânica, ou calcinação.

3.1.1. **CAREPA (CA)**

A carepa é um resíduo oriundo da oxidação da superfície do aço, quando submetido ao gradiente térmico, ao meio corrosivo ou à simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, provém, basicamente, das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação, cuja geração média pode superar facilmente 1000 toneladas/mês nas usinas integradas.

Após o aço ser laminado e antes de ser trefilado, FIGURA 3.1 [a], precisa sofrer uma decapagem dessa oxidação, que visa basicamente remover a carepa de laminação, FIGURA 3.1 [b]. Essa decapagem é feita mediante banhos de ácido clorídrico seguidos de banhos com água e, no final, banhos com cal para a neutralização. Quanto maior a razão do resfriamento, mais espessa e definida é a carepa.



[a]



[b]

FIGURA 3.1 – Carepas de laminação.

Tais resíduos são óxidos de ferro constituídos, principalmente, por wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). As TABELAS 3.1 e 3.2, ilustram valores encontrados por CUNHA *et al* (2006) e ALDRICH (1994 –1995) para os óxidos de ferro das carepas antes de sofrerem beneficiamento e a densidade de seus respectivos constituintes.

TABELA 3.1 – Óxidos de ferro presentes nas carepas, (CUNHA *et al*, 2006).

Origem da carepa	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	Fe total (%)
Lingotamento contínuo	66,1	2,8	30,3	75,3
Laminação	66,3	2,9	30,1	75,3

TABELA 3.2 – Valores de densidade para algumas espécies de ferro, (ALDRICH, 1994 -1995).

Espécie	Densidade (kg/m ³)
Fe	7860
FeO	5700
Fe ₂ O ₃	5240

Os teores de umidade e óleo de amostras de carepas foram determinados por CUNHA *et al* (2006) através de dois métodos:

O primeiro deles desenvolveu-se através da simples medida de diferença de massas durante a fase de secagem do material em estufa à 105 °C, durante 1 hora. Para a determinação do óleo, ainda nesse método, foi considerada sua permanência na estufa por mais 1 hora, à temperatura de 305 °C, medindo-se, novamente, a diferença de massas resultante.

O segundo método consistiu na utilização de um sistema extrator tipo "Soxhlet", onde foi introduzido 50g do material pesado em balança semi-analítica, empregando-se o n-hexano como extrator. Ajustaram a temperatura da manta elétrica de tal forma que a taxa de refluxos ficou em aproximadamente 17 refluxos/hora, durante 3 horas de operação. Após esse tempo de residência, o material foi levado à estufa à 105 °C por mais 1 hora, colocando-o a posteriori em um dessecador para o seu resfriamento. Determinou-se a quantidade de óleo através da diferença de massas obtida nesse ensaio, subtraída do teor de água encontrado no método anterior.

Chegaram à quantificação de teores de água e óleo especificadas na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 – Teores de água e óleo presentes nas carepas (CUNHA *et al.*, 2006).

Origem da carepa	Água (%)	Óleo (%)	Óleo via Soxhlet (%)
Lingotamento contínuo	2,96	0,56	2,81
Laminação	0,03	0,03	0,14

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) os resíduos de banhos de decapagem exaurido provenientes das operações de acabamento do aço são considerados resíduos perigosos, com características de periculosidade corrosiva e tóxica por apresentarem os seguintes constituintes perigosos: cromo hexavalente e chumbo.

Sua disposição em pátios de resíduos deve ser cuidadosamente realizada, seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos Classe I.

A carepa utilizada neste estudo tem o aspecto de um pó seco, uniforme, bastante pesado e constituído de partículas laminares grosseiras de coloração cinza bem escura, quase preta (FIGURA 3.2).



FIGURA 3.2 – Aspecto da carepa fornecida pela Gerdau.

3.1.2. PÓ DE DESPOEIRAMENTO DO FORNO ELÉTRICO (PDFE)

O pó de despoeiramento do forno elétrico é um resíduo siderúrgico formado durante a filtração dos gases emitidos na etapa siderúrgica de produção do aço no forno elétrico de aciaria. Os cestões de sucata de ferro, que abastecem o forno, mais a matéria prima destinada a favorecer a queima ou calcinação transforma o ferro-gusa em aço gerando emissões de gases que são filtrados (FIGURA 3.3) para retirar a sua poeira antes de serem lançados na atmosfera.



FIGURA 3.3 – Sistema de despoeiramento da Gerdau.

A quantidade gerada de poeira do forno elétrico é de 12 a 14 kg por tonelada de aço produzida cuja geração média pode superar facilmente 1000 toneladas/mês nas usinas integradas.

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) os lodos ou poeiras provenientes do sistema de controle de emissão de gases empregado na produção de aço primário em fornos elétricos são considerados resíduos perigosos, com características de periculosidade tóxica por apresentarem os seguintes constituintes perigosos: cromo hexavalente, chumbo e cádmio.

O pó de despoeiramento utilizado neste estudo é de um pó uniforme, fino, seco e constituído de grânulos de coloração marrom escura. Quando úmido apresenta certa plasticidade e consistência (FIGURA 3.4).



FIGURA 3.4 – Aspecto do pó de despoeiramento do forno elétrico fornecido pela Gerdau.

3.1.3. CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (E-CAT)

O e-cat é um resíduo derivado da unidade de craqueamento catalítico das refinarias de petróleo. Quando esse catalisador fica com baixa atividade é removido da unidade de craqueamento e substituído por um novo catalisador para manter a atividade catalítica total. Esse catalisador removido dá origem ao resíduo cuja geração média no Brasil pode superar 1000 toneladas/mês.

As TABELA 3.4 e 3.5, ilustram valores encontrados por SU *et al* (2000) e CHEN *et al* (2003) para os óxidos no e-cat e a massa específica real de seus respectivos constituintes e a TABELA 3.6 ilustra a análise química fornecida pela Fábrica Carioca de Catalisadores – FCC dos elementos e substâncias constituintes do e-cat.

TABELA 3.4 – Óxidos presentes em e-cats encontrados em literatura, (SU *et al*, 2000 e CHEN *et al*, 2003)

Óxidos	Literatura	
	SU <i>et al</i> , 2000	CHEN <i>et al</i> , 2003
SiO ₂	51,69	50,1
Al ₂ O ₃	41,12	38,5
Fe ₂ O ₃	1,08	1,37
Na ₂ O	0,42	-
CaO	1,73	-
K ₂ O	0,06	-
SO ₃	0,48	-
MgO	0,41	0,71

TABELA 3.5 – Massa específica real de e-cat encontradas em literatura (SU *et al*, 2000 e CHEN *et al*, 2003)

Literatura	Massa específica (kg/cm ³)
SU <i>et al</i> , 2000	2480
CHEN <i>et al</i> , 2003	2460

TABELA 3.6 – Composição química média do e-cat (FCC, 2003).

Al ₂ O ₃	Na	Fe	C	Re ₂ O ₃	V	Ni	Cu	P ₂ O ₅	Pt
%p	%p	%p	%p	%p	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
38,55	0,23	0,32	0,28	2,61	1115	1809	23,53	12101	0,484

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) os catalisadores gastos provenientes do hidrotratamento das operações de refino de petróleo, incluindo leitos usados para dessulfurizar as alimentações para outros reatores catalíticos possuem características de periculosidade inflamável e tóxica por apresentarem os seguintes constituintes perigosos: benzeno e arsênio.

O aspecto do resíduo seco utilizado neste estudo é de um pó uniforme inodoro, de livre escoamento, bastante leve e constituído de partículas esféricas e regulares de coloração cinza clara (FIGURA 3.5).



FIGURA 3.5 - Aspecto do e-cat fornecido pela Petrobrás.

3.1.4. ÓXIDO DE FERRO NATURAL VERMELHO PÓ (Fe_2O_3)

O óxido de ferro natural vermelho pó é um produto químico classificado como não perigoso, mas como produto químico merece alguns cuidados na manipulação tais como: manusear em locais ventilados, não reutilizar sua embalagem e em caso de

contato com os olhos lavar abundantemente com água. Em casos graves ou em caso de ingestão acidental deve-se procurar ajuda médica.

O produto é um pó uniforme, fino, seco e constituído de grânulos de coloração marrom avermelhada. Quando úmido apresenta certa plasticidade e consistência. A FIGURA 3.6 ilustra o seu aspecto.



FIGURA 3.6 – Aspecto do Fe₂O₃ adquirido na B'Herzog.

3.1.5. ÁCIDO FOSFÓRICO (H₃PO₄)

Ácido ortofosfórico ou fosfato de hidrogênio é um sólido branco rômbo. De fórmula química H₃PO₄, constitui a fonte de compostos de importância industrial chamados fosfatos. É o derivado de fósforo mais importante comercialmente, respondendo por mais de 90% da rocha fosfato que é extraída.

É obtido mediante o tratamento de rochas de fosfato de cálcio com ácido sulfúrico, filtrando posteriormente o líquido resultante para extrair o sulfato de cálcio. Outro modo de obtenção consiste em queimar vapores de fósforo e tratar o óxido

resultante com vapor de água. É um ácido muito útil em laboratório devido a sua resistência à oxidação, à redução e à evaporação.

O ácido fosfórico é um produto inorgânico, ocorrendo na forma líquida viscosa e praticamente incolor. À temperatura ambiente é uma substância cristalina com uma densidade relativa de 1,83 e massa molecular: 98,0. Tem um ponto de fusão de 42,35 °C e perde água a 213 °C. É muito solúvel em água e em etanol. Também é muito deliquescente e é geralmente armazenado, distribuído e fornecido em forma de solução aquosa concentrada a 85%, (WWW.MTAS.ES, 2006).

Perigos químicos

A substância polimeriza-se violentamente sob a influência de compostos epóxi e outros compostos polimerizáveis, se decompõe em contato com metais, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, sulfurosos, halogênios orgânicos produzindo gases tóxicos. Por combustão, há a formação de gases tóxicos (óxido de fósforo). É moderadamente ácida e ataca os metais formando gás inflamável de hidrogênio.

O ácido fosfórico é corrosivo para os olhos, para a pele e para o aparelho digestivo, caso seja ingerido. A inalação de gases pode originar edema pulmonar. Os sintomas podem aparecer de forma não imediata, por isso recomenda-se vigilância médica, entretanto a 20 °C, por evaporação da substância, não se encontram concentrações de gases nocivas no ar. A TABELA 3.7 sintetiza os perigos, exposições, sintomas, prevenções e as ações de emergência a serem tomadas.

O manuseio e a armazenagem da substância devem se dar em condições adequadas. É necessária a utilização de luvas de borracha em PVC ou látex e óculos de proteção durante o manuseio.

TABELA 3.7 – Exposição a perigos, sintomas, prevenção e ações de emergência para o H₃PO₄ (WWW.MTAS.ES, 2006).

Tipos de perigo/exposição	Perigos/sintomas agudos	Prevenção	Primeiros socorros Ação contra incêndios
Incêndio	Não combustível. Em caso de incêndio desprendem-se gases tóxicos e irritantes Em contato com metais produz gás de hidrogênio o qual forma misturas inflamáveis com o ar.	Não colocar em contato com metais, aldeídos, cianetos, e sulfurosos.	Em caso de incêndio, todos os agentes extintores são permitidos.
Explosão			Em caso de incêndio: manter frios os recipientes e demais instalações jateando com água.
Exposição		Evitar todo contato	
Inalação	Sensação de queimação, dificuldade respiratória, enjôo, dor de garganta, perda de sentidos.	Ventilação	Ar limpo, repouso, posição semi-recostada e proporcionar assistência médica. Respiração artificial se for indicada.
Pele	Enrijecimento, dor, empolação.	Luvas e roupa de proteção	Tirar as roupas contaminadas, lavar a pele com água abundante ou tomar banho e proporcionar assistência médica.
Olhos	Enrijecimento, dor, visão embaçada, queimaduras profundas e graves	Óculos ajustados de segurança ou proteção ocular combinada com proteção respiratória	Enxaguar com água abundante durante vários minutos (tirar as lentes de contato, se puder ser feito com facilidade) e proporcionar assistência médica.
Ingestão	Câimbras abdominais, sensação de queimação, confusão, dificuldade respiratória, dor de garganta, debilidade	Não comer, nem beber, nem fumar durante o trabalho.	Enxaguar a boca. Não provocar o vômito, repousar e proporcionar assistência médica.

Principais estatísticas

A TABELA 3.8 descreve as principais estatísticas do ácido fosfórico relativas a produção, consumo e preço publicadas em 2004 relativas aos anos de 2001, 2002 e 2003.

TABELA 3.8 – Principais estatísticas – Brasil (fonte: DNPM, 2004).

Anos		2001^(r)	2002^(r)	2003^(p)
Produção (prod.)/(P₂O₅)* (t)/(10³t)		1.820.386/910	1.891.408/946	2.079.310/1.047
Importação	produto (t)	335.377	386.637	391.815
	10³ US\$-FOB	63.174	68.461	69.750
Exportação	produto (t)	2.722	3.694	9.485
	10³ US\$-FOB	1.220	1.563	3.729
Consumo aparente⁽¹⁾ 10³ t		2.153	2.274	2.462
Preços⁽²⁾	US\$/t FOB	370,42/188,37	452,60/177,08	502,50/178,02

NOTAS:

(r) revisado,

(p) preliminar,

Nutrientes em P₂O₅,

(1) produção + importação – exportação,

(2) preço corrente: mercado interno / mercado internacional

O ácido fosfórico para uso industrial pode ser adquirido em bombonas de 40 kg a um preço médio de US\$ 1,60 / kg.

O presente estudo utilizou o ácido fosfórico PA em concentração de solução aquosa de 85%. Outras concentrações da solução se fizeram necessárias durante o experimento, que foram conseguidas com a adição de água destilada.

3.2. METODOLOGIA

A pesquisa foi dividida em quatro etapas, a saber:

A primeira etapa se destinou à caracterização das propriedades física, química e mineralógica dos resíduos. As análises realizadas foram tais que permitissem estabelecer relações posteriores entre a micro-estrutura dos mesmos e as propriedades macroscópicas do produto final tais como: lixiviabilidade, resistência à compressão, adsorção de água, etc.

As seguintes propriedades foram avaliadas:

- Análise granulométrica
- Teor de umidade
- Massa específica real
- Massa específica unitária
- Limites de Atterberg
- Superfície específica
- Análise microestrutural (MEV)
- Difração de Raios-X (DRX)
- Teor total dos metais
- Porcentagem dos óxidos de ferro
- Características de risco ambiental
- Determinação do pH
- Análise termogravimétrica

A segunda etapa do trabalho se deu enquanto se aguardava a caracterização do material, e se baseou em um estudo experimental exploratório do comportamento dos diversos resíduos através dos seguintes ensaios:

1. Análise comportamental dos resíduos com diversos teores de água e de solução concentrada de Af (85%)
2. Análise comportamental de misturas com diferentes proporções dos resíduos siderúrgicos e variados teores de água e de solução concentrada de H_3PO_4 (85%).
3. Ensaio físico-químico de cada um dos resíduos e de uma mistura de resíduos siderúrgicos.
4. Ensaio de titulação do pH de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H_3PO_4 (42,5%).

A terceira etapa do trabalho se deu após a caracterização dos materiais e se baseou na busca de uma formulação de misturas capaz de solidificar os resíduos em uma matriz cimentícia. Os seguintes ensaios e procedimentos foram executados:

1. Formulações pela mistura dos resíduos ricos em óxidos de ferro (redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através de Fe).
2. Comportamento da mistura $Fe_2O_3:Fe$ (49:1) e diversos teores de solução de H_3PO_4 (42,5%) e H_2O .
3. Ensaio de titulação do pH da Mistura 49:1 quando adicionada de solução de H_3PO_4 (42,5%).
4. Formulação de três misturas a partir da mistura 49:1 em função do equilíbrio das valências dos óxidos de ferro (equivalência em gramas).
5. Comportamento da mistura 1 e diversos teores de solução de H_3PO_4 (85%) e H_2O .
6. Cálculo da adição do resíduo e-cat como agregado à massa das misturas 1, 2 e 3.
7. Comportamento das misturas 1, 2 e 3 mais o resíduo e-cat e solução de H_3PO_4 (42,5%).

8. Caracterização da mistura 3 mais e-cat no traço 1,5:4,0
9. Comportamento da mistura 4 e diversas concentrações de solução de H_3PO_4 .

A quarta etapa serviu para avaliar as propriedades mecânicas e físicas dos melhores solidificados, analisar a microestrutura e a composição mineralógica e caracterizar o potencial de risco ambiental.

Os seguintes ensaios foram realizados:

1. Resistência à compressão
2. Resistência à tração
3. Grau de desidratação dos corpos de prova
4. Densidade dos corpos de prova
5. Adsorção de água por capilaridade
6. Adsorção por imersão, massa específica e volume de vazios
7. Determinação da massa específica real
8. Desgaste por abrasão
9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
10. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)
11. Difratoograma de Raios - X (DRX)
12. Análise termogravimétrica (TGA)
13. Características de risco ambiental

Doravante os materiais serão identificados durante as etapas e os ensaios respectivamente de acordo com a TABELA 3.9:

TABELA 3.9 – Identificação dos materiais durante os ensaios e resultados.

Materiais		Aspecto	Abreviação	Identificação
Resíduos	Carepa	Pó preto	CA	P
	Pó de despoejamento do forno elétrico	Pó marrom	PDFE	M
	Catalisador de equilíbrio	Pó cinza	E-CAT	C
Produtos químicos	Óxido de ferro natural vermelho	Pó vermelho	Fe ₂ O ₃	V
	Ácido fosfórico	Líquido transparente	H ₃ PO ₄	Af

Durante a pesquisa os seguintes equipamentos foram utilizados e suas ocupações serão relatadas em cada uma das metodologias:

- Balança MARTE, modelo: AS 1000 C, pesagem até 1 Kg, com legibilidade de 0,0001 g.
- Balança STARTORIUS, modelo: E. 2000-D, pesagem até 2 kg, com legibilidade de 0,001 g.
- Balança MARTE, modelo: AC 10K, pesagem até 10 K, com precisão de legibilidade de 0,01 g.
- Peneirador PRODUTEST e jogo de peneiras marca BERTEL, modelo: ABNT.
- Estufas reguladas para 105 °C ± 5.
- Chapa elétrica de aquecimento com regulagem.
- Analisador de pH / fluoretos – PM606 F com eletrodo de vidro marca ANALION, modelo: V620.
- Espectrofotômetro de absorção atômica marca PERKIM ELMER, modelo: AAnalyst 300.
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica marca PERKIN ELMER, modelo AAnalyst 100.

- Espectrofotômetro de absorção atômica marca RIGAKU, modelo RIX 3100.
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X marca PHILIPS, modelo X' Unique II.
- Aparelho de fusão CLAISSE Flux
- Equipamento marca MICROMERITICS, modelo: ASAP 2000.
- Termômetro digital manual infravermelho marca INSTRUTEMP, modelo TI 900, escala de - 50 à + 700 °C com precisão de leitura de $\pm 2\%$ ou ± 2 °C.
- Microscópio eletrônico de varredura marca JOEL, modelo: JMS 5300.
- Câmara a frio de metalização, marca JOEL, modelo JFC 1500.
- Microscópio eletrônico de varredura marca JOEL, modelo JSM 5800 – LV.
- Difratoograma de Raios-X, marca BRUKER, modelo AXS D5005.
- Prensa eletromecânica marca WYKEHAM FARRANCE com anel dinamométrico de capacidade máxima de 10 toneladas.
- Macaco hidráulico
- **Aparelho da termogravimetria**
- Moldes plásticos: tubos de PVC de 39,00 mm de diâmetro e 80,00 mm de altura e anéis de teflon de 48,50 mm de diâmetro por 20,20 mm de altura

3.2.1. PRIMEIRA ETAPA

Caracterização química, física e mineralógica dos resíduos

As características físicas mais importantes ensaiadas nos resíduos foram: teor de umidade, granulometria, densidade, superfície específica e morfologia da estrutura das partículas. As características químicas e mineralógicas mais importantes ensaiadas foram: diferentes teores representativos de metais contidos na amostra, porcentagens das diferentes valências de óxidos de ferro presentes no ferro total,

da presença de matérias inorgânicas ambientalmente indesejáveis nos testes de lixiviação e solubilização e valor do pH.

Essas características foram avaliadas através dos seguintes ensaios:

3.2.1.1. Análise granulométrica

A verificação da granulometria foi realizada pela forma tradicional de peneiramento e sedimentação, no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, conforme a NBR 7181 (ABNT, 1984), de acordo com o fluxograma de ensaio apresentado na FIGURA 3.7.

Dessa forma tomaram-se cerca de 250 g de cada um dos resíduos, que foi lavado, a fim de eliminar a fração fina aderente. Posteriormente o material foi seco em estufa a uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até a constância da massa. Após a secagem, foi feito o peneiramento grosso, para se determinar a porcentagem de grãos que passam pelas peneiras USBS 50; 38; 25; 19; 9,5; 4,8 e 2,0 mm.

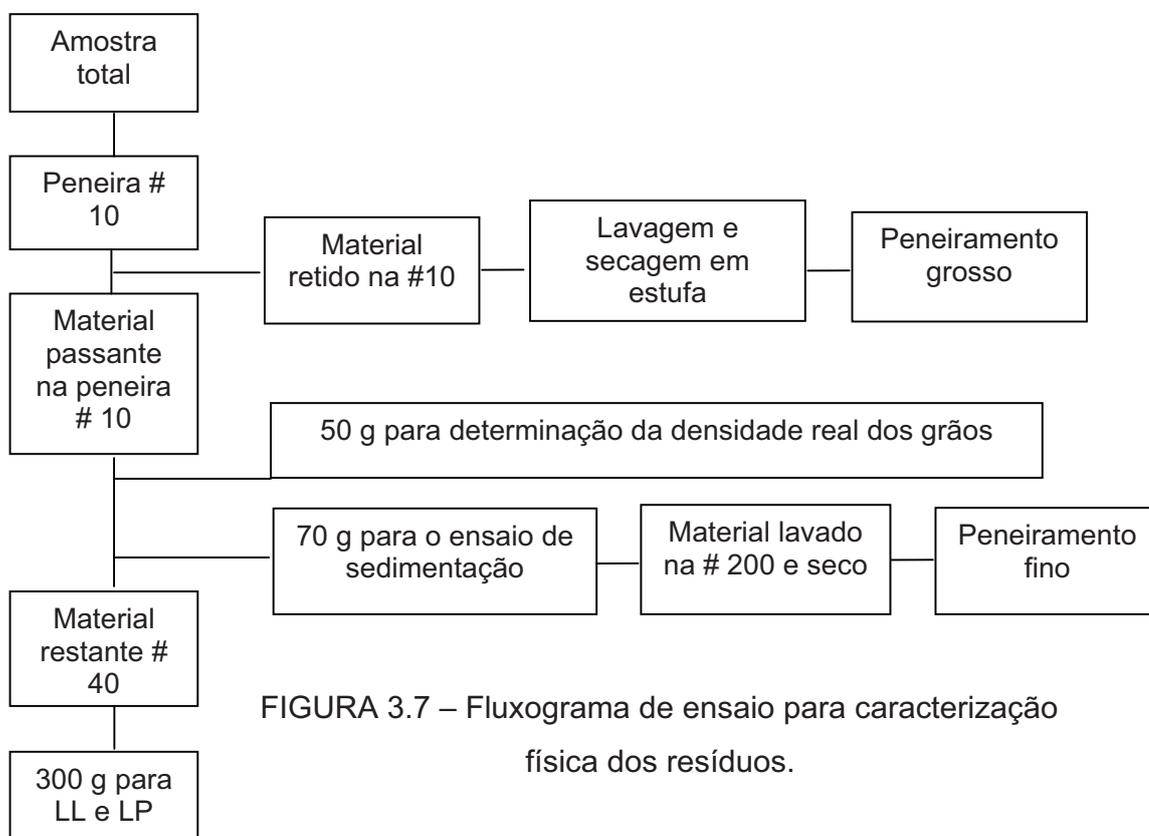


FIGURA 3.7 – Fluxograma de ensaio para caracterização física dos resíduos.

Do material passante na peneira 2,0 mm, tomaram-se aproximadamente 70 g para o ensaio de sedimentação e peneiramento fino.

Os resultados obtidos encontram-se no capítulo seguinte.

3.2.1.2. Teor de umidade

O teor de umidade dos resíduos foi determinado no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, pesando, secando em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e novamente pesando o material até a constância da massa. A balança utilizada foi a Balança Marte, modelo: AS 1000 C.

Os resultados obtidos foram transformados em porcentagem através da equação 18:

$$u\% = \frac{P_s - P_u}{P_s} \cdot 100 \quad (\text{eq. 18})$$

Onde:

u = teor de umidade em %

P_s = peso seco em g

P_u = peso úmido em g

3.2.1.3. Massa específica real

A massa específica real de cada um dos três resíduos foi determinada, no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, pelo método convencional do picnômetro (DNER 093/94).

3.2.1.4. Massa específica unitária

A massa específica unitária foi determinada no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, conforme FAJARDO (2005).

Foi utilizado um recipiente cúbico de madeira medindo 1 dm³ cheio com cada um dos resíduos tomando-se o cuidado para não ser socado e depois pesado.

3.2.1.5. Limites de Atterberg

Apenas o resíduo PDFE foi submetido a este ensaio, pois os outros resíduos não apresentavam características de plasticidade.

O Limite de Liquidez (W_L) foi determinado conforme o método da norma NBR 6459/84 e a determinação do Limite de Plasticidade (W_p) e do Índice de Plasticidade (I_p) seguiu a norma NBR 7180/84. Os ensaios foram realizados no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

3.2.1.6. Superfície específica

A superfície específica dos resíduos foi determinada no Laboratório do Núcleo de Catálise do PEQ/COPPE/UFRJ. Nesta análise as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 100 °C sob uma faixa de pressão de 0,5 a 0,03 reduzida por 24 horas. Foi utilizado o aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), modelo 2000 da Micrometrics que, através de medidas de adsorção e dessorção de Nitrogênio líquido a -191 °C, forneceu a área específica, calculada pela equação 19 segundo o método de B.E.T.(Brunauer, Emmet e Teller).

$$\frac{(p / p_0)}{Va (1 - p / p_0)} = \frac{1}{Vm \times c} + \frac{c - 1}{Vm \times c} \times (p / p_0) \quad (\text{eq 19})$$

Onde:

(p / p_0) = Pressão relativa de nitrogênio

Va = Volume adsorvido (cm³/g)

Vm = Volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada (cm³/g)

$c = \exp (\Delta H_i - \Delta H_L)/RT$; $c > 0$

3.2.1.7. Análise microestrutural (MEV)

A morfologia da microestrutura dos resíduos foi observada por microscopia eletrônica de varredura realizada no Laboratório de Membranas do PEQ/COPPE/UFRJ pelo equipamento marca JEOL, modelo: JMS 5300. Os grãos dos resíduos foram colocados em um suporte e submetidos a uma metalização com ouro em uma câmara a frio (JOEL JFC 1500).

As análises foram feitas em condições de aumento de 35 a 5000 X.

3.2.1.8. Difração de Raios-X (DRX)

Carepa, Pó de despoeiramento e E-cat

A análise mineralógica dos três resíduos foi realizada pelo Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento BRUKER-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

3.2.1.9. Teor total dos metais

Carepa

A análise química do teor total dos metais da carepa foi fornecida pela empresa Gerdau e executada pelo laboratório Analytical Solutions.

Segundo o laboratório as amostras foram fortalecidas e analisadas por Absorção Atômica para a determinação dos metais e em atendimento aos procedimentos abaixo descritos:

Análise de metais: Para as análises de metais uma massa conhecida da amostra foi digerida por uma solução nitroperclórica, levada a um tratamento térmico e analisada utilizando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca PERKIN ELMER, modelo AAnalyst 100. Os métodos estão descritos pelo APHA-AWWA-WPCF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1998) 20th edition. Washington.

Pó de Despoeiramento

A análise química do teor total dos metais do pó de despoeiramento foi fornecida pela empresa Gerdau e executada pelo laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, Sistema FIRJAN.

Análise dos parâmetros inorgânicos: Os métodos analíticos e de tratamento de amostras pelo laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental foram baseados nas seguintes fontes:

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^a Edition - 1995
- FEEMA. Manual do Meio Ambiente – Métodos. Rio de Janeiro, Dicomt, 1983. v.2.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / Method 3051). Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – 1996.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / 7000 Series Methods). Metals Determination – 1996.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / Method 9045C). Soil and Waste pH – 1996.

E-cat

A análise química do teor total de metais foi executada no Laboratório do Núcleo de Catálise do PEQ/COPPE/UFRJ por meio de fluorescência de Raios-X. O equipamento usado foi o espectrofotômetro RIGAKU, modelo RIX 3100 que operou com tubo de ródio de 4 kW.

3.2.1.10. Porcentagem dos óxidos de ferro

A análise das porcentagens dos óxidos de ferro foi realizada pelo Laboratório de Análises Mineraias – LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Mineraias – CPRM e foi determinada através de três procedimentos:

Determinação de Fe²⁺ (FERROSO) por volumetria

A determinação de Fe²⁺ (FERROSO) por volumetria foi realizada por um procedimento laboratorial interno do laboratório baseado em ESPÍNOLA *et al* (1960), para faixas de aplicação de teores superiores a 0,2%.

O Fe correspondente ao Fe²⁺ foi dosado por volumetria após a extração com ácido sulfúrico e ácido fluorídrico e titulado com dicromato de potássio.

O procedimento consta das etapas a seguir:

1. Peso de 0,5 g da amostra pulverizada e transferida para cadinho de platina.
2. Adição de 20 ml de ácido sulfúrico 20%.
3. Adição de 10 ml de ácido fluorídrico.
4. Tamponamento e fervura durante 25 minutos em chapa de aquecimento.
5. Após o tempo estabelecido transferência rápida do cadinho para um béquer plástico contendo 200ml de água deionizada, 5 ml de ácido fosfórico, 5 ml de ácido sulfúrico 1:1 e 10 gotas de difenil amino sulfonato de bário.
6. Titulação com dicromato de potássio N/30 até virada de cor do indicador de incolor para violeta.

Para os cálculos da % de Fe na amostra foi usada a equação 20:

$$\%Fe = \frac{V(ml) \cdot 0,001861}{pa} \cdot 100 \quad (\text{eq. 20})$$

Onde:

1mlK₂Cr₂O₇ N/30 = 0,001861 g de Fe

V = volume gasto de dicromato de potássio N/30

pa = peso da amostra em gramas

Para o cálculo da porcentagem de FeO na amostra multiplicar o resultado encontrado pelo fator estequiométrico 1,2865.

Determinação do Fe total

Para a análise de Fe total pesou-se 0,5 g de amostra que foi misturada com 10 g de tetraborato de lítio PA e feita fusão em cadinho de platina utilizando o aparelho de fusão CLAISSE Flux. As pastilhas foram submetidas à análise em um difratômetro seqüencial de fluorescência de raios-X marca PHILIPS, modelo X' Unique II dotado de tubo de ródio de 3 kW, detector de cintilação, cristal de fluoreto de lítio LiF200 para ferro e software X - 40.

Determinação de Fe₂O₃

Para o cálculo da porcentagem de Fe₂O₃ o resultado da diferença entre o Fe total e Fe²⁺, equivalente ao Fe³⁺, foi multiplicado pelo fator estequiométrico 1,4297.

3.2.1.11. Características de risco ambiental

Carepa

Os ensaios de lixiviação e solubilização da carepa foram fornecidos pela empresa Gerdau e realizados pelo laboratório Analytical Solutions em acordo com as NBR 10005 (ABNT, 1987) e NBR 10006 (ABNT, 1987), respectivamente.

No laboratório as amostras foram fortalecidas e analisadas por Absorção Atômica para a determinação dos metais e em atendimento aos procedimentos abaixo descritos:

Análise de metais: Para as análises de metais uma massa conhecida da amostra foi digerida por uma solução nitroperclórica, levada a um tratamento térmico e analisada utilizando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca PERKIN ELMER, modelo AAnalyst 100. Os métodos estão descritos pelo APHA-AWWA-WPCF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1998) 20th edition. Washington.

- *Sódio*

As amostras foram filtradas e acidificadas a pH < 2 com ácido nítrico. Foi utilizado o método de fotometria de chama. As amostras foram aspiradas diretamente para o equipamento. O equipamento usado foi um fotômetro de chama de emissão da marca Evans Eletroselenium. Este método está descrito pelo APHA –AWWA-WPCF – Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, 20th edition. Pagina 3-17(1998).

- *Cloreto*

As amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo. Ao filtrado adicionou-se 0,5 ml de indicador misto e acidulou-se com ácido nítrico.

As determinações de cloretos nas amostras foram efetuadas através do método de titulometria com o uso do nitrato de mercúrio como titulante, conforme descrito pelo APHA –AWWA-WPCF – Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, 20th edition pagina 4-68 (1998).

- *Sulfato*

Foi utilizado o método turbidimétrico, com a precipitação do íon sulfato em meio ácido através da adição de cloreto de bário. As amostras foram tratadas com carvão ativado, seguidas de filtração. As leituras foram efetuadas em espectrofotômetro no campo visível em comprimento de onda em 420nm. O equipamento usado foi um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2000. O método está descrito pelo APHA –AWWA-WPCF – Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, 20th edition, página 4-178 (1998).

Pó de despoeiramento

Os ensaios de lixiviação e solubilização do pó de despoeiramento foram fornecidos pela empresa Gerdau e realizados pelo laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental em acordo com as NBR 10005 (ABNT, 1987) e NBR 10006 (ABNT, 1987) respectivamente.

Análise dos parâmetros inorgânicos: Os métodos analíticos e de tratamento de amostras foram baseados nas seguintes fontes:

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^a Edition - 1995
- FEEMA. Manual do Meio Ambiente – Métodos. Rio de Janeiro, Dicomt, 1983. v.2.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / Method 3051). Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – 1996.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / 7000 Series Methods). Metals Determination – 1996.
- USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods (SW 846 / Method 9045C). Soil and Waste pH – 1996.

E-cat

Os ensaios de lixiviação e solubilização do e-cat foram realizados no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotécnica da COPPE/UFRJ de acordo com a NBR 10005 e 10006 (ABNT, 2004). Os metais foram analisados no espectrofotômetro de Absorção Atômica PERKIM ELMER, modelo AA300.

3.2.1.12. Determinação do pH

A determinação do pH dos resíduos consistiu na medição do potencial elétrico por meio de um eletrodo combinado imerso em uma suspensão sólida (resíduo) / líquida (água deionizada) na proporção 1:100 em agitação constante.

O ensaio foi executado no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ através do Analisador pH / fluoretos – PM 606 F marca Analion e o eletrodo de vidro Analion, modelo V620.

3.2.1.13. Análise termogravimétrica (TGA)

O instrumento utilizado para as análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTA) convencionais foi um analisador termogravimétrico, marca Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110 próprio para a termogravimetria. O suporte utilizado permitiu que as análises de TG e DTA fossem simultâneas. A atmosfera utilizada foi uma mistura oxidante (87% nitrogênio e 13% de oxigênio) com vazão total de 61mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10K.min⁻¹, desde temperaturas ambientes até 1073K. O ensaio foi executado no Laboratório do Núcleo de Catálise do PEQ/COPPE/UFRJ.

3.2.2. SEGUNDA ETAPA

Estudo experimental exploratório

A segunda etapa constou dos seguintes estudos exploratórios através das metodologias descritas a seguir:

3.2.2.1. Análise comportamental dos resíduos com diversos teores de água e de solução concentrada de Af (85%)

Neste estudo foi executada uma pesquisa exploratória do comportamento à temperatura ambiente de cada um dos resíduos: P, M, e C, quando adicionados com diversos teores de água (destilada) e de solução de Af (85%).

Comportamento de P

Para analisar o comportamento de P, para cada amostra, 50 g de resíduo foram pesadas e colocadas em vasilhames plásticos (copinhos de café) identificados. Separadamente foram pesados os diversos teores correspondentes de água destilada e de solução concentrada de Af a 85% (FIGURA 3.8 [a]).



FIGURA 3.8 – [a] Pesagem dos materiais, [b] Medição da temperatura.

Inicialmente foi adicionada a água ao resíduo e feita uma mistura manual, com uma espátula de inox, até total homogeneização da massa.

Após a homogeneização da massa foi adicionada a solução de Af, e iniciada nova mistura manual iniciando a cronometragem do tempo de mistura, até a cristalização da pasta.

Durante o período de mistura foi determinada a temperatura máxima de reação através de termômetro digital manual infravermelho (escala de – 50 a 700 °C) (FIGURA 3.8 [b]).

Após 24 horas as amostras foram inspecionadas visualmente e submetidas a ranhuras feitas com uma espátula para se avaliar o grau de resistência à abrasão durante o processo de solidificação que foi classificado como: baixo, médio e alto.

Comportamento de M

Semelhantemente a P, o comportamento de M foi avaliado, para cada 30 g do resíduo, pesadas e colocadas em vasilhames plásticos (copinhos de café) identificados. Separadamente foram pesadas a água destilada e a solução concentrada de Af a 85%. Após pesagem a água foi adicionada ao resíduo e feita uma mistura manual, utilizando uma espátula de inox, até total homogeneização da massa. A solução de Af foi adicionada à massa após a homogeneização, e iniciada a cronometragem do tempo de mistura. A leitura das temperaturas da reação (máxima e ao final da mistura) foi determinada com o termômetro digital manual infravermelho (escala de – 50 a 700 °C).

Após 24 horas as amostras foram inspecionadas visualmente e submetidas à teste de resistência à abrasão a ranhuras feitas com uma espátula para se avaliar o grau de resistência à abrasão durante o processo de solidificação que foi classificado como: baixo, médio e alto.

Comportamento de C

Para analisar o comportamento de C, 20 g do resíduo foram pesadas, colocadas em um vasilhame plástico (copinho de café). Inicialmente foram adicionadas ao pó 10g de água destilada (25%) e misturadas com espátula de inox sendo posteriormente adicionadas 10 g (25%) de solução de Af (85%) e novamente misturadas até completa homogeneização da massa. A mistura, em forma de

pastas, foi inspecionada visualmente e pela introdução de uma espátula de inox na massa durante vários dias seguidos.

3.2.2.2. Análise comportamental de misturas com diferentes proporções dos resíduos siderúrgicos e variados teores de água e de solução concentrada de H_3PO_4 (85%)

A intenção deste experimento foi avaliar o comportamento dos dois resíduos siderúrgicos (ricos em óxidos de ferro) quando misturados em diferentes proporções de modo a se obter informações sobre o tempo de mistura, a temperatura da reação e a formação de matriz cimentícia.

Comportamento de M + P

Para analisar o comportamento de diversos teores de M + P, para cada amostra, foi pesado um total de 30 g de resíduos e colocadas em vasilhames plásticos (copinhos de café) identificados. Separadamente foram pesados os diversos teores correspondentes de água destilada e de solução concentrada de Af a 85%. Seqüencialmente foi adicionada a água ao resíduo e feita a mistura manual inicial, com uma espátula de inox, até total homogeneização da massa. Após a homogeneização da massa foi adicionada a solução de Af, e iniciada nova mistura manual dando-se o início da cronometragem do tempo de mistura que foi mantido até o ponto em que a massa pudesse ser vertida em consistência pastosa, antes da cristalização.

Durante o período de mistura foi feita a leitura da temperatura máxima de reação através de termômetro digital manual infravermelho.

As amostras foram deixadas curar ao ar livre à temperatura média ambiente de 28 °C e após 24 horas foram desmoldadas, inspecionadas visualmente e arranhadas com uma espátula para se avaliar o grau de resistência à abrasão do material que foi classificado como: baixo, médio e alto.

Neste ensaio exploratório foi realizado um total de 85 amostras.

3.2.2.2. Ensaio físico-químico de cada um dos resíduos e de uma mistura de resíduos siderúrgicos

A análise físico-química utilizada foi uma adaptação do ensaio desenvolvido pelo indiano CHADA (1971) para a dosagem de solo-cimento e aperfeiçoado por CASANOVA (1992) para a determinação da atividade pozolânica em materiais.

O objetivo deste ensaio foi verificar a variação volumétrica ocorrida em função do grau de reação dos resíduos quando adicionado o Af.

Foram feitos ensaios para M, P e C individualmente e para a mistura de M e P na proporção de 3:1 respectivamente.

O ensaio consistiu nos seguintes procedimentos:

1. Os resíduos secos foram pesados e colocados em várias provetas de 250 ml graduadas com precisão de leitura de 2 ml:
 - 30 g para P (6 provetas)
 - 20 g para M (7 provetas)
 - 20 g para C (6 provetas)
 - 21 g para M e 7 g para P (5 provetas)
2. Acrescentou-se água destilada suficiente para atingir a marca de 150 ml.
3. Acrescentou-se a solução de Af (85%) em porcentagens variadas, destinando-se uma proveta para testemunha (sem adição de Af).
4. Após a adição da porcentagem de Af, agitou-se vigorosamente a mistura com o objetivo de se obter uma total homogeneização.
5. Completou-se o nível com água destilada até 250 ml, tendo-se o cuidado de lavar as paredes das provetas.
6. Após um repouso por um período de 24 horas em bancada isolada de vibrações, procedeu-se à primeira leitura do volume aparente ocupado pelo sedimento em suspensão.

7. Após cada leitura agitou-se manualmente a suspensão em cada proveta, utilizando-se uma haste de baquelita, tomando o cuidado de fazê-lo durante o mesmo intervalo de tempo.
8. Diariamente as leituras foram repetidas assim como a operação descrita no item 7, até obtenção de leituras constantes ou decrescentes.

Segundo os pesquisadores citados, a proveta que apresentar a maior variação volumétrica da suspensão com relação à testemunha corresponderá àquela que estabelece a melhor relação de equilíbrio entre o resíduo e o agente aglutinador.

3.2.2.4. Ensaios de determinação do pH por titulação, de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H₃PO₄ (42,5%)

O objetivo desta análise foi determinar a quantidade de Af (42,5%) e o tempo necessário para reduzir a 2,0 o pH de cada um dos resíduos. Os ensaios constaram dos seguintes procedimentos:

- Em um béquer de 250 ml foi preparada uma solução (1%), com 150 ml de água deionizada e 1,5 g de pó de cada resíduo, e mantida agitada (com agitador magnético).
- Após a estabilização do pH da solução (1%) foi iniciada a cronometragem entre os intervalos de tempo de adição de Af (42,5%).
- A solução de Af (42,5%) foi adicionada através de uma bureta, gota a gota.
- Quando estabilizados, foram anotados os valores de pH e o intervalo tempo entre as leituras até obter-se um valor aproximado de 2,0 para o pH.

Ao final do ensaio, foram registrados o tempo total e o consumo de Af (42,5%) medido em ml na escala da bureta.

Um segundo ensaio foi executado em função das adições de Af (42,5%) serem feitas em menores intervalos de tempo sem aguardar a completa estabilização do pH entre as adições.

Os ensaios foram realizados no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotécnica da COPPE/UFRJ com o Analisador de pH / fluoretos – PM606 F e o eletrodo de vidro marca Analion, modelo: V620.

3.2.3. TERCEIRA ETAPA

Busca de formulações e seus comportamentos

A busca de uma formulação para a produção de cerâmicas se baseou nos seguintes procedimentos:

3.2.3.1. Formulações pela mistura dos resíduos ricos em óxidos de ferro (redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através de Fe)

Esta fase do estudo se destinou à metodologia de cálculo para estipular formulações de misturas entre os resíduos ricos em óxidos de ferro (P e M) de modo a se conseguir a redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através da adição de Fe, equilibrando os teores constantes em cada resíduo.

3.2.3.2. Comportamento da mistura Fe_2O_3 :Fe (49:1) e diversos teores de solução de H_3PO_4 (42,5%) e H_2O

Após a formulação da mistura de pós, para avaliar o seu comportamento, algumas amostras foram moldadas (FIGURA 3.9) em anéis de teflon de 48,50 mm de diâmetro por 20,20 mm de altura e outras em copos plásticos (de café) através dos seguintes procedimentos:

1. Pesagem dos materiais: Mistura 49:1 e solução de Af (42,5%) + H_2O
2. Em um recipiente cerâmico, adição da solução à mistura 49:1
3. Mistura intermitente dos materiais com espátula de inox e cronometragem da mistura até o início de cristalização/pega da pasta
4. Anotação da temperatura de reação

5. Preenchimento dos moldes
6. Cura em temperatura e meio ambiente
7. Desmolde após três dias e
8. Inspeção visual das amostras

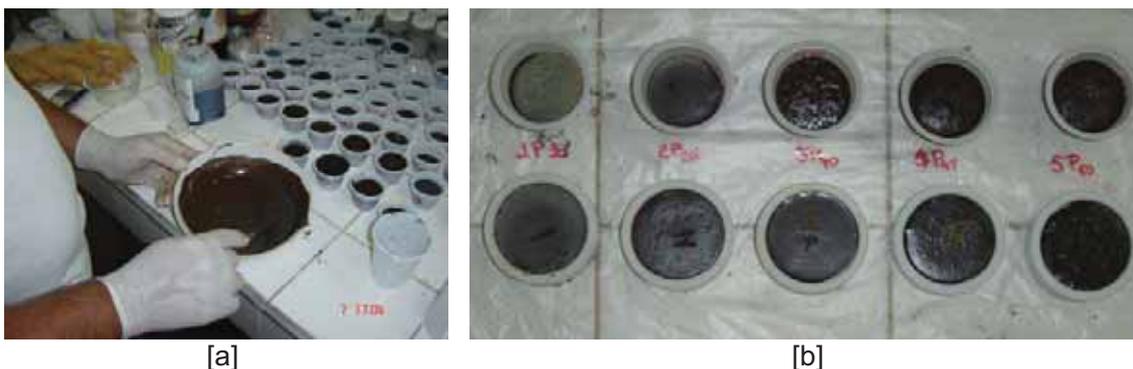


FIGURA 3.9 – Procedimento das misturas [a] e amostras [b].

3.2.3.3. Ensaio de determinação do pH por titulação da mistura 49:1 quando adicionada de solução de H_3PO_4 (42,5%)

O procedimento adotado para este ensaio foi o mesmo descrito no item 3.2.2.4. – Ensaio de titulação do pH de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H_3PO_4 (42,5%).

3.2.3.4. Formulação de três misturas a partir da mistura 49:1 em função do equilíbrio das valências dos óxidos de ferro (equivalência em gramas)

Esta fase do estudo aprimorou através de cálculos a formulação da mistura 49:1 de modo a conseguir formulações que situassem as valências dos óxidos de ferro dentro dos limites de porcentagens estipulados por ALOY *et al* (1998), onde o método de formação das matrizes inclui a formação de uma mistura de óxidos de

ferro em proporções em massa de: FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄ se situando respectivamente entre (25 – 40)%, (40 – 10)%, e (35 – 50)%.

3.2.3.5. Comportamento da mistura 1 e diversos teores de solução de H₃PO₄ (85%) e H₂O

A exploração do comportamento da mistura 1 foi feita através da moldagem de amostras conforme a metodologia relatada no item 3.2.3.2.

3.2.3.6. Cálculo da adição do resíduo e-cat como agregado à massa da misturas 1, 2 e 3

Levando em consideração que as análises dos resíduos ricos em óxido de ferro apresentaram, além dos óxidos de ferro, um certo porcentual de outras matérias inorgânicas, que poderiam participar da composição da massa como agregado, para cada uma das três misturas formuladas no item 3.2.3.4. foram calculadas as possíveis proporções de incorporação do resíduo e-cat na composição final da massa.

3.2.3.7. Comportamento das misturas 1, 2 e 3 mais o resíduo e-cat e solução de H₃PO₄ (42,5%)

Após os cálculos para a adição de C à massa, massas com as três formulações de misturas: 1, 2, e 3 foram produzidas para analisar os seus comportamentos em um ensaio de avaliação de tempo de mistura, temperatura de reação e aspecto visual do solidificado através da metodologia:

1. Peso de cada uma das misturas: 1, 2 e 3
2. Peso de C
3. Peso da solução de Af (42,5%)

4. Mistura dos pós em recipiente de plástico (copo de água) até completa homogeneização dos pós.
5. Adição da solução de Af (42,5%)
6. Mistura intermitente da pasta até o ponto de início de cristalização/pega.
7. Cronometragem do tempo de mistura.
8. Anotação da temperatura máxima de reação.
9. Cura das amostras em meio ambiente natural.
10. Desmolde e inspeção visual das amostras após três dias.
11. Inspeção visual e avaliação do solidificado.

3.2.3.8. Caracterização da mistura 3 mais e-cat no traço 1,5:4,0

A caracterização da massa e da granulometria do material resultante da mistura 3 adicionada de C no traço 1,5 : 4 foi feita no Setor de Caracterização de Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ segundo a metodologia dos itens 3.2.1.1. e 3.2.1.3. anteriormente descritos.

3.2.3.9. Comportamento da mistura 4 e diversas concentrações de solução de H_3PO_4

A metodologia para a exploração do comportamento das pastas compostas pela mistura 4 foi a mesma relatada no procedimento do item 3.2.3.7., com a ressalva de que as diversas concentrações de solução de Af foram previamente preparadas e deixadas esfriar até a estabilização de suas temperaturas com a temperatura ambiente do laboratório.

A mistura da pasta foi conduzida até o ponto de pega e a temperatura foi coletada a cada 2 minutos. Após 48 horas as amostras foram desmoldadas e os solidificados visualmente inspecionados foram classificados em: ótimo. bom, regular, médio e fraco.

3.2.4. QUARTA ETAPA

Avaliação das propriedades do solidificado

Para a confecção dos diversos corpos de prova foi adotado um procedimento padrão operacional de produção de solidificados e para a avaliação das principais propriedades mecânicas, físicas e ambientais foram adotados os seguintes métodos e ensaios:

3.2.4.1. Procedimento operacional para a produção de solidificados a partir das composições de formulações pré-estabelecidas

Para a produção dos diversos solidificados (corpos de prova) a partir das diversas composições de formulações o esquema operacional passou a ser a seqüência dos itens ilustrados pela FIGURA 3.10.

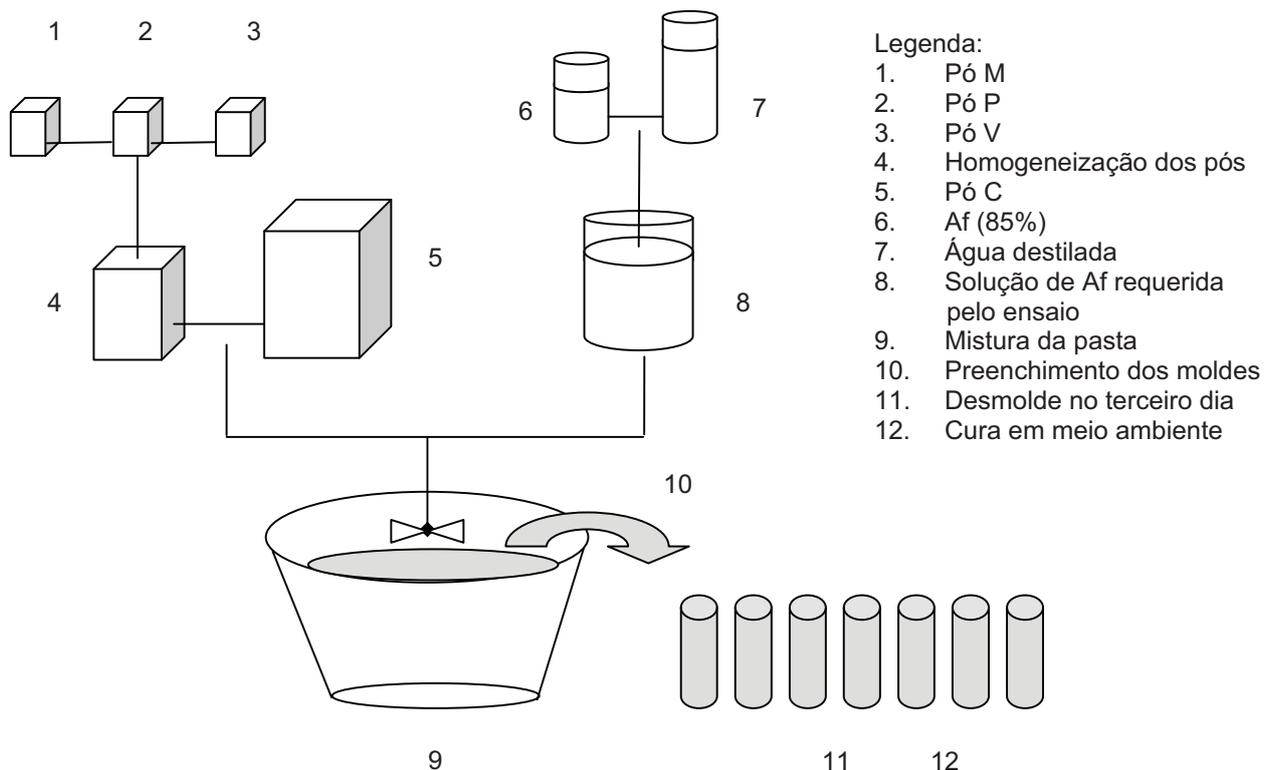


FIGURA 3.10 – Esquema do procedimento de produção dos solidificados.

Para cada estudo em questão foram calculadas as quantidades de material necessárias e o procedimento operacional foi executado na seguinte ordem, ilustrado pela FIGURA 3.11:

1. Diluição da solução de Af na porcentagem requerida e resfriamento à temperatura ambiente (pelo fato da reação ser exotérmica, a solução permanecia em repouso até completa estabilização da temperatura).
2. Pesagem e mistura manual a seco até a total homogeneização dos materiais ricos em óxidos de ferro (P + M + V) nas porcentagens da mistura 3.
3. Pesagem da massa de C e incorporação à mistura anterior com nova mistura manual até completa homogeneização dos pós (mistura 4).
4. Verificação da temperatura da solução de Af e adição à mistura dos pós.
5. Início e cronometragem da mistura manual da pasta até a consistência de início de pega (a mistura ainda podia ser vertida no molde).
6. Leitura da temperatura da pasta em intervalos de tempo regulares.
7. Enchimento dos moldes até total preenchimento e nivelamento dos corpos de prova.
8. Desmolde após três dias.
9. Identificação e pesagem dos corpos de prova.
10. Cura em meio ambiente laboratorial por 7, 21, 28 e 60 dias, conforme a necessidade do ensaio.



FIGURA 3.11 – Processo de produção de solidificados.

3.2.4.2. Resistência à compressão e resistência à tração

Devido à capacidade da prensa, para a realização dos ensaios de resistência à compressão e tração foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões menores que as usuais, moldados em tubos de PVC com as seguintes medidas:

- Diâmetro = 3,90 cm
- Altura = 8,00 cm
- Área da base = 11,94 cm²
- Volume = 95,52 cm³

De cada composição de formulação (pasta) foram confeccionados de 9 a 12 corpos de prova cilíndricos.

A grande maioria dos corpos de prova necessitou ser extraída dos moldes por meio de macaco hidráulico FIGURA 3.12 [a] (raras foram as vezes em que ocorreu retração suficiente para que eles pudessem ser desmoldados manualmente).

Antes da ruptura os corpos de prova ficaram submersos em água durante 6 horas sendo posteriormente levemente enxugados com papel absorvente.

O equipamento usado para a ruptura dos corpos de prova foi uma prensa eletromecânica marca WYKEHAM FARRANCE. Os ensaios ocorreram à velocidade constante igual a 0,5 mm/min, obedecendo ao limite de 0,5 MPa por segundo (NBR 7215 - ABNT, 1982).

As medidas de carga foram obtidas por um anel dinamométrico fixado à prensa com capacidade máxima de 10 toneladas. Os valores de leitura obtidos no relógio da célula de carga foram convertidos em valores de força (F em kgf) multiplicando-os pelo fator de correção: 7,47.

Para cada composição de formulação foi adotado como resultado dos ensaios a média dos valores dos corpos de prova.

Ensaio de resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão se baseou na NBR 7215 (ABNT, 1996) e os corpos de prova (3, 7, 28 e 60 dias de cura) foram submetidos à carga axial estando seu eixo longitudinal verticalmente posicionado (FIGURA 3.12 [b]) em relação aos pratos da prensa. Com raras exceções os corpos de prova apresentaram as superfícies das bases desniveladas e quando levemente desniveladas estas foram lixadas com lixa fina até total correção das imperfeições.

Os valores de F foram convertidos em valores de resistência à compressão pela equação 21:

$$\sigma_r = \frac{F}{\pi \times r^2} \quad (\text{eq. 21})$$

onde:

σ_r = resistência à compressão em kgf/cm²

F = força em kgf

r = raio do corpo de prova em cm

Ensaio de resistência à tração

Para o ensaio de compressão diametral, ou ensaio de tração indireta, criado pelo Prof. Fernando Luiz Lobo Carneiro, os corpos de prova aos 28 dias foram posicionados horizontalmente em relação aos pratos da prensa, através de uma ferramenta específica para o ensaio em questão (FIGURA 3.12 [c]), ficando seu eixo longitudinal perpendicular à aplicação da carga axial (NBR 7222; ABNT, 1994).

Os valores obtidos de F foram convertidos em valores de resistência à tração pela equação 22:

$$\sigma_t = \frac{2F}{\pi \times d \times t} \quad (\text{eq.22})$$

onde:

σ_t = resistência à tração em kgf/cm²

F = força em kgf

d = diâmetro do corpo de prova em cm

t = comprimento do corpo de prova em cm



[a]



[b]



[c]

FIGURA 3.12 – [a] Extração dos corpos de prova, [b] Ensaio de resistência à compressão e [c] ensaio de resistência à tração.

3.2.4.3. Determinação do grau de desidratação dos corpos de prova

O grau de desidratação do solidificado foi avaliado através da pesagem dos corpos de prova cilíndricos em balança STARTORIUS, modelo: E. 2000-D, com legibilidade de 0,001 g em três etapas durante o processo de cura aos 3, 28 e 90 dias e por desidratação forçada em estufa a 105 ± 5 °C (até constância da massa).

A média das massas obtidas de cada lote de composição de mistura foi convertida em porcentagem de perda de água pela equação 18, item 3.2.1.2.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Geotécnica da COPPE/UFRJ.

3.2.4.4. Determinação da densidade dos corpos de prova

As densidades (g/cm^3) das diversas composições foram obtidas dividindo-se os resultados médios das massas dos corpos de prova cilíndricos obtidos aos 3, 28 e 90 dias de cura e pelo procedimento de desidratação forçada em estufa a 105 ± 5 °C pelo volume dos corpos de prova ($95,52 \text{ cm}^3$).

3.2.4.5. Ensaio de absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi executado no Laboratório de Materiais e Componentes da Construção (LAMAC) do Instituto Nacional de Tecnologia - INT segundo a NBR 9778 (ABNT, 2005).

Para o ensaio, três corpos de prova cilíndricos, com dimensões nominais de ($\varnothing 39 \times 80 \text{ mm}$) foram moldados e deixados curar em meio ambiente por 60 dias. Cabe salientar que o volume mínimo de cada corpo-de-prova, requerido para a realização do ensaio em argamassa, conforme o item 4.1.2.a) da referida norma, é de 195 cm^3 , no entanto, o volume nominal de cada corpo-de-prova ensaiado foi de cerca de $95,52 \text{ cm}^3$.

3.2.4.6. Ensaio de absorção por imersão, da massa específica e índice de vazios

O ensaio de absorção de água por imersão, determinação da massa específica e índices de vazios foi executado no Laboratório de Materiais e Componentes da Construção (LAMAC) do Instituto Nacional de Tecnologia - INT segundo a NBR 9779 (ABNT, 1995).

Para o ensaio, dois corpos de prova tronco-cônico, com dimensões nominais de $\varnothing_{\text{menor}}$ de 50 mm, $\varnothing_{\text{maior}}$ de 70 mm e altura de 100 mm foram moldados e deixados curar em meio ambiente por 60 dias. Cabe salientar que o volume mínimo de cada corpo-de-prova, requerido para a realização do ensaio em

argamassa, conforme o item 5.2. da referida norma, é de 150 cm³, no entanto, o volume nominal de cada corpo-de-prova ensaiado foi de cerca de 282,60 cm³.

3.2.4.7. Ensaio de desgaste por abrasão

O ensaio de desgaste por abrasão foi executado no Laboratório de Materiais e Componentes da Construção (LAMAC) do Instituto Nacional de Tecnologia - INT segundo a NBR 12042 (ABNT, 1992).

Para o ensaio dois corpos de prova prismáticos com dimensões nominais de 70 x 70 x 25 mm foram moldados e deixados curar em meio ambiente por 60 dias.

3.2.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise morfológica da estrutura formada pelos solidificados foram utilizados pequenos fragmentos de amostra representativa positiva, isto é as que se cristalizaram em cerâmica bem formada e de amostra representativa negativa, na qual o processo de S/E não resultou em cerâmica.

As análises foram feitas em dois laboratórios, a saber:

Laboratório de Membranas do PEQ/COPPE/UFRJ

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo: JMS 5300 Os fragmentos das amostras foram colocados em um suporte e submetidas a uma metalização em ouro em uma câmara a frio (JOEL JFC 1500).

As análises foram submetidas à condição de aumento de 75 a 5000 X.

Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IME.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (MEV JSM 5800-LV) marca JEOL. A microscopia eletrônica de varredura

(MEV) foi feita a partir de imagens de elétrons secundários e retroespalhados. O feixe de elétrons (principal) foi gerado a partir de um filamento de tungstênio, cuja tensão variou entre 10 e 25 kV. A distância de trabalho foi fixada entre 20 e 35 mm. Os fragmentos das amostras foram colocados em um suporte e submetidas a uma metalização em ouro.

As análises foram submetidas à condição de aumento de 100 a 5000 X.

3.2.4.9. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As análises por dispersão de energia (EDS) foram executadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IME simultaneamente às análises de DRX. Foi utilizado um equipamento marca NORAN, dotado de rotina ZAF e Bence-Albee para correção composicional, obtendo resultados qualitativos e semiquantitativos da composição química dos solidificados.

3.2.4.10. Análise de Difractometria de Raios - X (DRX)

A difratometria de raios-X foi executada pelo Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Os difratogramas de raios X (DRX) da amostra padrão, obtida pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co $K\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

3.2.4.11. Análise Termogravimétrica (TGA)

O instrumento utilizado para as análises de termogravimetria (TG) e térmicas diferenciais (DTA) convencionais é um analisador termogravimétrico, marca

Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110 próprio para a termogravimetria. O suporte utilizado permitiu que as análises de TG e DTA fossem simultâneas. A atmosfera utilizada foi uma mistura oxidante (87% nitrogênio e 13% de oxigênio) com vazão total de 61 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹, desde temperaturas ambientes até 1073 K.

3.2.4.12. Características de risco ambiental

Para avaliar se o solidificado se traduz em algum risco ambiental, ele foi submetido aos ensaios de lixiviação e solubilização no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotécnica da COPPE/UFRJ de acordo com a NBR 10005 e 10006 (ABNT, 2004). Os metais, com exceção do arsênio e do estanho foram analisados no espectrofotômetro de Absorção Atômica PERKIM ELMER, modelo AA300. Esses dois outros elementos foram analisados através de ICP-Plasma, marca Perkin-Elmer, modelo Optimum 2100 DV.

CAPITULO - 4 RESULTADOS

Os resultados obtidos em cada etapa foram sucessivamente servindo de orientação para os estudos subseqüentes e serão apresentados a seguir com alguns comentários para que a seqüência do procedimento exploratório seja mais facilmente entendida e analisada.

4.1. PRIMEIRA ETAPA

Características físicas químicas e mineralógicas

Os resultados da caracterização física, química e mineralógica dos materiais encontram-se relacionados a seguir:

4.1.1. CAREPA (CA)

4.1.1.a. Análise granulométrica

A curva granulométrica é apresentada na FIGURA 4.1. A carepa apresentou um diâmetro médio predominante entre 0,05 e 0,42 mm.

A TABELA 4.1 mostra que a carepa, do ponto de vista do tamanho granulométrico de suas partículas, é constituída por cerca de 0,6 % de argila, 23,7% em silte, 49,9% em areia fina, 22% em areia média e 3,9 % em areia grossa. Não apresentou nenhuma partícula com diâmetro de pedregulhos.

TABELA 4.1 – Diâmetro dos grãos da CA em mm.

Composição granulométrica (%) Escala ABNT					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
0,6	23,7	49,9	22,0	3,9	0,0

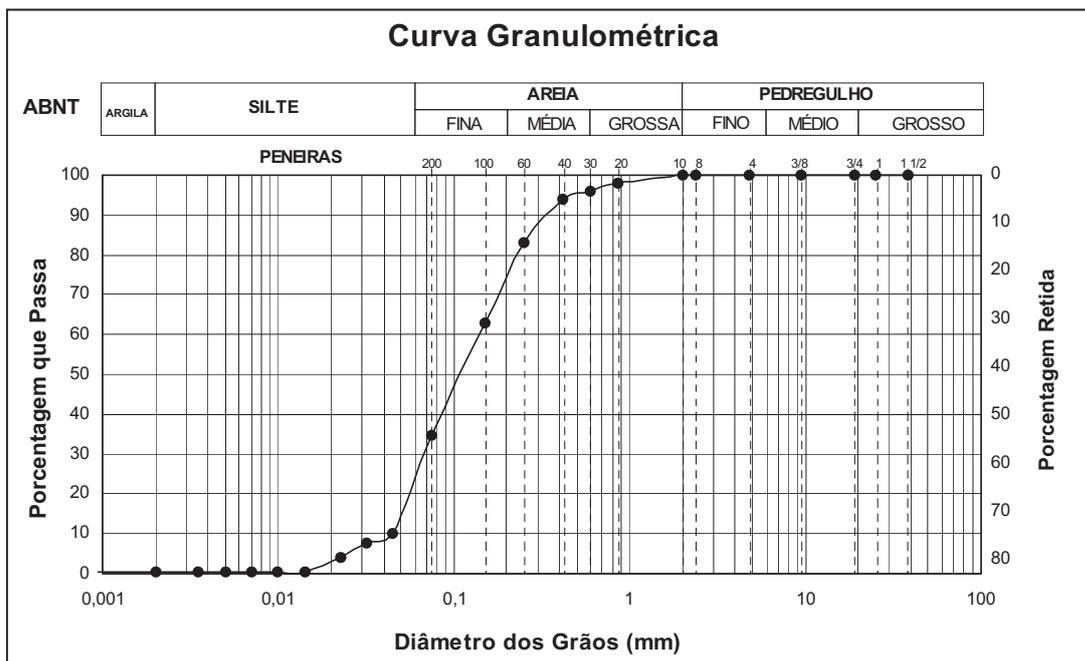


Figura 4.1 – Curva granulométrica da CA.

4.1.1.b. Teor de umidade

O teor de umidade da carepa foi determinado quando esta chegou ao Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ resultando em 0,3%. Portanto o material encontrava-se praticamente isento de umidade, mas segundo o relatório do Laboratório Analytical Solutions fornecido pela Gerdau quando o material foi analisado por eles o teor de umidade da amostra acusou 16,61%.

4.1.1.c. Massa específica real

O resultado obtido foi de 5,44 g/cm³ (5.440 kg/m³).

4.1.1.d. Massa específica unitária

O valor encontrado foi igual 2,02 g/cm³ (2.020 kg/m³).

4.1.1.e. Análise microestrutural (MEV)

As micrografias mostram que os grãos da carepa apresentam uma irregularidade no tamanho das partículas havendo um predomínio de grãos em forma de placas. Os grãos menores se aglomeram devido ao magnetismo e ao teor de umidade.

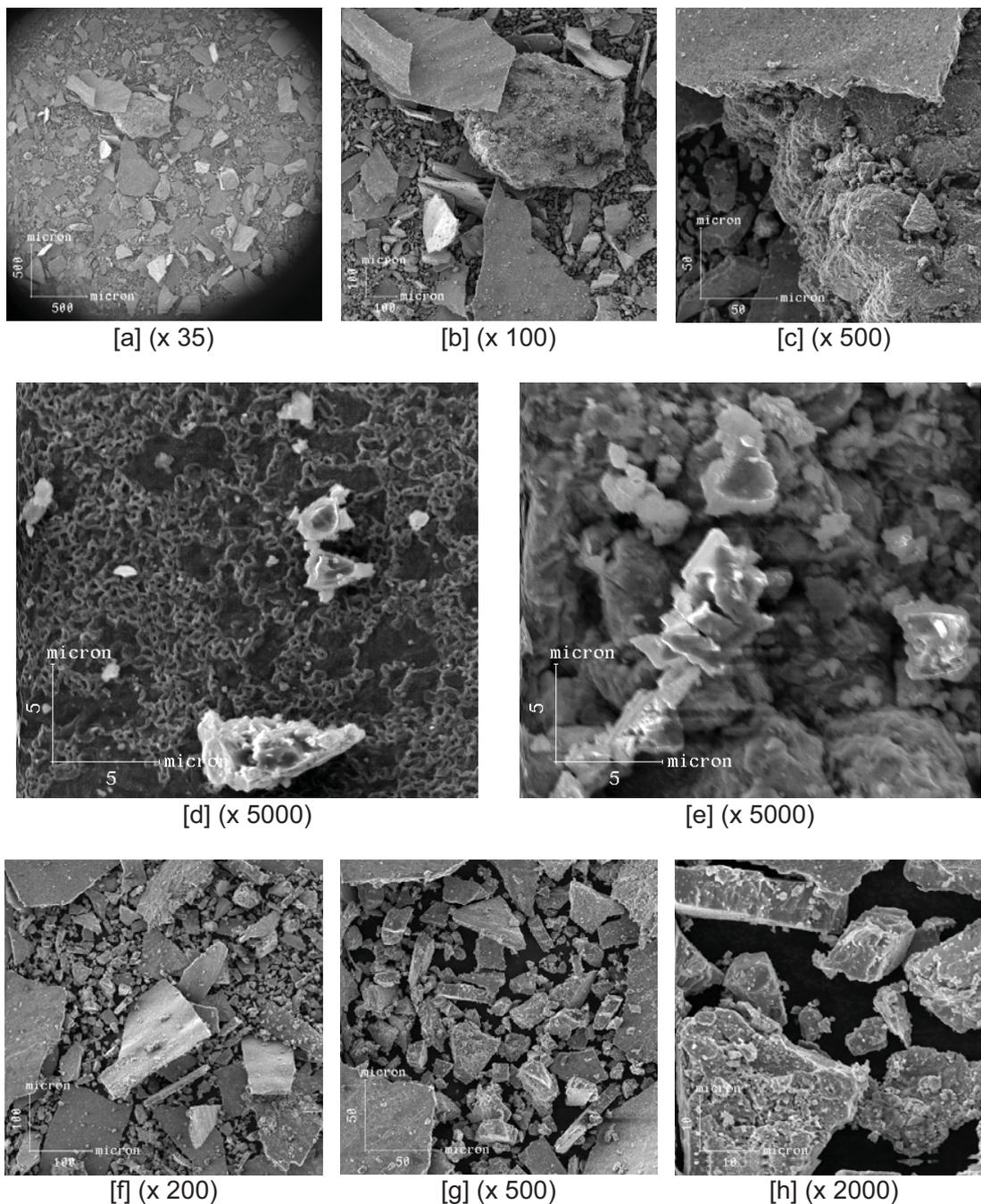


FIGURA 4.2 – Micrografia MEV das partículas da CA, sendo: [a] (35x); [b] (100 x); [c] (500 x); [d] (5000 x); [e] (5000 x); [f] (200 x); [g] (500 x) e [h] (2000 x).

4.1.1.f. Superfície específica

A superfície específica resultou em $0,0023 \text{ m}^2/\text{g}$ que serve para avaliar a área exposta a entrar em contato com a solução fosfática.

4.1.1.g. Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX da carepa mostra a presença de picos referentes aos óxidos de ferro. Os seguintes elementos foram identificados na amostra: wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4).

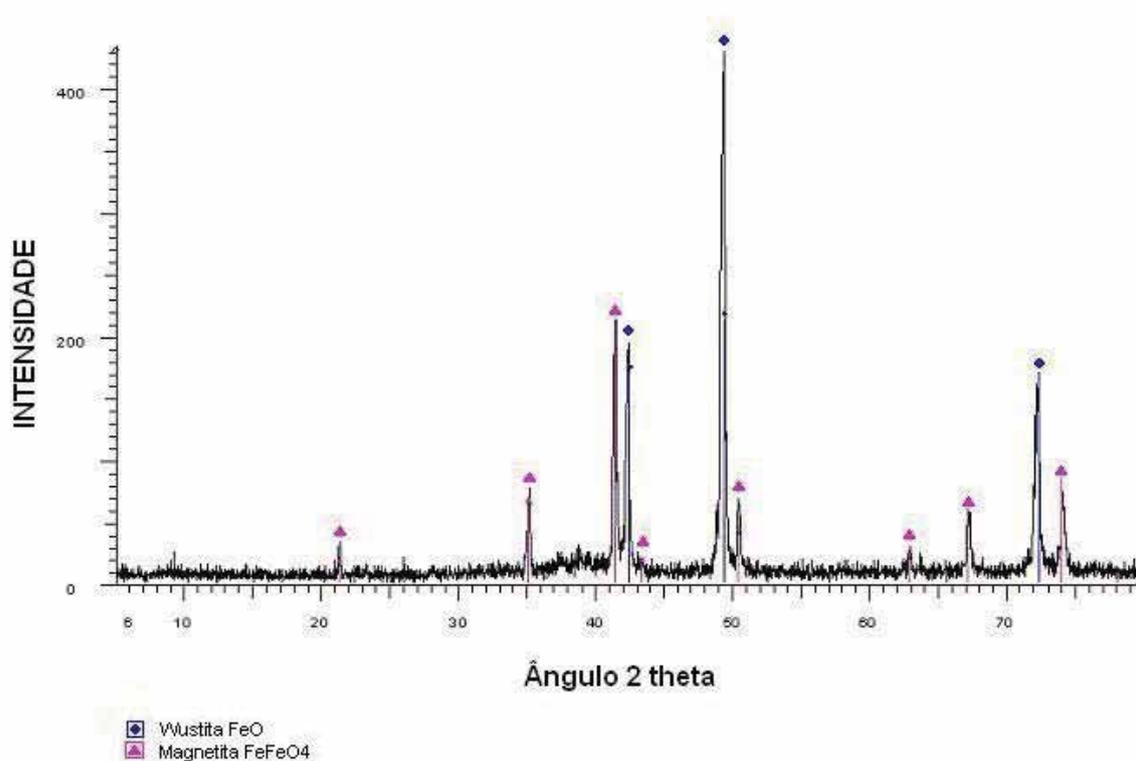


FIGURA 4.3 – Difratograma de Raios-X da CA.

4.1.1.h. Teor total dos metais

Os resultados de massa bruta estão expressos em massa úmida (TABELA 4.2), uma vez que os dados apresentados estão baseados na amostra “como recebida” na época.

TABELA 4.2 – Teor de metais na massa bruta úmida da CA (Laboratório Analytical Solutions, 2002).

Amostra de resíduo (massa bruta úmida) ¹				
Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultados de análises	VMP ²
Cromo VI	mg/kg	0,01	N.D.	100,0
Manganês	mg/kg	1,0	3860	N.L.
Cobre	mg/kg	0,5	1130	N.L.
Chumbo	mg/kg	3	9	1000,0
Ferro	mg/kg	1,0	285000	N.L.
Zinco	mg/kg	0,1	16,6	N.L.
Cadmio	mg/kg	0,2	N.D.	N.L.
Alumínio	mg/kg	10	2080	N.L.
Magnésio	mg/kg	0,2	91,7	N.L.
Silício	mg/kg	100	1870	N.L.

N.D. para não detectado

1 – Segundo NBR 10.004 (ABNT, 1987), Anexo I, listagem número 9.

2 – VMP para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT,1987), Anexo I, listagem número 9.

3 – N.L. para parâmetro não listado pela NBR.

A TABELA 4.3 abaixo traduz o resultado dos dados acima em porcentagens de massa úmida e massa seca uma vez que o teor de umidade foi determinado em 16,61%.

TABELA 4.3 – Porcentagens do teor dos metais em massa úmida e seca, (Laboratório Analytical Solutions, 2002).

Parâmetros	% massa úmida	% massa seca
Cromo VI	-	-
Manganês	1,31	1,09
Cobre	0,38	0,32
Chumbo	0,00	0,00
Ferro	96,92	80,82
Zinco	0,00	0,00
Cádmio	-	-
Alumínio	0,70	0,58
Magnésio	0,03	0,02
Silício	0,63	0,52
TOTAL	99,97	83,35
Água		(16,61)

4.1.1.i. Porcentagem dos óxidos de ferro

A análise das porcentagens dos óxidos de ferro resultou nos dados descritos na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 – Análise química para os óxidos de ferro da CA (LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais –CPRM, 2006).

Óxidos	%
FeO	65
Fe ₂ O ₃	34,7
Fe	0,3
Ferro Total	74,5

4.1.1.j. Características de risco ambiental

Os resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização encontram-se nas TABELAS 4.5 e 4.6 abaixo:

TABELA 4.5 – Ensaio de lixiviação da CA (Laboratório Analytical Solution, 2002).

Amostras de lixiviado ¹				
Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultados de análises	VMP ²
Cádmio	mg/L	0,004	N.D.	0,5
Chumbo	mg/L	0,05	N.D.	5,0
Cromo total	mg/L	0,016	N.D.	5,0

N.D. para não detectado

1 – Segundo NBR 10.004 (ABNT, 1987), Anexo G, listagem número 7.

2 – VMP para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT,1987), Anexo G, listagem número 7.

TABELA 4.6 – Ensaio de solubilização (Laboratório Analytical Solution, 2002).

Amostras de solubilizado ¹				
Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultados de análises	VMP ²
Cádmio	mg/L	0,004	N.D.	0,005
Chumbo	mg/L	0,05	N.D.	0,05
Cromo total	mg/L	0,016	N.D.	0,05
Alumínio	mg/L	0,20	N.D.	0,2
Cloreto	mg/L	0,5	8,3	250,0
Cobre	mg/L	0,010	N.D.	1,0
Ferro	mg/L	0,012	0,299	0,3
Manganês	mg/L	0,012	0,355	0,1
Sódio	mg/L	0,030	4,68	200,0
Sulfato	mg/L	2	4,0	400,0
Zinco	mg/L	0,001	0,015	5,0

N.D. para não detectado

1 – Segundo NBR 10.004 (ABNT,1987), Anexo H, listagem número 8.

2 – VMP para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 1987), Anexo H, listagem número 8.

Pelos resultados apresentados os parâmetros do resíduo que excederam o valor máximo permitido pela NBR 10004, 100005 e 10006 (ABNT, 2004) foram o Ferro e o Manganês no teste de solubilização sendo classificado como Classe II não inerte.

4.1.1.k. Determinação do pH

De acordo com o relatório emitido pelo laboratório Analytical Solutions o pH da amostra enviada pela Gerdau é de 7,10, que foi novamente medido resultando em um pH de 7,05.

4.1.1.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 4.4 mostra a análise termogravimétrica do resíduo CA puro. Pode-se verificar pela curva de TG que há um ligeiro aumento na massa do resíduo com aumento da temperatura de análise. Esse aumento pode ser consequência da reorganização da estrutura morfológica dos materiais que compõem a carepa. Em torno de 500 °C inicia a degradação do material, que apresenta sua maior perda de massa em torno de 700 °C.

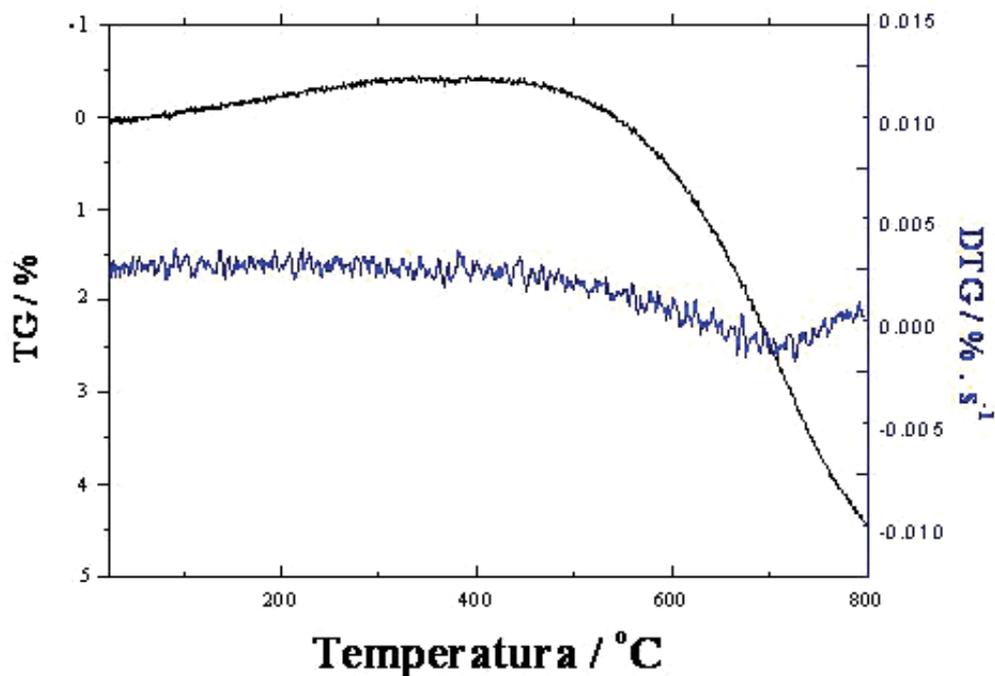


FIGURA 4.4 – Análise termogravimétrica da CA.

4.1.2 PÓ DE DESPOEIRAMENTO DO FORNO ELÉTRICO (PDFE)

4.1.2.a. Análise granulométrica

A curva granulométrica é apresentada na FIGURA 4.5. O pó de despoeiramento apresentou um diâmetro médio predominante entre 0,002 e 0,05 mm.

A TABELA 4.7 mostra que o pó de despoeiramento, do ponto de vista do tamanho granulométrico de suas partículas, é constituída por cerca de 3,9% de argila, 91,8% em silte, 3,8% em areia fina, 0,4% em areia média e 0,1% em areia grossa. Não apresentou nenhuma partícula com diâmetros maiores.

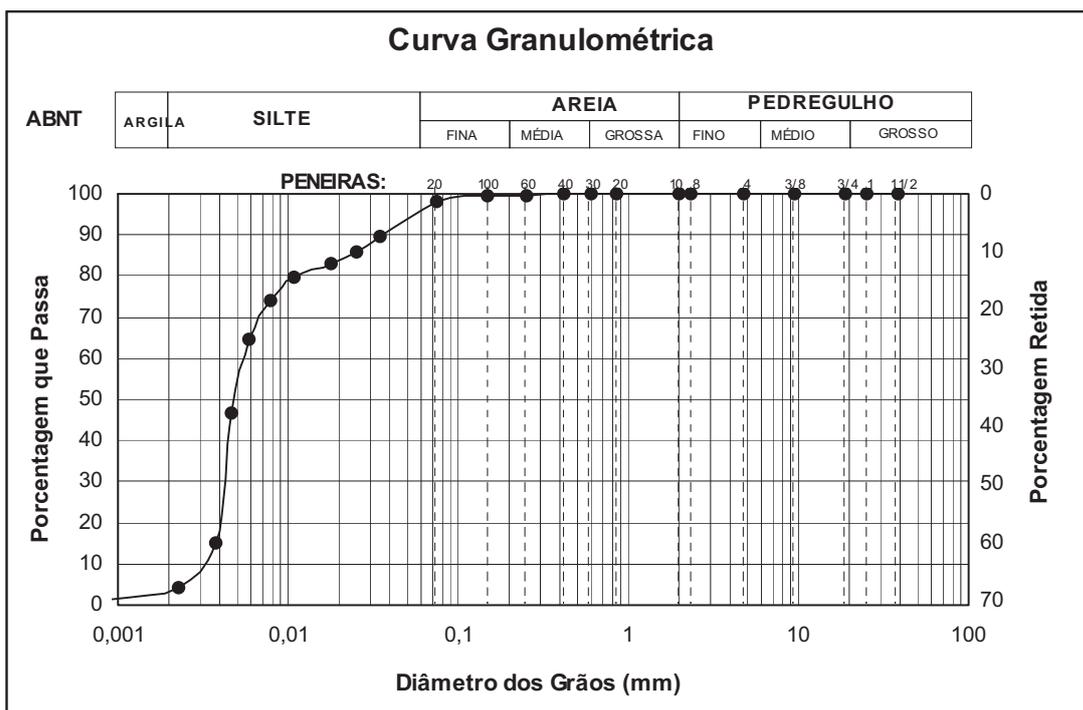


FIGURA 4.5 – Curva granulométrica do PDFE.

TABELA 4.7 – Diâmetro do PDFE em mm.

Composição granulométrica (%) Escala ABNT					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
3,9	91,8	3,8	0,4	0,1	0,0

4.1.2.b. Teor de umidade

O teor de umidade do pó de despoeiramento foi determinado quando este chegou ao Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ e resultou em 0,33 %. Portanto o material quando fornecido para o início do experimento encontrava-se praticamente isento de umidade.

4.1.2.c. Massa específica real

O resultado obtido foi de 4,54 g/cm³ (4.545 kg/m³).

4.1.2.d. Massa específica unitária

O valor encontrado foi igual 0,87 g/cm³ (870 kg/m³).

4.1.2.e. Limites de Atterberg

Os limites de Atterberg: liquidez, plasticidade, e índice de plasticidade, ficaram determinados conforme as TABELAS 4.8 e 4.9 e a FIGURA 4.6 em:

- Limite de liquidez: 18,2%
- Limite de plasticidade: 11,0%
- Índice de plasticidade: 7,2%

TABELA 4.8 – Limite de plasticidade do PDFE.

LIMITE DE PLASTICIDADE						
Número da Cápsula	64	4	5	3	2	
O S E P	Total Úmido	16,14	14,61	15,57	16,25	11,18
	Total Seco	15,81	14,22	15,25	15,80	10,76
	Cápsula	12,75	10,81	12,21	11,81	6,95
	Água	0,33	0,39	0,32	0,45	0,42
	Solo Seco	3,06	3,41	3,04	3,99	3,81
Umidade (%)		10,78	11,44	10,53	11,28	11,02
Limite de Plasticidade		11,01				

TABELA 4.9 – Limite de Liquidez do PDFE.

LIMITE DE LIQUIDEZ											
Número de Golpes	50		40		33		21		12		
Número da Cápsula	691	734	722	596	572	601	867	38	687	598	
O S E P	Total Úmido	18,31	19,04	18,16	18,26	18,52	17,98	18,86	17,20	17,96	17,91
	Total Seco	17,58	18,25	17,48	17,59	17,64	17,30	17,92	16,38	17,17	17,08
	Cápsula	12,97	13,26	13,39	13,53	12,60	13,49	12,98	11,91	13,21	12,99
	Água	0,73	0,79	0,68	0,67	0,88	0,68	0,94	0,82	0,79	0,83
	Solo Seco	4,61	4,99	4,09	4,06	5,04	3,81	4,94	4,47	3,96	4,09
Umidade (%)		15,8	15,8	16,6	16,5	17,5	17,8	19,0	18,3	19,9	20,3
Umidade Média (%)		15,8		16,6		17,7		18,7		20,1	

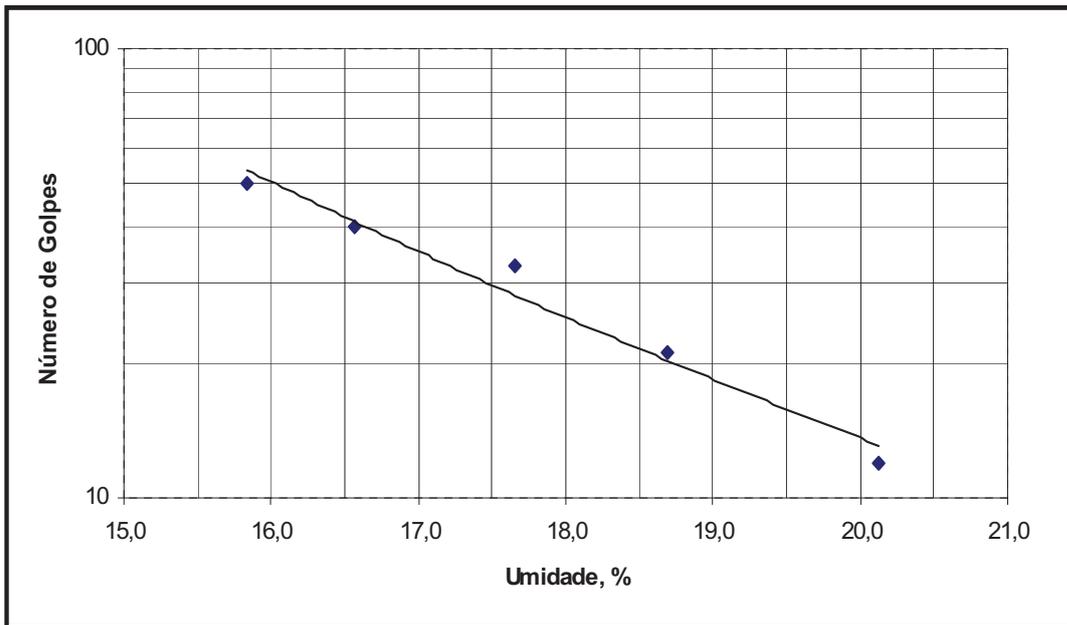


FIGURA 4.6 – Número de golpes e porcentagens de umidade.

4.1.2.f. Superfície específica

A superfície específica do pó de despoejamento resultou em $4,5672 \text{ m}^2/\text{g}$, definida em função das pequenas dimensões de suas partículas.

4.1.2.g. Determinação do pH

De acordo com o relatório fornecido pela Gerdau e emitido pelo laboratório de resíduos industriais do Centro de Tecnologia Ambiental, SISTEMA FIRJAN, o pH da amostra é de 9,60, que foi novamente medido resultando em um pH de 9,76.

4.1.2.h. Análise microestrutural (MEV)

As micrografias (FIGURA 4.7) mostram que os grãos do pó de despoeiramento apresentam aglomerações devido a certa umidade e tamanho de partículas muito pequenas.

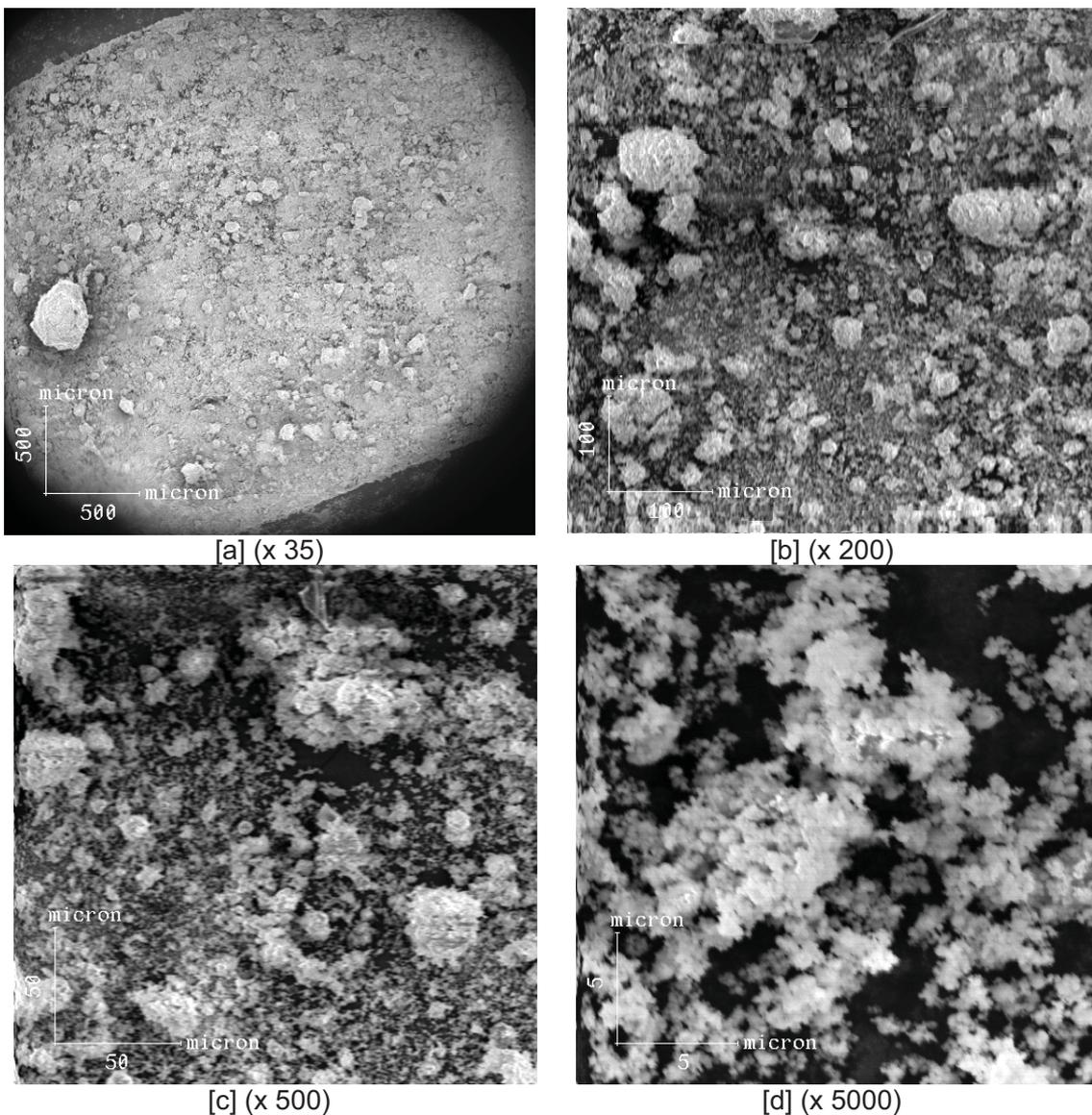


FIGURA 4.7 – Micrografia MEV das partículas do PDFE, sendo: [a] (35 x); [b] (200 x); [c] (500 x); [d] (5000 x).

4.1.2.i. Difração de Raios-X (DRX)

Os picos de difração do pó de despoejamento correspondem à estrutura cristalina do material. Esses picos são atribuídos à presença, principalmente, da magnetita e da hidroxiapatita.

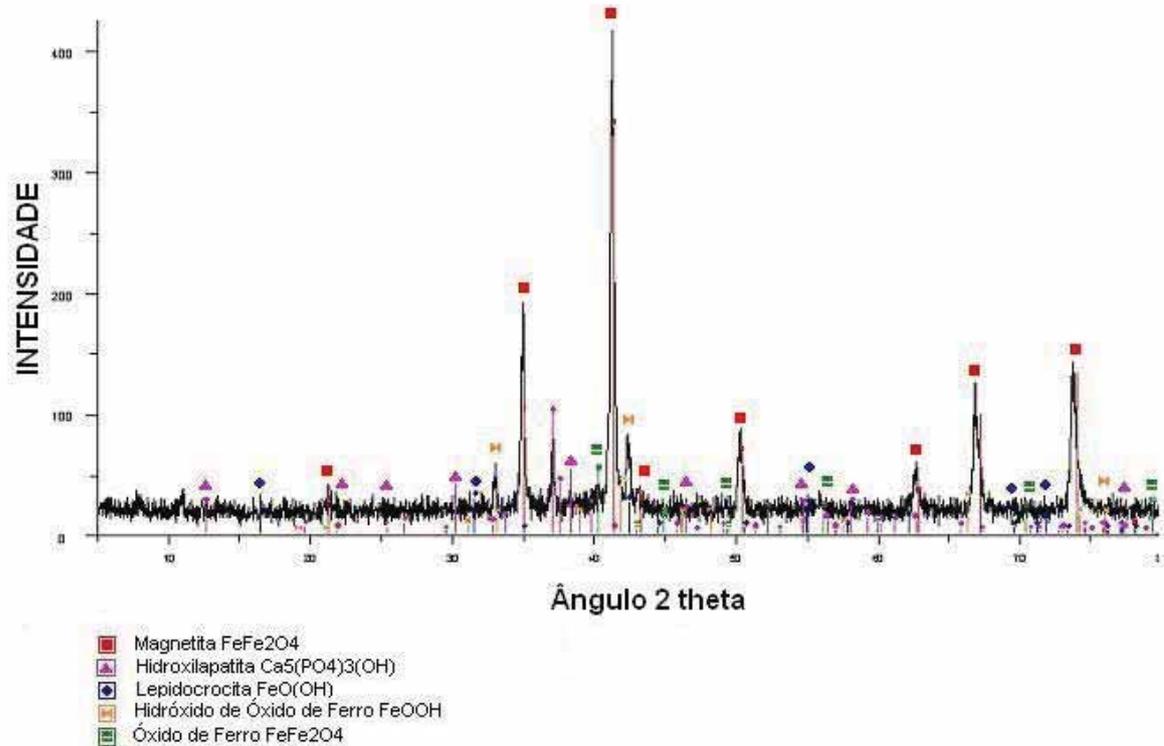


FIGURA 4.8- Difratograma de Raios-X do PDFE.

4.1.2.j. Teor total dos metais

Os resultados de massa bruta estão expressos em forma de porcentagens dos óxidos, segundo a TABELA 4.10.

TABELA 4.10 – Porcentagens dos óxidos na massa bruta do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).

Óxidos	%	Óxidos	%
Al ₂ O ₃	0,44	SnO ₂	0,3
CdO	0,06	P ₂ O ₅	0,36
CaO	3,87	MgO	4,1
PbO	0,91	NiO	0,048
Cu ₂ O ₃	0,04	K ₂ O	2,86
Co ₂ O ₃	0,4	SiO ₂	22,8
Cr ₂ O ₃	1,1	Na ₂ O	0,46
Fe ₂ O ₃	44	ZnO	15,15

A dosagem da ferro, na forma Férrica (Fe⁺³) e Ferrosa Fe⁺²), está expressa como Fe₂O₃.

4.1.2.k. Porcentagem dos óxidos de ferro

A análise das porcentagens dos óxidos de ferro resultou nos dados descritos na TABELA 4.11:

TABELA 4.11 – Análise química para os óxidos de ferro do PDFE (LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, 2006).

Óxidos	%
FeO	1,9
Fe ₂ O ₃	55,3
Fe	42,8
Ferro Total	40,2

4.1.2.I. Características de risco ambiental

Os ensaios de lixiviação e solubilização do pó de despoeiramento encontram-se respectivamente e apresentados nas TABELAS 4.12 e 4.13.

TABELA 4.12 – Ensaio de lixiviação do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).

Amostras de lixiviado ¹				
Parâmetros	Unidade	Resultados	VMP²	Resíduo bruto
Cádmio	mg/L	8	0,5	162
Chumbo	mg/L	28	5,0	8528
Cromo total	mg/L	< 0,20	5,0	1523
Arsênio	mg/L	< 0,001	5,0	-
Bário	mg/L	0,4	100	-
Mercúrio	mg/L	< 0,001	0,1	-
Prata	mg/L	< 0,05	5,0	-
Selênio	mg/L	< 0,001	1,0	-
Fluoretos	mg/L	8,9	150	-

N.D. para não detectado

1 – Segundo NBR 10.004 (ABNT1987), Anexo G, listagem número 7.

2 – VMP para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT1987), Anexo G, listagem número 7.

TABELA 4.13 – Ensaio de solubilização do PDFE (Laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental, 2002).

Amostras de solubilizado ¹				
Parâmetros	Unidade	Resultados	VMP²	Resíduo bruto

Cádmio	mg/L	< 0,0005	0,005	162
Chumbo	mg/L	1	0,05	8528
Cromo total	mg/L	0,3	0,05	1523
Alumínio	mg/L	< 0,03	0,2	3132
Cloretos	mg/L	8512	250,0	-
Cobre	mg/L	< 0,06	1,0	1226
Ferro	mg/L	< 0,1	0,3	310424
Manganês	mg/L	< 0,04	0,1	-
Sódio	mg/L	1221	200,0	2846
Sulfatos	mg/L	2061	400,0	-
Zinco	mg/L	0,2	5,0	107767
Arsênio	mg/L	< 0,001	0,05	-
Bário	mg/L	< 0,09	1,0	-
Mercúrio	mg/L	< 0,001	0,001	-
Prata	mg/L	< 0,05	0,05	-
Selênio	mg/L	0,004	0,01	-
Cianetos	mg/L	0,020	0,1	-
Dureza	mg/L	2275	500	-
Fenol	mg/L	0,060	0,001	-
Fluoretos	mg/L	8,9	1,5	-
Nitratos	mg/L	9,8	10,0	-

N.D. para não detectado

1 – Segundo NBR 10.004 (ABNT,1987), Anexo H, listagem número 8.

2 – VMP para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT,1987), Anexo H, listagem número 8.

Segundo os resultados apresentados os parâmetros do teste de lixiviação que excederam o valor máximo permitido pela NBR 10004, 10005 e 10006 (ABNT, 2004) foram: o cádmio e chumbo e do teste de solubilização foram: chumbo, cromo total, sódio, cloretos, dureza, fenol, fluoretos e sulfatos. Desse modo o resíduo foi classificado como perigoso, classe I, não inerte, o que requer que ele seja depositado em aterro controlado e protegido da chuva.

4.1.2.m. Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 4.9 mostra as curvas de TG e DTG do resíduo PDFE puro. Pode-se verificar através dessas curvas que a degradação desse material se dá lentamente, de acordo com o aumento da temperatura.

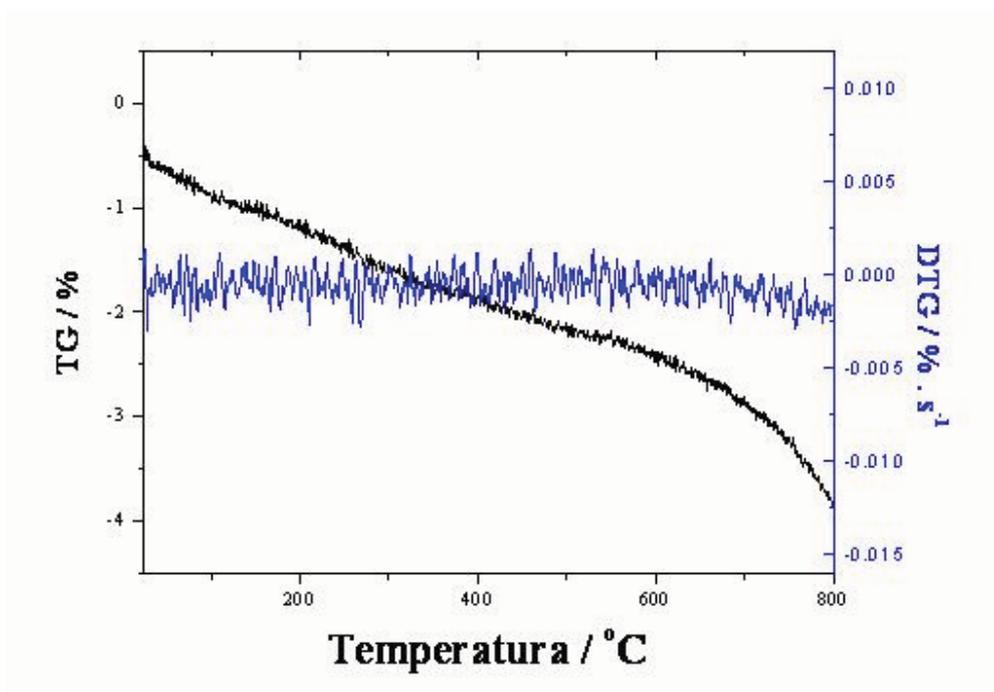


FIGURA 4.9 – Análise termogravimétrica do PDFE.

4.1.3. CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (E-CAT)

4.1.3.a. Análise granulométrica

A curva granulométrica é apresentada na FIGURA 4.10. O e-cat apresentou um diâmetro médio entre 0,05 e 0,1 mm (TABELA 4.14) e um valor de coeficiente de não uniformidade de 2,5.

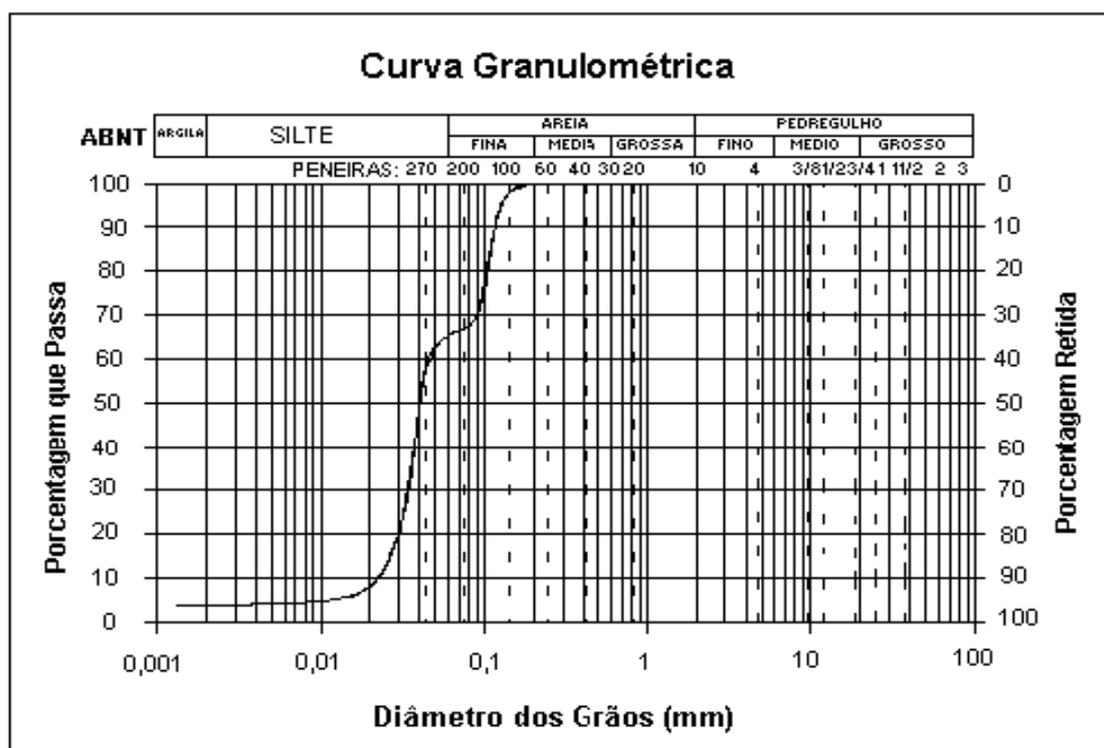


FIGURA 4.10 – Curva granulométrica do E-CAT.

A FIGURA 4.10 mostra que o e-cat do ponto de vista granulométrico é constituído de cerca de 35 % fração areia fina, 60% silte e 5% argila conforme apresentado na TABELA 4.14.

TABELA 4.14 – Diâmetro dos grãos do E-CAT em mm.

Composição granulométrica (%) Escala ABNT					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
0,5	60,0	35,0	0,0	0,0	0,0

4.1.3.b. Teor de umidade

O teor de umidade do e-cat quando referendado à torta em base úmida é da ordem de 68,9%. Entretanto o material recebido foi em base seca com teor de umidade igual a zero. Assim sendo o material foi considerado isento de umidade.

4.1.3.c. Massa específica real

O resultado da massa específica real foi de 2,45 g/cm³ (2.450 kg/m³).

4.1.3.d. Massa específica unitária

O valor encontrado foi igual 0,89 g/cm³ (890 kg/m³).

4.1.3.e. Superfície específica

A superfície específica resultou em 210 m²/g.

Os elevados valores encontrados para a superfície específica são explicados pela estrutura altamente porosa que o resíduo apresenta.

4.1.3.f. Análise microestrutural (MEV)

As micrografias mostram que as partículas do E-CAT apresentam a forma esférica bem definida e de diferentes tamanhos. Na resolução 5000 x verifica-se a porosidade do grão.

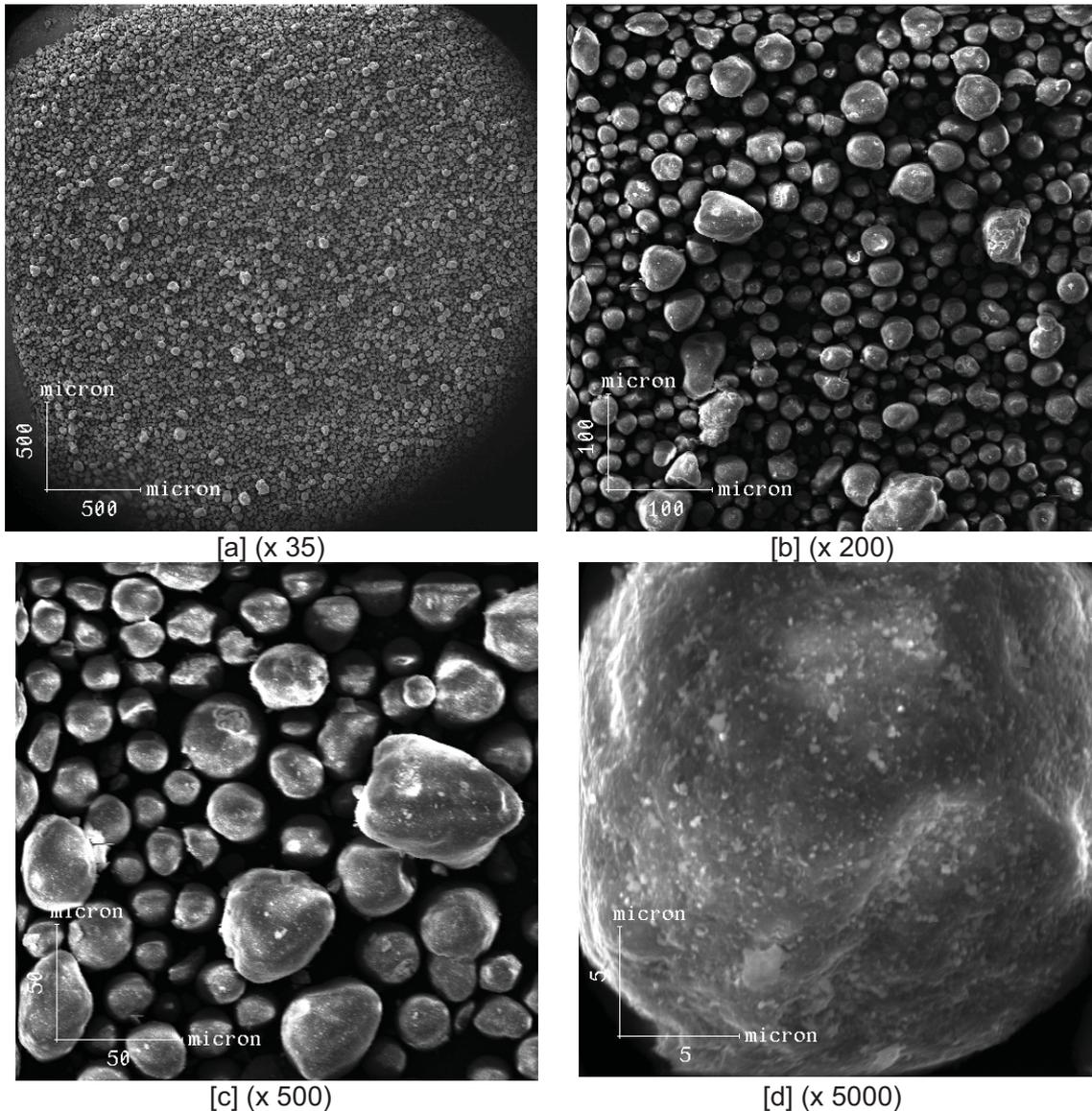
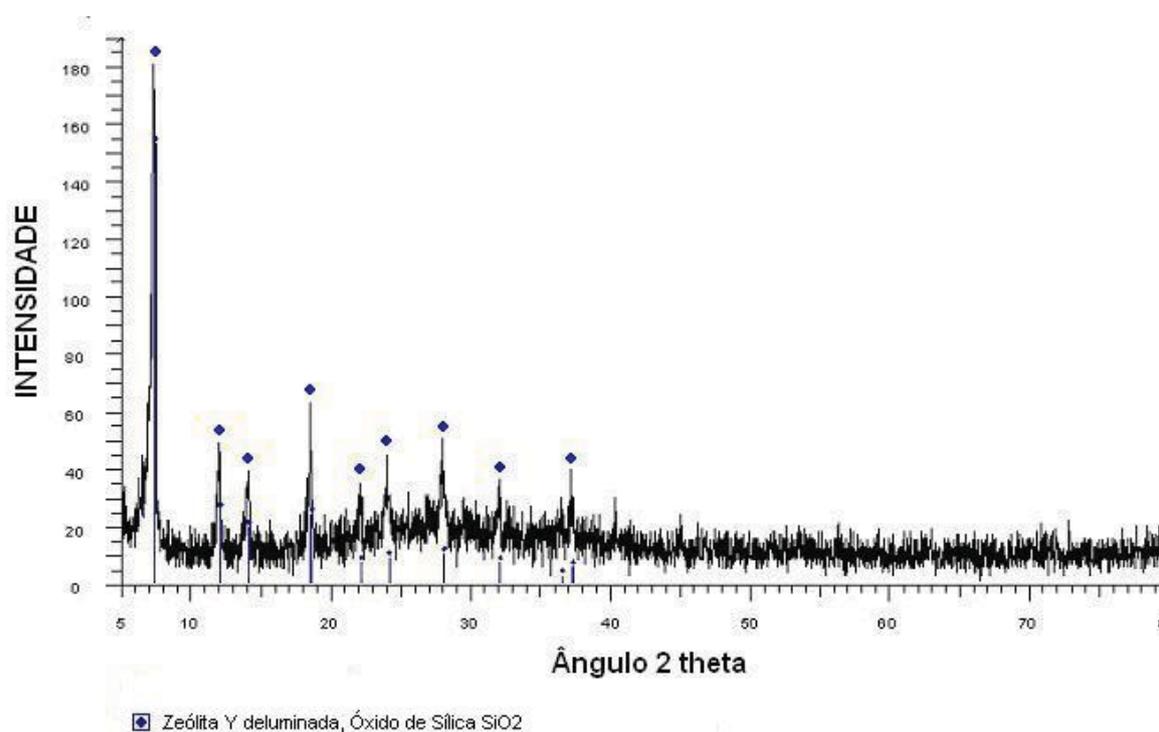


FIGURA 4.11 – Micrografia MEV das partículas do E-CAT, sendo: [a] (35 x); [b] (200 x); [c] (500 x); [d] (5000 x).

4.1.3.g. Difração de Raios-X (DRX)

Os picos de difração compreendidos entre (5 e 30)° correspondem à estrutura cristalina de uma zeólita do tipo Y, contendo SiO₂. A FIGURA 4.12 mostra os resultados da DRX do e-cat.



4.12 – Difratograma de Raios-X do E-CAT.

4.1.3.h. Teor total dos metais

A composição química do resíduo encontra-se apresentada na TABELA 4.15.

TABELA 4.15 – Porcentagens dos óxidos na massa bruta do E-CAT.

Óxidos	(%)
SiO ₂	53,9
Al ₂ O ₃	32,0
Fe ₂ O ₃	0,4
Na ₂ O	9,4
CaO	-
K ₂ O	-
SO ₃	-
MgO	-
Perda ao Fogo	4,18

A análise química revela que o e-cat é constituído principalmente de SiO₂ e Al₂O₃, elementos químicos que correspondem à cerca de 90 % da composição química ponderal desse material.

A análise estequiométrica efetuada a partir da composição química do e-cat, indica que sua fórmula molecular pode ser aproximadamente dada como: Na₉(AlO₂)₉(SiO₂)₁₅, com PM (peso molecular) = 2124.

4.1.3.i. Características de risco ambiental

Os resultados relativos ao risco ambiental são apresentados na TABELA 4.16

TABELA 4.16 – Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização para o E-CAT.

METAIS SOLUBILIZADOS	METAIS LIXIVIADOS
----------------------	-------------------

Elemento	E-cat (mg/l)	VMP ¹ (mg/l)	Elemento	E-cat (mg/l)	VMP ² (mg/l)
Co	N.D	-	Co	0,007	5,0
Cd	<0,001	0,005	Cd	N.D.	0,5
Cr	0,001	0,05	Cr	N.D.	5,0
Pb	N.D.	0,05	Pb	N.D.	5,0
Ni	0,010	-	Ni	0,068	-
V	5,15	-	V	0,682	
Cu	N.D.	1,0			
Nb	0,05	-			
Ta	N.D.	-			
W	N.D.	-			
Se	N.D.	-			
As	0,013	-			
Hg	N.D.	-			
Dureza	12	500			

VPM¹ = para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), Anexo H, listagem número 8;

VPM² = para valor máximo permitido, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), Anexo G, listagem número 7;

- = elementos não incluídos na norma;

ND = não detectado; ou seja, se presente, o elemento químico está abaixo do limite de detecção da técnica de análise química (absorção atômica).

A partir da tabela acima se pode perceber que nenhum dos elementos constituintes do e-cat apresentou concentração superior aos valores máximos permitidos pela NBR 10004, 10005 e 10006 (ABNT, 2004), o que leva a concluir que o resíduo se classifica como Classe III – Inerte. Ou seja, o e-cat, utilizado na pesquisa não é tóxico e nem perigoso.

4.1.3.j. Determinação do pH

O pH do e-cat foi determinado quando esta chegou ao Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ resultou em 7,04.

4.1.3.k. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TG do e-cat mostra que esse material dá início a sua degradação a uma temperatura menor do que 200 °C. Esse resultado é comprovado pela análise de DRX do e-cat, onde a estrutura morfológica da zeólita Y já sofreu alguma alteração devido a degradação deste material, durante sucessivos processos de craqueamento catalítico.

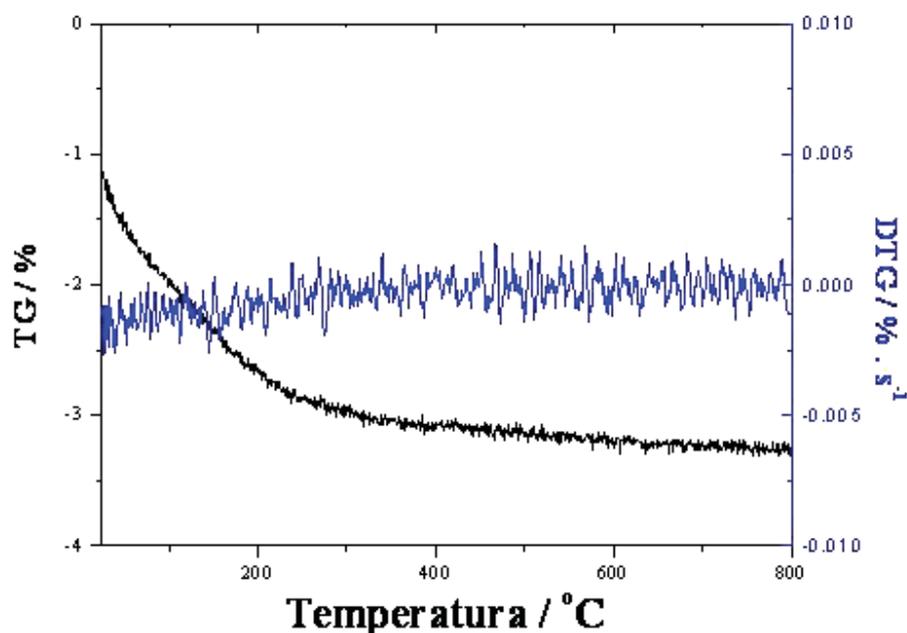


FIGURA 4.13 – Análise termogravimétrica do E-CAT.

4.2. SEGUNDA ETAPA

Os resultados do estudo experimental exploratório do comportamento das reações dos diversos resíduos encontram-se relacionados abaixo:

4.2.1. Análise comportamental dos resíduos com diversos teores de água e de solução concentrada de Af (85%)

A intenção da segunda etapa foi explorar o comportamento dos resíduos “*in natura*” em meio ambiente natural, frente à adição da água e seqüencialmente à adição de Af.

4.2.1.1. Comportamento de P

A massa de P utilizada no ensaio, os teores de água e Af, os dados obtidos durante a reação e a avaliação da resistência à abrasão do solidificado para amostras de P / Af / H₂O encontram-se na TABELA 4.17.

TABELA 4.17 – Proporções de água destilada e Af (solução a 85%) em relação à massa de resíduo P e dados das reações.

Massa de P (g)	H ₂ O %	Af (sol. 85%) %	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão p/Af / H ₂ O
50	16	3	2	36	Baixo
50	18	3	3	35	Baixo
50	20	3	5	34	Baixo
50	20	5	1	38	Baixo
50	25	5	2	37	Baixo
50	30	5	3	31	Médio
50	18	7,5	1	45	Baixo
50	19	7,5	1	43	Médio

50	20	7,5	1	41	Médio
50	18	10	-	60	Médio
50	19	10	-	55	Médio
50	20	10	-	50	Médio
50	30	10	3	42	Médio
50	35	10	4	40	Baixo
50	40	10	6	38	Baixo
50	20	15	-	80	Alto
50	25	15	1	75	Alto
50	30	15	2	71	Alto
50	20	20	-	90	Alto
50	25	20	-	87	Alto
50	30	25	1	95	Alto

Algumas observações puderam ser anotadas durante o experimento:

- Ao ser adicionada a água ao resíduo, este demora a adsorvê-la e leva alguns minutos até que haja uma total homogeneização. Provavelmente isto se deva ao fato dos grãos do resíduo estarem contaminados por óleo utilizado durante o processamento do aço também verificado por CUNHA *et al* (2006).
- Ao ser adicionada a água houve a formação de bolhas durante os primeiros minutos de mistura o que provavelmente indica a geração de gases.
- Ao ser adicionada a solução de Af ocorreu uma lenta dissolução dos grãos do resíduo ocorrendo uma formação de sols por hidrólise.
- A solução aquosa rapidamente leva a formação de um gel com aumento da viscosidade e cristalização envolta do núcleo não reagido de cada grão do resíduo.

- Devido ao curto período de reação, a quantidade de núcleos não reagida é muito alta e o produto tem um aspecto grosseiro conforme a FIGURA 4.11 (esse período de reação e a temperatura são conseqüências das concentrações de H₂O e de Af variadas).



FIGURA 4.11 – Foto de amostras de carepa com Af.

- O aumento da quantidade de H₂O aumenta o tempo de mistura e diminui a temperatura de reação e a resistência à abrasão do material formado.
- Aumentando Af para 5% e H₂O para 30% a reação é instantânea, em uma temperatura relativamente baixa, aumentando a resistência do material formado.
- Af a 7,5% e H₂O a 20% a reação é bastante exotérmica e forma-se um material mais resistente em pouco tempo.
- Para Af acima de 10% e H₂O acima de 18% o resíduo precipita, se solidifica e a solução resultante fica na superfície da amostra.
- Para Af abaixo de 7,5% e H₂O acima de 18% o resíduo precipita, mas não se solidifica.

- Para teores da água abaixo de 20% e Af acima de 15% não há tempo suficiente de reação para que possa acontecer a dissolução dos grãos, pois a cristalização (endurecimento) é imediata.
- Quanto maior o teor de Af utilizado, maior é a temperatura de reação e mais rápido se dá o processo de cristalização.
- Teores de solução de Af abaixo de 15% não solidificaram o resíduo em matriz cimentícia. As amostras se desagregaram.
- O tempo de reação (muito rápido; de segundos há poucos minutos) se mostrou de difícil controle para um processo de industrialização.

Pode-se verificar por esses resultados que há um limite de H₂O a ser acrescentado à carepa. Esse limite está em torno de 20% de H₂O. Acima dessa concentração a reação torna-se mais demorada, menos exotérmica, causando conseqüentemente a formação de um material menos resistente. Neste limite de H₂O de 20% para concentrações de Af acima de 15% a reação é instantânea, bastante exotérmica e forma um material de alta resistência à abrasão. O tempo de mistura é dependente das concentrações de H₂O e Af, pois a liberação de calor acelera a reação, diminuindo o tempo.

4.2.1.2. Comportamento de M

A massa de M utilizada no ensaio, os teores de água e Af, os dados obtidos durante a reação e a avaliação da resistência das amostras de M / H₂O / Af encontram-se na TABELA 4.18. Foram anotadas as maiores temperaturas de cada reação e as temperaturas ao final da mistura.

TABELA 4.18 – Proporções de água destilada e Af (solução a 85%) em relação à massa de resíduo M e dados de reação.

Massa M (g)	H ₂ O %	Af (sol. 85%) %	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)		Grau de resistência à abrasão
				Inicial	Final	
30	35	10	-	38	36	Baixo

30	40	10	3	38	35	Baixo
30	50	10	5	38	34	Baixo
30	60	10	6	38	33	Baixo
30	40	15	1	39	37	Baixo
30	50	15	10	41	37	Baixo
30	40	20	7	46	39	Baixo
30	50	20	11	46	37	Baixo
30	40	25	7	45	37	Baixo
30	50	25	8	41	39	Médio
30	40	30	3	53	41	Médio
30	50	30	7	48	41	Baixo
30	35	35	2	52	38	Médio
30	40	35	7	59	38	Alto
30	40	40	7	58	47	Alto
30	40	45	5	45	41	Alto
30	40	50	5	65	43	Alto

Algumas observações puderam ser anotadas durante o experimento:

- O tempo de mistura da pasta é função do teor de água podendo durar de poucos a vinte minutos.
- A adição de solução de Af deu início a uma rápida reação exotérmica, com formação de bolhas durante os primeiros minutos, liberando o odor característico de geração de gases e dissolução do resíduo, com a formação de sols por hidrólise.
- A mistura leva à formação de um gel que aumenta rapidamente a viscosidade e se cristaliza em poucos minutos.
- O aumento da concentração de H₂O aumentou o tempo de mistura, com diminuição da liberação de calor ao final da reação, porém a resistência do material formado ainda é baixa.

- O aumento de H₂O em 10% tornou a reação muito mais lenta (10 minutos), porém muito mais exotérmica, devido ao aumento da concentração de Af para 15%.
- Para uma concentração de Af de 20%, e aumento na concentração de H₂O, de 40 para 50%, ocorre um ligeiro aumento no tempo da reação, porém com uma maior liberação de calor, com a formação de um material ainda com baixa resistência.
- A concentração de Af acima de 25%, forma um material mais resistente, porém com processos mais exotérmicos, atingindo a temperatura aproximada de 65 °C e um tempo de reação de aproximadamente 7 minutos.
- A relação sólido/líquido (H₂O + Af) abaixo de 50% não dá meios de homogeneizar a mistura.
- Teores de Af abaixo de 35% e H₂O abaixo de 40% não solidificaram o resíduo em matriz cimentícia. As amostras se desagregaram.
- Teores de solução de Af acima de 30% deixam a mistura com aspecto plástico sem aderir às superfícies de contato (vasilhame e espátula) e a temperatura de reação decresce mais rapidamente.
- Em algumas concentrações de Af e H₂O a massa se solidificou em tempo de reação curto (de segundos a poucos minutos) sendo de difícil controle em processo de industrialização.
- Apesar do tempo de reação ser muito rápido e grau de dissolução de M ser alto; as boas amostras apresentaram um aspecto visual melhor que as amostras executadas com P, provavelmente devido a granulometria menor e a plasticidade dos grãos (FIGURA 4.12).
- As maiores temperaturas foram registradas logo no início da reação, tendendo a diminuir logo em seguida durante o processo de mistura.

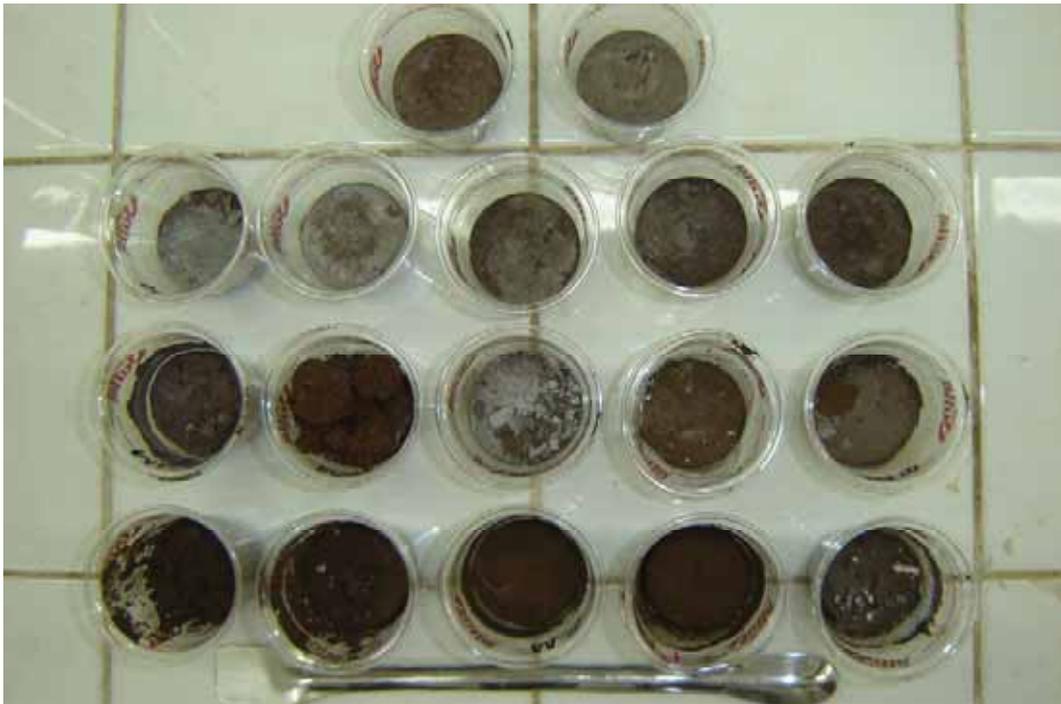


FIGURA 4.12 – Foto de amostras de pó de despoejamento do forno elétrico com Af.

4.2.1.3. Comportamento de C

O comportamento de C foi avaliado em uma só amostra com a concentração de Af de 25% e H₂O de 25% que demonstrou que:

- Durante a adição da água ocorreu uma grande adsorção do líquido devido à microestrutura altamente porosa da zeólita.
- Após a mistura da solução de Af houve a emanção de odores, provavelmente devido à liberação de gases (CO₂).
- A reação de cimentação realizada à temperatura ambiente não ocorreu nem de imediato, nem em médio prazo (dias).
- Não houve aumento de temperatura na reação, a exceção do aumento da temperatura exercida pela reação de mistura da água com Af.
- Após várias semanas a mistura começou a apresentar sinais de endurecimento, devido à evaporação da água e um leve sinal de solidificação que talvez se deva a um processo longo de reação existente entre alguma impureza (óxidos presentes) em C e a solução de Af.

Ao final desta primeira etapa ficou constatado que:

Os resíduos siderúrgicos P e M reagiram frente à adição de Af. No entanto, certas amostras, reagiram e formaram um solidificado instantaneamente, o que dificulta a exploração industrial devido ao curto espaço de tempo do processo de produção. O resíduo da indústria petrolífera C não se mostrou reativo em curto período de tempo.

4.2.2. Análise comportamental de misturas com diferentes proporções dos resíduos siderúrgicos e variados teores de água e de solução concentrada de H_3PO_4 (85%)

A intenção do segundo estudo foi explorar o comportamento reativo de misturas dos dois resíduos, que *“in natura”* demonstraram ser bastante reativos, frente à adição da água e seqüencialmente à adição de Af. Desse modo porcentagens entre M e P foram variadas de 10 a 90% e os teores de Af fixados em 10, 15 e 20%. A água foi quantificada de modo a fornecer fluidez à pasta.

4.2.2.1. Comportamento de M + P

A FIGURA 4.13 ilustra as amostras do experimento e as TABELAS de 4.19 a 4.27 descrevem as massas de M e de P utilizadas no ensaio, os teores de água e Af, os resultados obtidos durante a reação e a avaliação do grau de resistência do solidificado final.



FIGURA 4.13 – Amostras realizadas no experimento.

TABELA 4.19 – Proporções de massa para 90% de M e 10% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
27	3	40	10	-	37	Baixo
27	3	40	15	1	40	Médio
27	3	40	20	2	85	Alto
27	3	50	10	4	40	Baixo
27	3	50	15	6	55	Médio
27	3	50	20	3	70	Alto
27	3	60	10	6	40	Baixo
27	3	60	15	8	50	Médio
27	3	60	20	10	60	Alto

Como já havia sido observado as misturas formadas com 20% de Af apresentaram um material mais resistente, com reações mais exotérmicas. O

tempo de mistura pode aumentar também a partir da concentração de H₂O e de Af.

TABELA 4.20 – Proporções de massa para 80% de M e 20% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H₂O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
24	6	40	10	2	47	Baixo
24	6	40	15	3	55	Médio
24	6	40	20	5	57	Alto
24	6	40*	20	10	51	Alto
24	6	50	10	5	41	Baixo
24	6	50	15	6	48	Médio
24	6	50	20	10	53	Alto
24	6	60	10	3	42	Baixo
24	6	60	15	7	48	Baixo
24	6	60	20	6	48	Médio

* água gelada a 15 °C

A utilização de água em temperaturas mais baixas diminuiu o calor liberado pela reação e aumentou o tempo de mistura.

O aumento da concentração de H₂O adicionada (50%) para a composição de mistura 80% M e 20% P diminuiu o grau de resistência à abrasão do material formado. Em relação às misturas obtidas nas proporções 90% e 10%, quando se aumentou a proporção de P, o tempo de mistura aumentou e o calor liberado pela reação diminuiu, dependendo das concentrações de H₂O e Af.

TABELA 4.21 – Proporções de massa para 70% de M e 30% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
21	9	30	10	1	50	Médio
21	9	30	15	3	56	Alto
21	9	30	20	2	67	Alto
21	9	40	10	5	49	Baixo
21	9	40	15	11	53	Médio
21	9	40	20	12	54	Alto
21	9	50	10	13	43	Baixo
21	9	50	15	22	51	Baixo
21	9	50	20	21	51	Médio

O aumento da quantidade de H₂O diminuiu o grau de resistência à abrasão do material formado, como já observado, porém aumentou o tempo de mistura e diminuiu o calor de reação.

TABELA 4.22 – Proporções de massa para 60% de M e 40% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
18	12	25	10	1	45	Baixo
18	12	25	15	1	50	Médio
18	12	25	20	2*	55	Alto
18	12	30	10	3	40	Baixo
18	12	30	15	5	45	Médio

18	12	30	20	2	50	Alto
18	12	40	10	3	30	Baixo
18	12	40	15	10	35	Médio
18	12	40	20	2	40	Alto

* pasta com trabalhabilidade para compactação

Nessa composição de mistura (60 / 40% M / P), o tempo de mistura volta a ser curto, porém o calor de reação diminuiu ainda mais, dependendo da concentração de H₂O e Af.

TABELA 4.23 – Proporções de massa para 50% de M e 50% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
15	15	20	10	2	52	Alto
15	15	20	15	1*	58	Alto
15	15	20	20	-*	68	Alto
15	15	25	10	4	49	Médio
15	15	25	15	2**	67	Alto
15	15	25	20	1*	67	Alto
15	15	30	10	2	46	Baixo
15	15	30	15	2**	55	Alto
15	15	30	20	1*	68	Alto
15	15	40	10	3	41	Baixo
15	15	40	15	2	54	Médio
15	15	40	20	2	56	Alto

* pasta com trabalhabilidade para compactação

** pasta com trabalhabilidade para extrusão

O aumento da proporção de P para 50% causou uma melhoria no solidificado em termos de resistência, por isso a dificuldade de se processar a pasta. Porém industrialmente essa proporção é inviável devido ao tempo de mistura muito curto.

TABELA 4.24 – Proporções de massa para 40% de M e 60% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
12	18	20	10	2	52	Alto
12	18	20	15	-**	58	Alto
12	18	20	20	-*	76	Alto
12	18	30	10	4	44	Baixo
12	18	30	15	1	55	Médio
12	18	30	20	2	67	Alto
12	18	40	10	10	41	Baixo
12	18	40	15	6	46	Baixo
12	18	40	20	5	50	Médio

* pasta com trabalhabilidade para compactação

** pasta com trabalhabilidade para extrusão

Nessa composição de mistura (40 / 60% M / P), foram obtidos bons resultados de resistência na menor concentração de H₂O (20%) e um bom resultado para a concentração de 20% de Af, devido o aumento na quantidade de H₂O.

O tempo de mistura se mostrou um pouco mais longo e a liberação de calor menor, para maiores concentrações de H₂O.

TABELA 4.25 – Proporções de massa para 30% de M e 70% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
9	21	20	10	1	47	Médio
9	21	20	15	1*	56	Alto
9	21	20	20	-*	72	Alto
9	21	30	10	2	45	Baixo
9	21	30	15	1	53	Médio
9	21	30	20	1*	67	Alto
9	21	40	10	11	38	Baixo
9	21	40	15	8	40	Baixo
9	21	40	20	4	50	Médio

* pasta com trabalhabilidade para compactação

Os melhores resultados de resistência foram os que tiveram a menor concentração de H₂O. A concentração alta de H₂O diminuiu a resistência gerou tempos maiores de mistura e reações menos exotérmicas.

TABELA 4.26 – Proporções de massa para 20% de M e 80% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
6	24	30	10	3	41	Baixo
6	24	30	15	2	51	Médio
6	24	30	20	1	64	Alto
6	24	40	10	8*	40	Baixo
6	24	40	15	6	44	Baixo

6	24	40	20	4	52	Médio
6	24	50	10	3*	38	Baixo
6	24	50	15	2*	41	Baixo
6	24	50	20	2*	45	Médio

* massa com consistência líquida

A adição de 20% de Af e 30% de H₂O resultou em boa resistência, com tempo menor e reação mais exotérmica.

O aumento de H₂O não forneceu material com alta resistência. Houve diminuição do tempo de mistura e aumento da liberação de calor.

TABELA 4.27 – Proporções de massa para 10% de M e 90% de P, teores de água e Af (solução a 85%) em relação à massa total e dados de reação.

Massa de M (g)	Massa de P (g)	H ₂ O (%)	Af (%)	Tempo de mistura (min)	Temperatura da reação (°C)	Grau de resistência à abrasão
3	27	30	10	3	40	Baixo
3	27	30	15	3	52	Médio
3	27	30	20	2*	69	Alto
3	27	35	10	6**	39	Baixo
3	27	35	15	4	43	Médio
3	27	35	20	3	50	Alto
3	27	40	10	18**	38	Baixo
3	27	40	15	14	41	Médio
3	27	40	20	3	51	Alto

* pasta com trabalhabilidade para compactação

** pasta com consistência líquida

Os melhores resultados de resistência foram os que acusaram o menor tempo de reação.

Algumas observações anotadas durante o experimento:

- Composições com maiores teores de M apresentaram maior plasticidade e requisitaram maiores teores de água.
- Ao ser adicionado o Af a mistura apresentou a formação de bolhas e um odor característico da geração de gases.
- A duração do tempo de mistura e o tamanho das bolhas geradas pelos gases dependem da composição em massa das diversas misturas, do teor de água e do teor de Af adicionado.
- Houve um aumento no grau de dissolução de P. Os grãos do resíduo se dissolveram melhor devido à mistura dos dois resíduos.
- Dependendo da concentração de Af, teores de água abaixo de 20% fazem a pasta se solidificar de imediato, mas teores acima de 35% podem deixar a massa líquida.
- O aumento do teor de água fez aumentar o tempo de mistura diminuir a temperatura de reação, mas cair a resistência do material.
- A trabalhabilidade da pasta da maioria das amostras se situou na faixa de teor de água de 40% (FIGURA 4.14).
- O período de solidificação final foi de poucos minutos a dois dias (composição de misturas: 70/30% M/P, 50% H₂O e 10% Af), exibindo uma variação muito grande.
- Teores de 20% de Af exibiram maiores temperaturas e aceleraram o processo de reação.
- As composições com maiores teores de M na composição da massa exibiram reações mais exotérmicas, provavelmente devido à presença de CaO e MgO no resíduo.

- Amostras solidificadas com teores de Af abaixo de 20% só apresentaram melhor resistência quando os teores de água também foram baixos.
- As superfícies externas das amostras se mostraram mais resistentes que a parte interna do solidificado, em especial a face superior que manteve contato com o ar.
- Nenhuma das amostras apresentou uma matriz cimentícia realmente bem formada.
- O tempo de reação (muito rápido; de segundos a poucos minutos) continuou se mostrando de difícil controle para um processo de industrialização.



90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
% M	% P
H ₂ O = 40%	

FIGURA 4.14 – Foto da maioria das amostras situadas na faixa de teor de água de 40%.

4.2.3. Ensaio físico-químico de cada um dos resíduos e de uma mistura de resíduos siderúrgicos

A seguir são apresentados os resultados e as observações relativas aos ensaios físico-químicos individuais dos três resíduos e da mistura de M e P na proporção de 3:1.

4.2.3.1. Comportamento de P

A TABELA 4.28 mostra os valores das variações volumétricas sofridas por P contra as diversas porcentagens de Af (85%).

TABELA 4.28 – Variação volumétrica de P.x tempo de mistura x teor de Af.

Leitura dos sedimentos (ml)	Dias	Porcentagens de Af (85%)						
		0%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
	1	16	16	16	16	16	16	16
	2	12	16	16	18	18	17	16
	3	12	17	16	16	16	15	-
	4	13	16	16	17	17	16	-
	7	13	16	16	17	18	16*	-
	10	14	16	16	17	18*	18	-
	15	14	16	16	17*	18	18	-
	20	14	16	16*	17	18	18	-

* Os sedimentos começaram a apresentar um precipitado esverdeado na superfície.

- O sedimentado endureceu na proveta.

Uma variação de volume final de 4 ml, entre as provetas 0% e 40% de concentração de Af.

As seguintes observações foram feitas durante o ensaio:

- Não houve variação volumétrica significativa entre as diversas porcentagens de Af, embora tenha ocorrido reação e endurecimento de certos precipitados.
- O sedimentado da proveta contendo 40% de Af endureceu no terceiro dia, e precisou ser lavado de imediato não podendo ser dado prosseguimento no experimento para esta porcentagem.
- O material da proveta contendo 35% de Af mostrou-se de difícil mistura no terceiro dia, comprovando o início da cimentação e a quebra do processo S/E das partículas quando foram misturadas com o bastão.

- A partir do sétimo dia observou-se a formação de um precipitado esverdeado na superfície do sedimentado da proveta contendo 35% de A, o que também foi observado gradativamente nas provetas seqüenciais em porcentagens decrescentes de Af. Esse precipitado provavelmente deve ser derivado da reação do fosfato com cobre (Cu), detectado na análise de teor de metais de P.
- No vigésimo dia o ensaio foi desmontado porque havia sinais de endurecimento do precipitado nas provetas, principalmente nas provetas contendo 20%, 25% e 30% de Af.
- O aumento de volume das formulações durante o ensaio, nos dois primeiros dias, comprova a formação de vapores ácidos e/ou de H₂O.

4.2.3.2. Comportamento de M

A TABELA 4.29 mostra os valores das variações volumétricas sofridas por M contra as diversas porcentagens de Af à (85%).

TABELA 4.29 – Variação volumétrica de M.x tempo de mistura x teor de Af.

Leitura dos sedimentos (ml)	Dias	Porcentagens de Af (85%)						
		0%	22,5%	30%	37,5%	45%	52%	60%
	1	21	29	29	30	30	30	28
	2	23	32	33	31	32	34	33
	3	23	32	32	31	34	36	34
	4	22	32	34	31	34	36	33
	7	22	32	34	31	34	35	33
	10	22	31	32	32	34	36	32
	15	22	31	32	32	33	36	32
	20	22	31	32	32	33	36	32

Uma variação de volume final de 14 ml, entre as provetas 0% e 52% de concentração de Af. Notadamente a proveta contendo 60% de Af não registrou tamanha variação volumétrica.

As seguintes observações foram feitas durante o ensaio:

- A proveta contendo 52% de Af foi a que apresentou a maior variação volumétrica.
- Não ocorreu o endurecimento precoce dos precipitados, como em P.
- A partir do terceiro dia todas as provetas já estavam estabilizadas volumetricamente (a etapa de liberação de vapores finalizou após três dias de reação).
- O ensaio foi desmontando no vigésimo dia.

4.2.3.3. Comportamento de C

A TABELA 4.30 mostra os valores das variações volumétricas sofridas por C contra as diversas porcentagens de Af (85%).

TABELA 4.30 – Variação volumétrica de C x tempo de mistura x teor de Af.

Leitura dos sedimentos (ml)	Dias	Porcentagens de Af (85%)					
		0%	10%	20%	30%	40%	50%
	1	24	24	23	23	23	24
	2	24	26	26	26	26	26
	3	25	26	26	26	26	27
	4	25	26	26	27*	27*	27*
	5	26	27	26	26*	27*	27*

* Os sedimentos começaram a apresentar um precipitado esverdeado na superfície.

Uma variação de volume final de 1 ml, entre as provetas 0% e 50% de concentração de Af.

As seguintes observações foram feitas durante o ensaio:

- Não houve variação volumétrica significativa entre as diversas porcentagens de Af.
- Nessas amostras não ocorreu como em P o endurecimento precoce de nenhuma das sedimentações.
- A partir do quarto dia as provetas contendo 30%, 40% e 50% de Af apresentaram na superfície do sedimentado um precipitado de cor esverdeada.
- A proveta testemunha apresentou variação volumétrica, provavelmente devido a C possuir a propriedade de material altamente adsorvente.
- No sexto dia o ensaio foi desmontado.

4.2.3.4. Comportamento de M + P

Conforme ilustrado pela FIGURA 4.15, a porcentagem de concentração acima de 45% de Af acarreta em um aumento de 70 ml do volume do material, mostrando que essa formulação é interessante em termos de volume de material.



FIGURA 4.15 – Foto da variação volumétrica de M + P.x tempo de mistura x teor de Af.

A TABELA 4.31 mostra os valores das variações volumétricas sofridas por M + P (3:1) contra as diversas porcentagens de Af (85%).

TABELA 4.31 – Variação volumétrica de M + P x tempo de mistura x teor de Af.

Leitura dos sedimentos (ml)	Dias	Porcentagens de Af (85%)				
		0%	35%	40%	45%	50%
	1	30	34	40	48	48
	2	30	36	42	50	52
	3	30	39	44	51	47
	7	30	40	42	48	52
	10	30	43	55	59*	67*
	15	30	54	68	73	74
	20	30	62	73	79	85
	30	30	72	84**	89**	103
	45	30	80	96	100	98
	60	30	83	95	102	96

* Os sedimentos começaram a apresentar um precipitado esverdeado na superfície.

** Os sedimentos começaram a aderir na parede da proveta dificultando a leitura.

A mistura de M e P provoca um aumento superior ao dobro do volume inicial do material, o que não foi observado com estes materiais isoladamente.

As seguintes observações foram feitas durante o ensaio:

- Houve grande variação volumétrica entre as diversas porcentagens de Af, embora não tenha havido reação de endurecimento precoce em nenhum dos precipitados.
- As provetas assinaladas com 45% e 50% apresentaram um precipitado esverdeado na superfície do sedimentado a partir do décimo dia.
- A partir do trigésimo dia os precipitados começaram a aderir nas paredes das provetas 45% e 50% dificultando a leitura (maior endurecimento do material).

- A maior variação volumétrica correspondeu à proveta 50%, sendo função do tempo e da porcentagem de Af, e começou a decair depois de atingir o ponto máximo aos 30 dias.
- A proveta contendo 45% de Af atingiu o seu ponto máximo de variação volumétrica aos 60 dias.
- O ensaio foi desmontado no sexagésimo dia.
- Houve uma reação cimentícia entre partículas do sedimentado e a superfície do vidro das provetas, isto vem de encontro às afirmações de WAGH *et al* (1999) quando relata que CAQFs aderem a quase tudo com exceção de materiais plásticos.

4.2.4. Ensaio de determinação do pH por titulação, de cada um dos resíduos quando adicionados de solução de H₃PO₄ (42,5%)

A seguir são apresentados os resultados e as observações relativas aos ensaios de determinação do pH por meio de titulação para os diversos resíduos. Segundo Wagh *et al* (2003²) o pH ideal de reação para a formação de CAQFs se situa entre 6,2 e 2,0. Para pH menor que 2,0, a reação ácido-base é muito rápida e forma um precipitado de Fe₃(PO₄)₂. Para pH maior que 6,2 a ionização do Fe₂O₃ e seu derivado Fe₃O₄ não ocorre, e mesmo que ocorra não será dentro da região de estabilidade da água.

4.2.4.1. Comportamento de P

No primeiro ensaio, usando uma solução a 1% (carepa) com um pH inicial de 8,03, o ácido fosfórico foi adicionado mais rapidamente. Para a estabilização da solução a um pH 2,1 foram necessários 15,25 ml de Af (42,5%), que foram consumidos durante um período de 2:30 horas. Durante o ensaio observaram-se pequenas variações de pH em relação ao volume de ácido adicionado, justificando o longo período de tempo de adição para atingir a estabilização do pH. No segundo ensaio, com a solução de carepa a um pH inicial de 8,05, a adição do ácido fosfórico foi mais lenta, com a espera da estabilização da solução, até a obtenção de um pH final igual a 2,75. O tempo gasto para atingir esse pH foi de 30 minutos e o consumo de Af (42,5%) foi de 2 gotas. Após

24 horas de ensaio o pH da solução variou para 3,4, mostrando que ocorreu uma lenta reação entre a carepa e o ácido fosfórico, onde esse foi totalmente consumido.

4.2.4.2. Comportamento de M

O primeiro ensaio, para a solução do pó de despoejamento, com pH inicial de 9,8, mostrou que essa solução se estabilizou a um pH 2,0, sendo necessários trinta e nove gotas de Af (42,5%) que foram consumidos durante um período de 6:00 horas. Durante esse ensaio observou-se muita pouca variação de pH em relação ao volume de ácido adicionado justificando o longo período tempo de adição para atingir a estabilização do pH. No segundo ensaio, para a solução do pó de despoejamento, com pH inicial de 9,7, a estabilização da solução ocorreu a um pH final igual a 2,99, em um tempo gasto de 1:00 hora e consumo de Af (42,5%) de 10 gotas. Também se observou, para essa solução que houve um aumento do pH após 24 horas, para 4,2, comprovando a reação ocorrida entre o resíduo e o ácido.

4.2.4.3. Comportamento de C

A solução de e-cat a 1% apresentou inicialmente pH em torno de 7,0. O ensaio mostrou que para o e-cat se estabilizar a um pH 2,01, foram necessárias 17 gotas de Af (42,5%), que foram consumidos durante um período de 35 minutos. As pequenas variações de pH observadas pela solução de e-cat, em relação ao volume de ácido adicionado não justificaram a execução do segundo ensaio.

Tanto para a carepa quanto para o pó de despoejamento, quanto menor o intervalo de tempo entre as adições de ácido fosfórico na solução (1%) menor foi seu consumo para reduzir o pH. Ao contrário, quanto maior foi o intervalo entre as adições, aguardando até a estabilização do pH, maior foi o consumo de ácido final e maior o tempo despendido.

Após cada adição de Af, M tendeu a elevar mais o pH e demorar mais tempo para estabilizar-se do que P e C, demonstrando maior reatividade.

4.3. TERCEIRA ETAPA

Após a caracterização dos materiais e com os resultados da etapa exploratória anterior efetivamente se buscou uma formulação capaz de solidificar M + P. Os seguintes ensaios e procedimentos foram executados:

4.3.1. Formulações pela mistura dos resíduos ricos em óxidos de ferro (redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 através de Fe)

Segundo WAGH *et al* (2002) pequenas quantidades de ferro elementar - Fe devem ser adicionadas ao Fe_2O_3 para ocorrer a redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 . O Fe, por si só, provê um excelente meio de redução dos óxidos na solução ácida da pasta fosfática e conseqüentemente ajuda a ocorrência da dissolução fosfática. A quantidade de Fe que deve ser adicionada ao Fe_2O_3 deve ser muito pequena, sendo a porcentagem ideal inferior a 3% , pois uma quantidade maior de Fe vai levar à sobre redução, e o potencial de redução vai cair abaixo da linha de estabilidade da água, como visto na FIGURA 2.13, página 63 da revisão bibliográfica.

De acordo com as análises laboratoriais (TABELA 4.32) as seguintes porcentagens de óxidos de ferro foram encontradas para o pó de despoeiramento (M) e a carepa (P).

TABELA 4.32 – Análise química para os óxidos de ferro de M e P (Laboratório de Análises Minerais – LAMIN da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, 2006).

Óxidos	Porcentagem de óxidos presentes nos resíduos (%)	
	M	P
FeO	1,9	65,0
Fe_2O_3	55,3	34,7
Fe	42,8	0,3
Ferro Total	40,2	74,5

Tomando como base as considerações acima e os dados da TABELA 4.32, uma proporção de mistura entre os resíduos foi calculada através da contabilidade das porcentagens dos diversos óxidos de ferro contidos em cada 100g de pó de resíduo.

Porcentagem de óxidos de ferro contido em 100g de M

A cada 100g tem-se 40,2g de Fe total, onde:

- $\text{FeO} = 1,9\%$, $\Rightarrow 40,2 \times 1,9\% = 0,76\text{g}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 55,3\%$, $\Rightarrow 40,2\% \times 55,3\% = 22,21\text{g}$
- $\text{Fe} = 42,8\%$, $\Rightarrow 40,2\% \times 42,8\% = 17,20\text{g}$

Porcentagem de óxidos de ferro contido em 100g de P

A cada 100g tem-se 74,5g de Fe total, onde;

- $\text{FeO} = 65\%$, $\Rightarrow 74,5 \times 65\% = 48,42\text{g}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 34,7\%$, $\Rightarrow 74,5\% \times 34,7\% = 25,85\text{g}$
- $\text{Fe} = 0,3\%$, $\Rightarrow 74,5\% \times 0,3\% = 0,22\text{g}$

A TABELA 4.33 resume os resultados, onde a diferença corresponde a outros minerais contidos no resíduo.

Uma mistura de resíduos na qual a relação dos óxidos Fe_2O_3 : Fe (equivalente em gramas) se aproximasse da razão 49:1 foi calculada tomando como base o resíduo que apresentou o menor teor de Fe, pois segundo WAGH *et al* (2002) é possível produzir cerâmica a partir de uma mistura de pós, composta de 22% de Hematita, 0,18% de Fe e 45% de cinza volante quando adicionados de 33% de solução de Af (40%) e misturados por 3 minutos. Essa mistura provoca uma reação exotérmica e solidificação de imediato. As amostras foram curadas ao ar

por 3 semanas e medidas suas propriedades conforme a TABELA 4.34 sendo que a mistura 49:1 foi a que apresentou maior resistência à compressão.

TABELA 4.33 – Quantidades de óxidos de ferro e outros minerais contidos em 100 gramas de cada resíduo.

Minerais		Porcentagem de minerais presentes nos resíduos (g)	
		M	P
Óxidos de Ferro	FeO	0,76	48,42
	Fe ₂ O ₃	22,21	25,85
	Fe	17,2	0,22
Ferro Total		40,17	74,49
Outros		59,83	25,51

TABELA 4.34 – Propriedades da cerâmica a base de Hematita, WAGH *et al* (2002).

Porcentagem Fe ₂ O ₃ : Fe (g)	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (vol. %)	Resistência à compressão (kgf/cm ²)
49:1	1,7	19,9	258,93±3,64
48:2	1,7	18,6	226,59±32,20
47:3	1,52	21,2	228,41±36,19

A partir dos resultados obtidos por WAGH *et al* (2002), foi possível calcular a quantidade de óxidos deficitária em P para completar a razão de (49 Fe₂O₃):(1 Fe).

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 49 - 25,85 = 23,15\text{g}$$

$$\text{Fe} \quad 1 - 0,22 = 0,78\text{g}$$

Usando M para completar a porcentagem de Fe da formulação, temos:

100g de pó = 17,2g de Fe, então 4,53g de M correspondem a 0,78g de Fe.

Adicionando 4,53g de M à P conforme a TABELA 4.35 abaixo fica em evidência a falta de Fe₂O₃, que deverá ser adicionado em forma de óxido de ferro natural vermelho (denominado V).

TABELA 4.35 – Quantidades de óxidos necessárias para a mistura 49:1

Óxidos	Resíduos (g)		Fe ₂ O ₃ (g)		TOTAL GERAL (g)	TOTAL GERAL (%)
	P	M	Total	V		
Pó	100,00	4,53	104,53	22,15	126,68	100,0
FeO	48,42	0,04	48,46		48,46	38,25
Fe ₂ O ₃	25,85	1,00	26,85	22,15	49,00	38,68
Fe	0,22	0,78	1,00		1,00	0,79
TOTAL EM FERRO					98,46	77,72

4.3.2. Comportamento da mistura Fe₂O₃:Fe (49:1) e diversos teores de solução de H₃PO₄

O intuito deste procedimento foi tentar obter uma boa dissolução dos óxidos, um tempo de mistura da pasta condizente com um processo de industrialização e um produto bem solidificado.

Sete amostras com percentuais de combinações entre a mistura 49:1 (40 - 50%), solução a 42,5% de Af (23 - 60%) e H₂O (0 - 40%) foram executadas (TABELA 4.36), mas nenhuma delas se mostrou passível de industrialização, pois a maioria das misturas não formou um material resistente durante o processo de

solidificação, principalmente quando se aumentou o teor de água para aumentar o tempo de mistura.

TABELA 4.36 – Composição e comportamento das amostras feitas com a mistura 49:1

Amostra	Mistura 49:1 (g)	H ₃ PO ₄ (42,5%) (g)	H ₂ O (g)	Tempo de mistura (min)	Temperatura (°C)
49:1 - 1	40	60	-	15	67
49:1 - 2	40	30	20	18	38
49:1 - 3	40	30	30	40	34
49:1 - 4	45	35	39	13	40
49:1 - 5	45	33	40	19	38
49:1 - 6	45	27+9*	38	13+13**	37
49:1 - 7	50	23	-	2	60

* solução de adicionada em duas etapas.

** período da segunda adição.

A amostra 49:1 - 1 apresentou o comportamento de precipitação e aderência no fundo do recipiente, apesar de um tempo de mistura razoável, a posterior cristalização quase que imediata.

A amostra 49:1 - 2 apresentou um aspecto emulsionado e esponjoso. A presença da água e a diminuição da quantidade de ácido diminuíram a temperatura de reação, porém aumentou o tempo de mistura, o que já era esperado.

O aumento da quantidade de água, para a amostra 49:1 - 3 dobrou o tempo de mistura, para a mesma quantidade de Af, diminuindo ainda mais a temperatura e produzindo um material bastante quebradiço.

A amostra 49:1 – 4 se mostrou mais homogênea e promissora apresentando um tempo de mistura de 13 minutos e temperatura de reação de 40 °C.

A amostra 49:1 – 6 demonstrou que se a solução de Af for adicionada em etapas, pode-se prolongar o tempo de mistura, aumentar a dissolução dos óxidos de ferro e diminuir a temperatura de reação.

A amostra 49:1 – 7 solidificou praticamente na hora de adição dos componentes da mistura.

A FIGURA 4.19 ilustra as amostras.



FIGURA 4.19 – Amostras de solidificados da mistura 49:1.

Com base nesses resultados pode-se concluir que, como nas amostras obtidas anteriormente, com maiores teores de Fe_2O_3 , a reação entre o ácido fosfórico e os resíduos é dependente dos teores de Af e de água. Porém, a adição de V, para suprir a deficiência de Fe_2O_3 apresentou um resultado razoável em termos de tempos de mistura, principalmente quando a massa de resíduo foi aumentada, mesmo variando-se os teores de Af e água.

4.3.3. Ensaio de determinação do pH por titulação, da Mistura 49:1 quando adicionada de solução de H_3PO_4 (42,5%)

A solução inicial apresentou um pH de 8,85. O ensaio de determinação do pH mostrou que essa mistura se estabilizou a um pH 1,99 com 17 gotas de Af (42,5%) consumidas durante um período de 2:14 horas, onde observou-se pequenos aumentos nos valores de pH, nos primeiros 90 minutos de adição. Após esse intervalo de tempo, o pH da solução sofreu ligeira diminuição com a adição de algumas gotas de Af e após duas horas total de ensaio, a variação de pH (diminuição) ocorreu minuto a minuto, com a adição de Af, gota a gota.

Esse comportamento comprova a diferença de reatividade entre os dois resíduos (carepa e pó de despoejamento), mostrado através do consumo de ácido e da variação do pH.

4.3.4. Formulação de três misturas a partir da mistura 49:1 em função do equilíbrio das valências dos óxidos de ferro (equivalência em gramas)

O intuito destas formulações foi a partir da mistura anterior 49:1 (item 4.3.1) colocar as valências dos óxidos de ferro dos resíduos dentro das escalas percentuais preconizadas por ALOY *et al* (1998). Esses pesquisadores afirmam que o método de constituição de matrizes bem formadas inclui a mistura de óxidos de ferro em proporções em massa de: FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄ respectivamente se situando entre (25 e 40%), (40 e 10%) e (35 e 50%), e que os resíduos metalúrgicos podem ser usados como fonte de óxidos de ferro desde que as porcentagens entre os três óxidos sejam ajustadas para as proporções acima descritas. Dentro desses parâmetros as condições de reação devem ser otimizadas e o tempo de reação pode ser controlado pela quantidade de oxido de ferro com diferentes valências usadas no procedimento.

Tomando como base essas afirmações três diferentes formulações de misturas de pós de resíduos foram calculadas.

Considerando que Fe_3O_4 pode ser obtido da soma de FeO mais Fe_2O_3

$$Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 23})$$

as seguintes equações foram derivadas da eq. 1

$$FeO = Fe_3O_4 - Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 24})$$

e

$$Fe_2O_3 = Fe_3O_4 - FeO \quad (\text{eq. 25})$$

Substituindo a eq. 24 em 23 temos:

$$Fe_3O_4 = (Fe_3O_4 - Fe_2O_3) + Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 26})$$

Substituindo a eq. 25 em 23 temos:

$$Fe_3O_4 = FeO + (Fe_3O_4 - FeO) \quad (\text{eq. 27})$$

Substituindo a eq. 23 na eq. 24 temos:

$$FeO = (FeO + Fe_2O_3) - Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 28})$$

Substituindo a eq. 25 na eq. 24 temos:

$$FeO = Fe_3O_4 - (Fe_3O_4 - FeO) \quad (\text{eq.29})$$

Substituindo a eq. 23 na eq. 25 temos:

$$Fe_2O_3 = (FeO + Fe_2O_3) - FeO \quad (\text{eq. 30})$$

E substituindo a eq. 24 na eq. 25 temos:

$$Fe_2O_3 = Fe_3O_4 - (Fe_3O_4 - Fe_2O_3) \quad (\text{eq. 31})$$

A partir dos dados calculados anteriormente para a mistura 49:1 e considerando as porcentagens dos óxidos ferro com diferentes valências constantes nos resíduos foram calculadas três misturas a saber:

- **Mistura 1** pelo mínimo teor de Fe_2O_3 .
- **Mistura 2** pelo mínimo teor de Fe_3O_4 .
- **Mistura 3** pelo igual teor de FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Mistura 1

Para a mistura 1 os cálculos da formulação basearam-se pelo mínimo teor de Hematita – Fe_2O_3 onde:

$$Fe_2O_3 = 10\% \quad (\text{eq. 32})$$

Pela formulação da mistura 49:1 de onde podemos admitir que:

$$Fe_3O_4 = 49 - Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 33})$$

Igualando eq.32 com eq.33 tem-se:

$$F_3O_4 = 49 - 10$$

$$F_3O_4 = 39 \quad (\text{eq. 34})$$

Também admitindo que pela formulação da mistura 49:1 podemos ter como:

$$FeO = 48,46 - F_3O_4 \quad (\text{eq. 35})$$

Substituindo a eq.34 na eq. 35 tem-se:

$$FeO = 48,46 - 39$$

$$FeO = 9,46$$

Como o mínimo teor preconizado para FeO na composição da mistura é de 25%, tem-se:

$$FeO = 9,46 - 25 \quad (\text{eq. 36})$$

$$FeO = (- 15,54)$$

A mistura é deficitária em FeO, assim, para calcularmos a quantidade de resíduo a ser adicionada temos:

$$x = \frac{100 \cdot y}{z} \quad (\text{eq. 37})$$

onde:

x = quantidade do resíduo a ser adicionada a mistura (g)

y = teor do óxido que falta para a mistura (%)

z = teor do óxido constante no resíduo (%)

Utilizando P para elevar o percentual de FeO em 15,54%, e levando em consideração os teores de óxidos de ferro constantes em cada 100g do resíduo:

- FeO = 48,42%
- Fe₂O₃ = 25,85%
- Fe = 0,22%

E substituindo os dados na eq. 37, o resultado gera uma adição de 32,09 g de P à mistura 49:1, que conseqüentemente elevará o percentual dos outros óxidos, calculados segundo a eq. 38 e sumarizados na TABELA 4.37:

$$p = \frac{x \cdot z}{100} \quad (\text{eq. 38})$$

onde:

p = teor do óxido acrescentado à mistura (%)

x e z \Rightarrow identificados na eq. 37.

Mas para a soma dos óxidos perfazer 100% é necessário adicionar mais 26,02% de FeO (100 – 73,98) em forma de P, e aplicando novamente os dados na eq.16 temos que fazer uma adição de 53,74 g do resíduo à mistura total anterior. A TABELA 4.38 mostra o novo reajuste obtido da porcentagem dos óxidos aplicando a eq. 38 nos dados da tabela anterior.

TABELA 4.37 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 32,09g de P.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)					
	100 g da Mistura 49:1		32,09 g de P		Mistura parcial 1	
	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
	1	2	3	4	(1 + 3)	(2 + 4)
FeO	48,46	9,46	15,52	12,06	63,98	21,52
Fe ₂ O ₃	49,00	10,00	3,46	-	52,46	10,00
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	39,00	-	3,46	-	42,46
Total	97,46	58,46	18,98	15,52	116,44	73,98
Fe	1,00	1,00	0,07	0,07	1,07	1,07

TABELA 4.38 – Reajuste dos óxidos para a mistura 1.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)					
	Mistura parcial 1		53,74 g de P		Mistura parcial 1	
	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	FeO Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
	1	2	3	4	(1 + 3)	(2 + 4)
FeO	63,98	21,52	26,02	12,13	90,00	33,65
Fe ₂ O ₃	52,46	10,00	13,89	-	66,35	10,00
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	42,46	-	13,89	-	56,35
Total	116,44	73,98	39,91	26,02	156,35	100,00
Fe	1,07	1,07	0,11	0,11	1,17	1,17

Como o valor de Fe_3O_4 ultrapassou o parâmetro máximo 50 é preciso fazer um novo equilíbrio das proporções abaixando o teor de Fe_3O_4 aplicando a eq.23 nos dados da tabela anterior.

Ao final para manter o parâmetro mínimo de 10 em Fe_2O_3 e o total em 100% é necessário reduzir o teor deste óxido retirando 6,35 g de V da formulação (TABELA 4.39).

TABELA 4.39 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 1.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)				
	Mistura parcial 1			- 6,35 g de V	Mistura 1
	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 4)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ = 50	Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
FeO	90,00	33,65	40,00	-	40,00
Fe ₂ O ₃	66,35	10,00	16,35	-6,35	10,00
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	56,35	50,00	-	50,00
Total	156,35	100,00	106,35	-6,35	100,00
Fe	1,17	1,17		-	1,07

A formulação final da composição da mistura 1 pelo mínimo teor de Fe_2O_3 encontra-se sumarizada na TABELA 4.45 a seguir.

Mistura 2

Para a mistura 2 os cálculos da formulação basearam-se pelo mínimo teor de Fe_3O_4 (35), conforme as seguintes equações:

$$Fe_3O_4 = 35 \quad (\text{eq. 39})$$

E pela formulação da mistura 49:1 de onde podemos admitir que:

$$Fe_2O_3 = 49 - F_3O_4 \quad (\text{eq. 40})$$

e

$$FeO = 48,46 - F_3O_4 \quad (\text{eq.41})$$

Igualando a eq.39 com a eq.40 e a eq.39 com a eq. 41 tem-se:

$$F_2O_3 = 14$$

$$FeO = 13,46$$

Como o mínimo teor preconizado para FeO na composição da mistura é de 25%, tem-se que:

$$FeO = 13,46 - 25$$

$$FeO = (- 11,54)$$

A mistura é deficitária em FeO em 11,54%, assim semelhantemente à mistura 1, para calcular a quantidade de resíduo necessária para elevar a porcentagem do óxido temos que utilizar a equação 27 anterior.

Valendo-se de P para elevar o percentual de FeO e segundo os seus teores de óxidos de ferro tem-se que adicionar 23,83 g de resíduo à mistura 49:1, que segundo cálculos da eq. 28 conseqüentemente elevará o percentual dos outros óxidos conforme sumarizado pela TABELA 4.40:

Mas para a soma dos óxidos perfazer 100% e respeitando o valor máximo para FeO de 40 é necessário adicionar mais 15% de FeO (40 - 25) em forma de P, e aplicando novamente as equações temos que fazer uma adição de 30,97 g do resíduo à mistura total anterior. A TABELA 4.41 mostra o novo reajuste dos óxidos obtidos.

TABELA 4.40 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 23,83 g de P.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)					
	100 g da Mistura 49:1		23,83 g de P		Mistura parcial 2	
	FeO Fe ₂ O ₃ 1	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 2	FeO Fe ₂ O ₃ 3	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 4	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 4)
FeO	48,46	13,46	11,54	11,54	60,00	25,00
Fe ₂ O ₃	49,00	14,00	6,16	6,16	55,16	20,16
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	35,00	-	-	-	35,00
Total	97,46	62,46	17,70	17,70	115,16	80,16
Fe	1,00	1,00	0,05	0,05	1,05	1,05

TABELA 4.41 – Reajuste parcial dos óxidos para a mistura 2.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)				
	Mistura parcial 2		30,97 g de P	Mistura parcial 2	
	FeO Fe ₂ O ₃ 1	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 2	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 3	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 3)
FeO	60,00	25,00	15,00	75,00	40,00
Fe ₂ O ₃	55,16	20,16	8,00	63,16	28,16
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	35,00	-	-	35,00
Total	115,16	79,11	23,00	138,16	103,16
Fe	1,05	1,05	0,07	1,12	1,12

Como o valor de total ultrapassou 100% é necessário equilibrar pela redução do teor de Fe_2O_3 retirando 3,16 g de V da formulação, conforme a TABELA 4.42.

TABELA 4.42 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 2.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)			
	Mistura parcial 2		-1,75 g de V	Mistura 2
	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 3)	Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
FeO	75,00	40,00	-	40,00
Fe ₂ O ₃	63,16	28,16	-3,16	25,00
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	35,00	-	35,00
Total	138,16	103,16	-3,16	100,00
Fe	1,12	1,12	-	1,07

A formulação final da composição da mistura 1 pelo mínimo teor de Fe_2O_3 encontra-se sumarizada na TABELA 4.45.

Mistura 3

Para a mistura 3 os cálculos da formulação basearam-se pelo equilíbrio igualitário dos teores dos óxidos admitindo:

$$Fe_3O_4 = 33,33$$

$$Fe_2O_3 = 33,33$$

$$FeO = 33,33$$

Aplicando os dados da mistura 49:1 nas eq. 40 e 41 temos:

$$Fe_2O_3 = 15,67 \quad \text{(da eq. 30)}$$

$$FeO = 15,13$$

(da eq. 31)

Como o teor preconizado para FeO na composição da mistura é de 33,33%, tem-se que:

$$FeO = 15,13 - 33,33$$

$$FeO = (- 15,13)$$

A mistura é deficitária em FeO em 15,13%, assim semelhantemente à mistura 1, para calcular a quantidade de resíduo necessária para elevar a porcentagem do óxido temos que utilizar a equação 27 anterior.

Valendo-se de P para elevar o percentual de FeO e segundo os seus teores de óxidos de ferro tem-se que adicionar 37,58 g de resíduo à mistura 49:1, que segundo cálculos da eq. 28 conseqüentemente elevará o percentual dos outros óxidos conforme sumarizado pela TABELA 4.43:

TABELA 4.43 – Resumo das porcentagens dos óxidos de ferro da mistura 49:1 adicionada de 37,58 g de P.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)					
	100 g da Mistura 49:1		37,58 g de P		Mistura parcial 3	
	FeO Fe ₂ O ₃ 1	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 2	FeO Fe ₂ O ₃ 3	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ 4	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 4)
FeO	48,46	15,13	18,20	18,20	66,48	33,33
Fe₂O₃	49,00	15,67	9,72	9,72	58,72	25,39
Fe₃O₄ (FeO + Fe₂O₃)	-	33,33	-	-	-	33,33
Total	97,46	64,13	27,92	27,92	125,38	92,05
Fe	1,00	1,00	0,08	0,08	1,08	1,08

Como o valor total ficou abaixo de 100% é necessário equilibrar pela adição do teor de Fe₂O₃ acrescentando 7,95 g de V na formulação, conforme a TABELA 4.44.

TABELA 4.44 – Reajuste final dos óxidos para a mistura 3.

Óxidos	Porcentagens (equivalência em gramas)			
	Mistura parcial 3		7,95 g de V	Mistura 3
	FeO Fe ₂ O ₃ (1 + 3)	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ (2 + 4)	Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
FeO	66,48	33,33	-	33,33
Fe ₂ O ₃	58,72	25,39	7,95	33,33
Fe ₃ O ₄ (FeO + Fe ₂ O ₃)	-	33,33	-	33,33
Total	125,38	92,05	7,95	100,00
Fe	1,08	1,08	-	1,08

A formulação final da composição da mistura 3 pela igualdade de porcentagens entre os teores de óxidos encontra-se sumarizada na TABELA 4.45.

Somando-se e/ou subtraindo-se as quantidades de pós em gramas calculadas anteriormente com as quantidades da formulação inicial 49:1 chega-se às formulações da composição das três misturas (TABELA 4.45), que posteriormente ajustadas para percentuais (eq. 42) chega-se aos dados sintetizados na TABELA 4.46, que também fornece os teores dos óxidos constantes em cada um dos pós nas respectivas misturas.

$$p = \frac{q_p \cdot 100}{q_m} \quad (\text{eq. 42})$$

onde:

p = porcentagem em equivalente gramas (%)

q_p = quantidade do pó na mistura (g)

q_m = quantidade de pós total da mistura (g)

TABELA 4.45 – Quantidade em gramas dos diversos pós em cada uma das misturas.

Pós (g)	Misturas (g)									
	49:1	1			2			3		
	total	+	-	total	+	-	total	+	-	total
P	100	86,64	-	186,64	54,80	-	154,80	37,58	-	137,58
M	4,53	-	-	4,53	-	-	4,53	-	-	4,53
V	22,15	-	6,35	15,80	-	3,16	18,99	7,95	-	30,10
Total	121,68	86,64	6,35	206,97	54,80	3,16	178,32	45,93	-	172,20

TABELA 4.46 – Porcentual dos diversos pós e respectivos teores de óxidos de ferro para cada uma das misturas.

Pós (%)	Misturas (%)			Óxidos (%)	Misturas (%)		
	1	2	3		1	2	3
P	90,17	86,81	79,69	FeO	40,00	40,00	33,33
M	2,19	2,54	2,63	Fe ₂ O ₃	10,00	25,00	33,33
V	7,63	10,64	17,48	Fe ₃ O ₄	50,00	35,00	33,33
Total	100,00	100,00	100,00	Total	100,00	100,00	100,00
-	-	-	-	Fe	1,07	1,07	1,08

4.3.5. Comportamento da mistura 1 e diversos teores de solução de H₃PO₄ (85%) e H₂O

A formulação da mistura 1 foi a primeira a ser explorada por sua fórmula ser constituída pelo menor teor de V (7,63%) o que significava economia na aquisição de material.

Conforme a TABELA 4.47, um total de onze amostras com diferentes teores percentuais de mistura 1 (12 a 60%), solução de Af à 85% (15 a 35%) e H₂O (5 a 70%) foram executadas, mas nenhuma delas se mostrou passível de industrialização, pois quando se solidificavam o tempo de mistura continuava diminuto e quando se aumentou o teor de água para aumentar o tempo de mistura não ocorreu o processo de solidificação.

TABELA 4.47 – Composição e comportamento das amostras feitas com a mistura 1.

Amostra	Mistura 1 (g)	H ₃ PO ₄ (85%) (g)	H ₂ O (g)	Tempo de mistura (min)	Temperatura (°C)
M1 – 1	60	35	5	-	85
M1 – 2	35	35	30	2	63
M1 – 3	60	25	15	-	72
M1 – 4	35	25	40	10	40
M1 – 5	50	24	26	2	57
M1 – 6	40	24	36	7	47
M1 – 7	50	16	34	8	39
M1 – 8	40	16	44	21	34
M1 – 9*	35	15	50	120	32
M1 – 10**	12	15	73	300	29
M1 – 11*	40	15	45	35	33

* não solidificou.

** solidificado com solução em suspensão na superfície da amostra.

A amostra M1 – 1 solidificou em menos de um minuto de mistura. Esse comportamento provavelmente está relacionado com o alto teor de Af e o baixo teor de água, em relação a massa de resíduo. Mesmo aumentando a quantidade de água e diminuindo a quantidade de Af, a amostra M1 – 3 ainda apresenta o mesmo comportamento observado na amostra M1 – 1.

Na amostra M1 – 4, o aumento da quantidade de água para 40 g, aumenta o tempo de mistura e diminui consideravelmente a temperatura de reação.

A amostra M1 – 8 ilustrada na FIGURA 4.20 se mostrou mais promissora apresentando um tempo de mistura de 21 minutos e 34 °C de temperatura de reação.

A amostra M1 – 9 não formou material homogêneo (matriz cimentícia) mesmo após a cristalização da pasta. Esse comportamento, provavelmente está relacionado com a baixa concentração de Af, em comparação a massa de resíduo e de água. Em compensação a mostra M1 – 10 demonstrou que mesmo com teor de H₂O elevado, se o teor de Af também for elevado em relação à massa da mistura, é possível formar um solidificado com solução em suspensão.

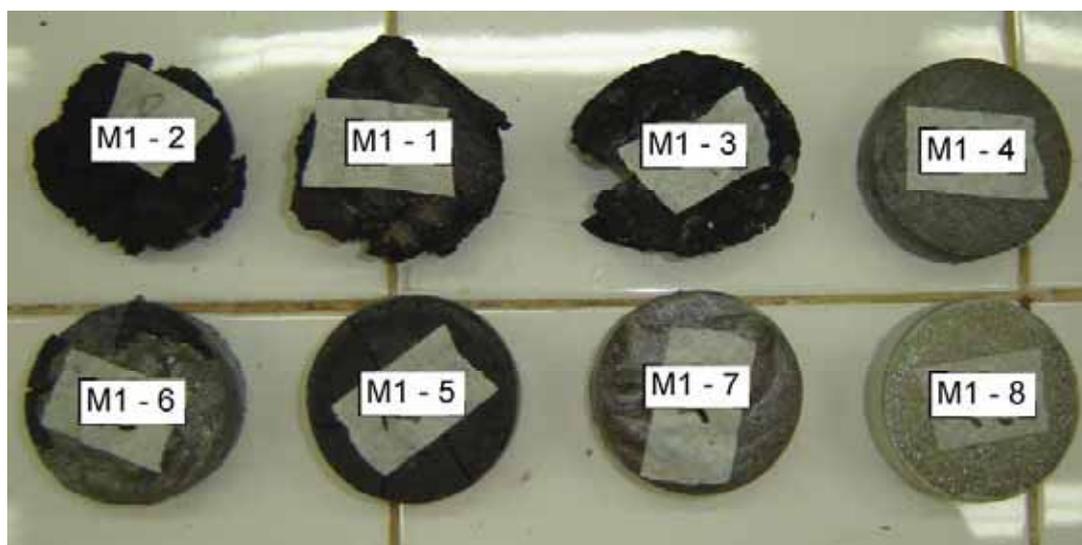


FIGURA 4.20 – Amostras de solidificados da mistura 1 com diversos teores de Af (85%) e H₂O.

4.3.6. Cálculo da adição do resíduo e-cat como agregado à massa das misturas 1, 2 e 3

Levando em consideração que nos ensaios anteriores o resíduo C não apresentou propriedades reativas cimentícias com Af em temperatura ambiente, nesta etapa ele foi incluído na composição da massa do solidificado como material agregado (carga).

Este procedimento se tornou fundamental para prolongar o tempo de mistura da pasta, pois segundo WAGH *et al* (2002) de acordo com os exemplos descritos em sua patente o tempo de reação da mistura só foi retardado quando incluíram cinzas volantes Classe F (45%) e 0,35% de ácido bórico à composição da massa. Mesmo quando utilizaram areia como carga em proporção de 50% em 50% de Hematita adicionada de 0,6% de ferro em pó, 4% de Af (85%) e 10% de água, o tempo de reação e pega da pasta durou poucos minutos.

Segundo ALOY *et al* (1998), as porcentagens da mistura entre a cinza volante, o óxido de ferro e a solução fosfática devem se situar respectivamente entre (30 e 60%), (15 e 10%) e (55 e 30%) para formar uma pasta que apresente boa resistência mecânica. Esses pesquisadores afirmam que a quantidade de cinzas ou resíduos incorporados ao produto final pode estar acima de 60% da massa para alguns tipos de resíduos tais como depósitos sólidos ou solos com fosfogesso, mas preferencialmente a quantidade de cinzas a ser incorporada deve estar entre 30 e 40% da massa total.

Considerando as porcentagens de Fe total de cada um dos pós, a TABELA 4.48 sintetiza as porcentagens de outras matérias inorgânicas constantes na composição das misturas.

TABELA 4.48 – Porcentagem de outras matérias inorgânicas presentes nas misturas.

Pós	Misturas (% equivalente em gramas)					
	1		2		3	
	Pós	Fe total	Pós	Fe total	Pós	Fe total
P	90,17	67,17	86,81	64,68	79,69	59,36
M	2,19	0,88	2,54	1,02	2,63	1,05
V	7,63	7,63	10,64	10,64	17,48	17,48
Total Fe		75,68		76,34		77,89
Outras matérias inorgânicas						
		24,32		23,66		22,11
Total geral	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A partir dos dados da tabela acima e utilizando as equações 43 e 44 para os cálculos, a TABELA 4.49 prediz as porcentagens do agregado C que podem ser incorporadas à massa em função do teor do aglutinante ter que se situar entre 10 e 15% e a solução de Af entre 55 e 30% da massa total.

$$M_{mist} = \frac{V \cdot 100}{Fe_{total}} \quad (\text{eq. 43})$$

onde:

M_{mist} = porcentagem da mistura na composição da massa (% equivalente g)

V = teor admissível de óxido de ferro – aglutinante (% equivalente g)

Fe_{total} = quantidade de óxido de ferro constante na mistura (% equivalente g)

e

$$A_{mist} = M_{mist} - V \quad (\text{eq.44})$$

onde:

A_{mist} = agregado da mistura

TABELA 4.49 – Possíveis porcentagens de aglutinantes, agregados e reagentes participantes na composição da pasta do solidificado.

Mistura	Aglutinante 10 – 15 (%)	Agregado 30 – 60 (%)			Reagente 55 – 30 (%)	
	Teor de Fe total	Mistura (P + M + V)	C		Solução Af (42,5%)	
			mínima	máxima	máxima	mínima
1	10	3,21	26,79	56,79	55,00	30,00
	15	4,82	25,18	55,18	55,00	30,00
2	10	3,04	26,96	56,96	55,00	30,00
	15	4,57	25,43	55,43	55,00	30,00
3	10	2,84	27,16	57,16	55,00	30,00
	15	4,25	25,75	55,75	55,00	30,00

Como o objetivo foi incorporar a maior massa possível de resíduo, o teor da mistura de pó de óxidos de ferro adotado ficou em 15%, o teor do agregado C, pela média das três misturas, em 40% e a solução de Af (42,5%) em 45%, definindo um traço de 1,5:4,0:4,5 (aglutinante, agregado e reagente).

4.3.7. Comportamento das misturas 1, 2 e 3 mais o resíduo e-cat e solução de H_3PO_4 (42,5%)

Após a determinação desses valores as formulações das composições foram analisadas segundo o comportamento da temperatura de reação e o tempo de mistura até o ponto de pega da pasta. O resultado do comportamento das três misturas encontra-se na TABELA 4.50.

TABELA 4.50 – Temperatura de reação e tempo das misturas.

Mistura	Materiais (g)			Tempo de mistura (min:seg)	Temperatura de reação (°C)
	Mistura	C	Af (42,5%)		
1	15	40	45	9:30	57
2	15	40	45	10:30	56
3	15	40	45	22:00	52

As amostras foram deixadas curar em meio ambiente natural e após algumas horas já estavam solidificadas. No terceiro dia foram desmoldadas, e inspecionadas visualmente, demonstrando todos os três solidificados potenciais de utilização, apresentando um bom aspecto e promissora matriz cimentícia.

A formulação com a mistura 1 apresentou a vantagem de ser composta pelo mínimo teor adicional de Fe_2O_3 em forma de V (TABELA 4.50), o que se traduz em economia de custo para o produto final, entretanto apresentou o menor tempo de mistura (9:30 minutos), inviabilizando a trabalhabilidade da pasta. A formulação com a mistura 3 foi a que apresentou o maior tempo de mistura (22 minutos) e portanto uma trabalhabilidade mais compatível com um processo de industrialização, sendo escolhida como a mistura a ser pesquisada a partir desta análise.

4.3.8. Caracterização da mistura 3 mais e-cat no traço 1,5:4,0

A mescla da mistura 3 mais C no traço de 1,5:4,0 doravante denominada de mistura 4 e adotada para os futuros ensaios foi caracterizada quanto a sua granulometria e densidade real dos grãos.

A curva granulométrica é apresentada pela FIGURA 4.21 e o material apresentou um diâmetro médio predominante entre 0,01 e 0,42 mm correspondente ao intervalo entre a fração silte e areia fina (TABELA 4.51).

A massa específica real da mistura 4 apresentou o resultado de 2,949 g/cm³ (2.949 kg/m³).

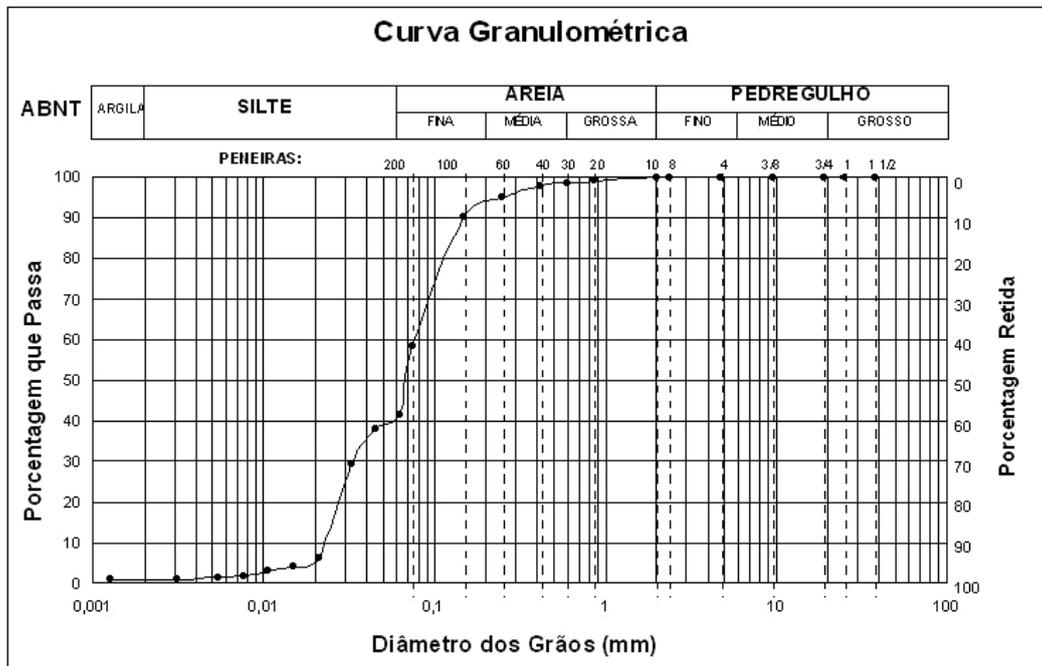


FIGURA 4.21 – Curva granulométrica da mistura 4.

A TABELA 4.51 mostra que a mistura 4, do ponto de vista do tamanho granulométrico de suas partículas, é constituída por cerca de 1% de fração argila, 40% de silte, 52% de areia fina, 6% de areia média e 1% em areia grossa.

TABELA 4.51 – Diâmetro dos grãos da mistura 4 em mm.

Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
1	40	52	6	1	0

4.3.9. Comportamento da mistura 4 e diversas concentrações de solução de H_3PO_4

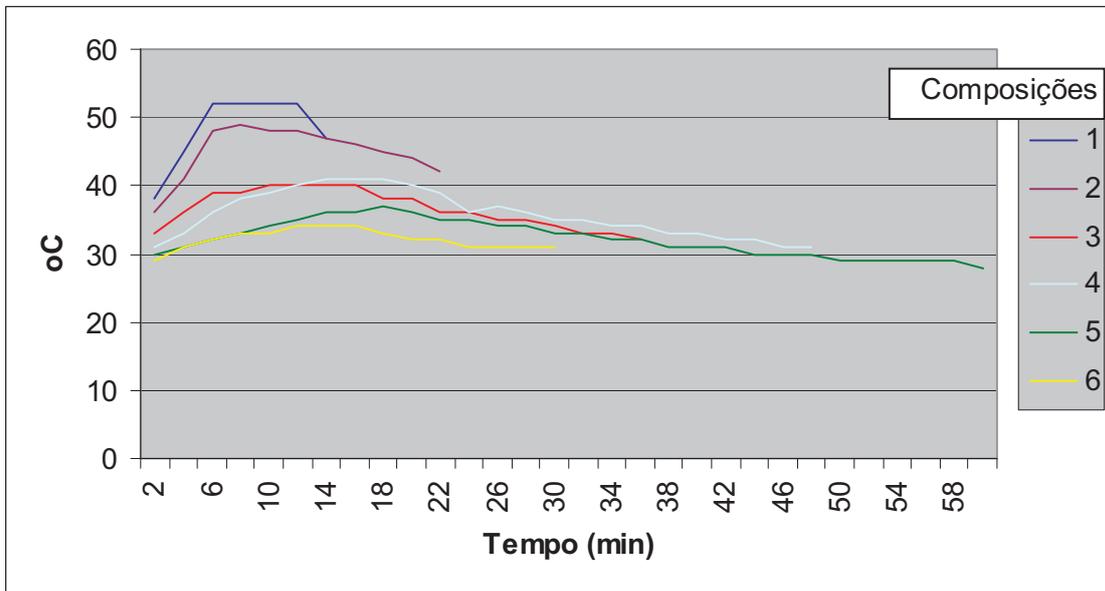
Este procedimento visou analisar o comportamento da pasta (temperatura, tempo de mistura e cristalização) e o aspecto do solidificado de diversas composições mantendo constante os valores percentuais entre o material pulverulento e a solução, variando a concentração de Af (85%) dentro do percentual total da solução. A TABELA 4.52 esquematiza as composições analisadas e a classificação do solidificado. A FIGURA 4.22 ilustra o comportamento das temperaturas obtidas em função do tempo de mistura e a FIGURA 4.23 ilustra o aspecto visual dos corpos do solidificados.

TABELA 4.52 – Percentuais adotados e classificação dos solidificados.

Materiais (g)					Aspecto do Solidificado
Composição	Mistura 3 + Pó C	Solução de Af			
		Total	H ₂ O	Af (85%)	
1	55	45	22.5	22.5	ótimo
2	55	45	25.5	19.5	bom
3	55	45	27.3	17.7	bom
4	55	45	28.5	16.5	médio
5	55	45	30.0	15.0	regular
6	55	45	31.5	13.5	fraco*

* não solidificou

Pelo gráfico da FIGURA 4.22 pode-se concluir que quanto maior a concentração de Af maior a temperatura de reação da pasta, menor o tempo de mistura e melhor o aspecto do solidificado.



A composição 6 foi abandonada aos 30 minutos de mistura porque não iria cristalizar.

FIGURA 4.22 – Temperatura e tempo de mistura das composições.

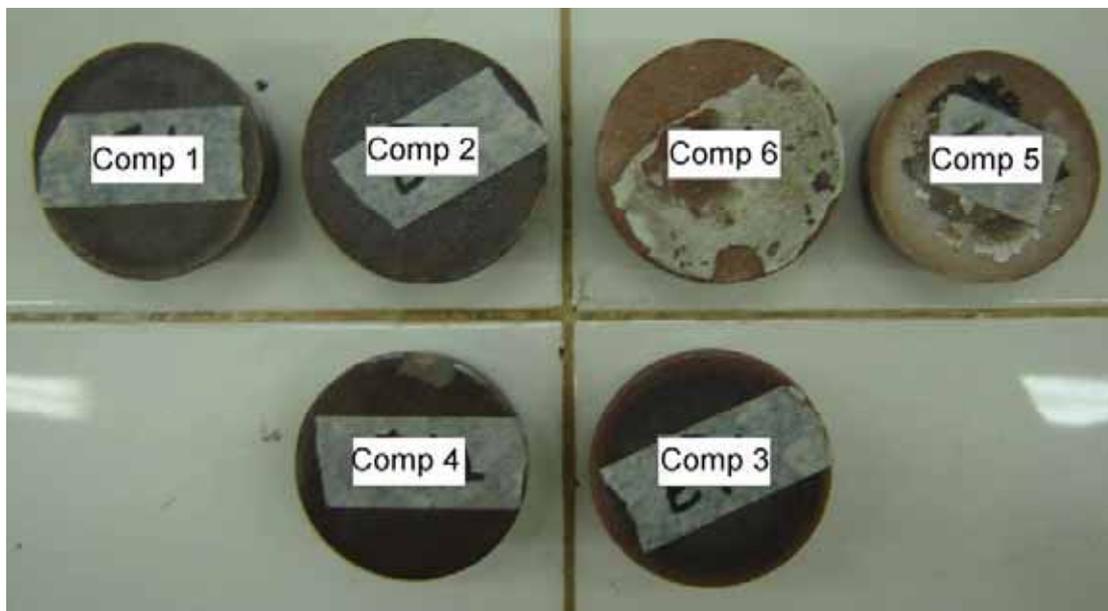


FIGURA 4.23 – Aspecto visual dos solidificados das composições.

4.4. QUARTA ETAPA

Nesta etapa foi avaliado o comportamento mecânico e físico de algumas formulações, analisada a microestrutura e a composição mineralógica dos solidificados e caracterizado o potencial de risco ambiental do melhor resultado.

As composições analisadas e seus respectivos ensaios encontram-se sumarizadas na TABELA 4.53.

TABELA 4.53 – Composições e respectivos ensaios realizados.

Ensaio	Composição					
	1	2	3	4	5	6
Resistência à compressão	X	X	X	X		
Resistência à tração	X	X	X	X		
Grau de desidratação	X	X	X	X	X	
Densidade	X	X	X	X	X	
Adsorção por capilaridade				X		
Adsorção por imersão, massa específica e índice de vazios			X			
Abrasão			X			
Microscopia eletrônica de varredura - MEV	X	X		X		X
Dispersão de Energia - EDS		X				
Difratograma de raio-X - DRX	X					
Análise termogravimétrica	X					
Características de risco ambiental	X					

Os resultados encontram-se relatados a seguir.

4.4.1. Resistência à compressão

Na avaliação da resistência à compressão foi analisada a influência das diferentes concentrações de Af em relação à massa do resíduo frente aos períodos de cura de 3, 7, 28 e 60 dias.

A FIGURA 4.24 ilustra os corpos de prova antes de serem submetidos ao ensaio, a FIGURA 4.25 apresenta graficamente os resultados dos ensaios executados para as diversas composições e a FIGURA 4.26 o aspecto do corpo de prova após a ruptura. Os valores dos resultados encontram-se detalhados na TABELA 4.54.



FIGURA 4.24 – Corpos de prova antes do ensaio.

TABELA 4.54 – Resistência à compressão dos solidificados das diversas composições.

Dias	Resistência à compressão (MPa)				
	Composição	Quantidade de CP	média	máxima	mínima
3	1	1	21,87	21,89	21,89
	3	9	19,75	29,09	11,88

	4	1	9,37	9,38	9,38
	5	6	6,62	8,13	5,31
7	1	7	36,44	50,05	18,76
	2	3	17,37	10,63	24,08
	3	8	19,56	27,52	12,82
	4	4	11,18	14,38	8,75
28	1	8	25,06	36,91	15,64
	2	3	159,40	168,92	150,15
	3	10	20,94	20,95	15,01
	4	6	11,68	13,13	10,94
	5	4	7,43	7,44	5,94
60	1	2	35,94	40,66	31,28
	2	3	39,19	40,66	36,91

CP = Corpos de provas

Analisando a FIGURA 4.25 em termos da composição do solidificado pode-se verificar que a diminuição da concentração do ácido fosfórico na solução aquosa diminuiu a resistência à compressão, devido à incompleta dissolução dos óxidos de ferro, gerando pouco calor para catalisar a reação e conseqüentemente formar o sol-gel aglutinador. Com respeito ao tempo de cura, o comportamento do material obtido vai de encontro com a bibliografia (GUIDA, 1971), em que a estabilização de solos laterítico fino pelo ácido fosfórico se dá em duas fases distintas: a primeira, rápida devido à reação do fosfato com o ferro e alumínio disponíveis, de imediato, e a segunda, lenta, devido à reação com alumínio e o ferro liberados pela decomposição do próprio mineral argiloso. Nesse caso acredita-se que o segundo tipo de reação se proceda durante longos períodos, ocasionando um aumento significativo da resistência após 28 dias de cura.

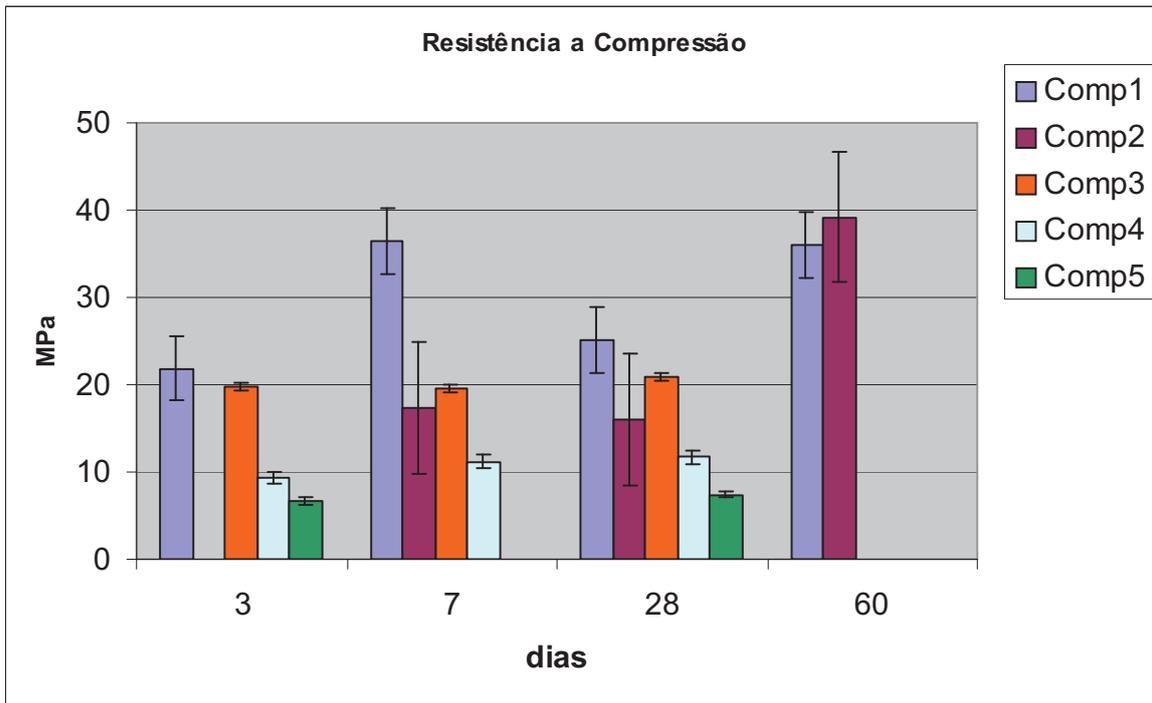


FIGURA 4.25 – Resistência à compressão média das composições



FIGURA 4.26 – Aspecto do corpo de prova após o ensaio.

A discrepância entre os resultados obtidos, para as diferentes composições e dentro da mesma composição pode estar associada a heterogeneidade da mistura observadas nas micrografias e a diferenciada quantidade de corpos de provas ensaiados para cada composição.

4.4.2. Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados aos 28 dias, sendo os corpos de prova pertencentes a mesma amostra de corpos de prova realizada para os ensaios de resistência à compressão.

Os valores dos resultados encontram-se detalhados na TABELA 4.55. A FIGURA 4.27 apresenta graficamente os resultados obtidos.

TABELA 4.55 – Resistência à tração dos solidificados das diversas composições.

Dias	Resistência à tração (MPa)			
	Composição	média	máxima	mínima
28	1	3,87	4,06	3,87
	2	3,25	3,00	1,87
	3	3,62	4,06	3,12
	4	2,31	2,50	2,19
	5	0,93	0,93	0,93

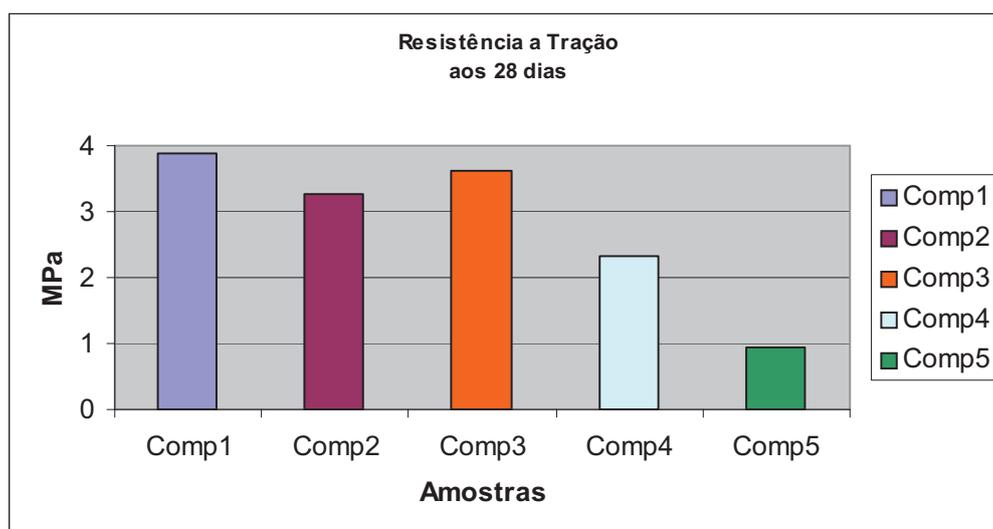


FIGURA 4.27 – Resistência à tração média aos 28 dias.

Como era esperada, a diminuição da quantidade de ácido fosfórico presente nas composições dos solidificados também influencia negativamente nos valores de resistência à tração. A incompleta dissolução dos óxidos de ferro, gerando pouco sol-gel aglutinador resultou na diminuição da resistência a tração.

4.4.3. Grau de desidratação dos corpos de prova

A TABELA 4.56 apresenta os resultados do peso dos corpos de prova cilíndricos em relação ao tempo decorrido de cura após o desmolde e em procedimento de desidratação forçada em estufa à 105 ± 5 °C de temperatura. A FIGURA 4.28 ilustra o gráfico relativo à perda de massa das respectivas composições.

TABELA 4.56 – Peso e porcentagem de perda de massa dos corpos de prova.

Composição	Dias					Estufa 105±5 °C	
	Peso (g)			Perda de massa %		Peso seco	Perda de massa
	3	28	90	28	90	(g)	%
1	183,80	153,22	151,10	20,0	21,6	134,58	36,6
2	181,58	147,70	145,33	22,9	24,9	127,85	42,0
3	179,81	144,71	142,10	24,3	26,5	125,40	43,4
4	181,75	147,38	144,06	23,3	26,2	124,29	46,2
5	176,10	145,79	140,94	20,8	24,9	117,41	50,0
MÉDIA	180,61	147,76	144,71	20,0	21,6	125,91	43,6

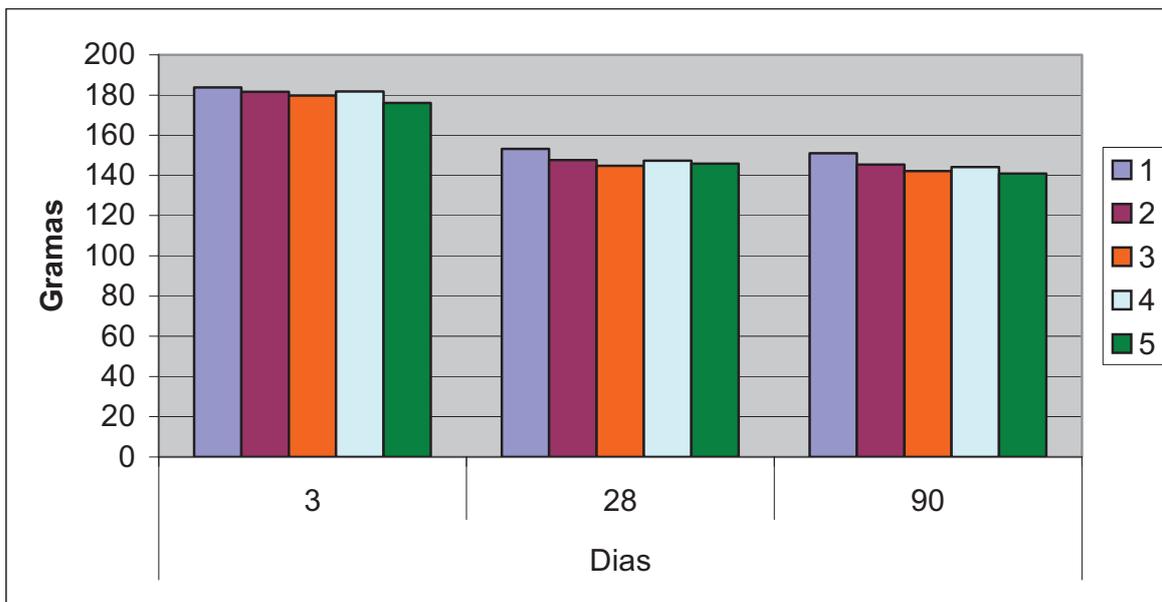


FIGURA 4.28 – Perda de massa das composições.

O comportamento de perda de massa foi bastante similar para as diversas composições ao longo do tempo do ensaio.

A perda média de massa de 20,0% entre 3 e 28 dias demonstrou que um elevado teor de água é perdido durante os primeiros dias de cura.

A perda média de massa de 21,6% aos 90 dias demonstrou que entre o período de 28 e 90 dias a perda equivaleu a 1,6% o que pode ser considerado um valor bem menor de desidratação, levando a concluir que as massas dos corpos de prova encontravam-se praticamente estabilizadas aos 28 dias de idade.

A desidratação forçada em estufa demonstrou uma perda média de massa de 36,6% que é bastante superior a perda média aos 90 dias 21,6% indicando que pode ter ocorrido encapsulamento de água no interior das microestruturas de C ou que ocorreu uma evaporação de solução fosfática residual.

Na desidratação forçada, a composição 1 [22,5% de Af (85%) na solução] foi a que apresentou a menor perda de massa (36,6%), provavelmente em função do menor teor de água constante em sua formulação e ao contrário, a composição 5

[15,0% de Af (85%) na solução], pelo seu maior teor de água, foi a que apresentou a maior perda de massa (50,0%). A perda média foi de 43,6%

4.4.4. Densidade dos corpos de prova

A TABELA 4.57 sumariza os resultados obtidos para as densidades aos 3, 28 e 90 dias de cura e, quando submetidos à desidratação forçada em estufa a 105 ± 5 °C, dos corpos de prova das diversas composições.

TABELA 4.57 – Densidade das composições aos 3, 28 e 90 dias e seca em estufa à 105 ± 5 °C

Composição	DENSIDADE (g/cm ³)			
	Dias			Estufa 105±5 °C
	3	28	90	
1	1,92	1,60	1,58	1,41
2	1,90	1,55	1,52	1,34
3	1,88	1,51	1,49	1,31
4	1,90	1,54	1,51	1,30
5	1,84	1,53	1,48	1,23
MÉDIA	1,89	1,55	1,51	1,32

Com a perda de água os corpos de prova, nas diversas composições apresentaram diminuição dos valores de densidade, viabilizando esse material, em termos de peso, para o mercado.

4.4.5. Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção por capilaridade foi realizado em dois corpos de prova da composição 4 e em um corpo de prova da composição 1. Os resultados encontram-se na TABELA 4.58.

TABELA 4.58 – Determinação da absorção por capilaridade.

Composição / n° do CP	Massa Seca (g) ⁽¹⁾	Massa (g) após Imersão Parcial em Água de ⁽²⁾				
		3 horas	6 horas	24 horas	48 horas	72 horas
4 / 1	129,45	152,37	163,19	176,95	178,08	179,51
4 / 2	128,43	152,32	163,09	176,41	177,63	178,82
1 / 1	138,04	155,62	166,49	177,89	179,93	181,75

Composição / n° do CP	Absorção de Água Por Capilaridade Média (g/cm ²) ⁽³⁾				
	3 horas	6 horas	24 horas	48 horas	72 horas
4 / 1	1,824	2,685	3,78	3,87	3,984
4 / 2	1,901	2,758	3,818	3,915	4,01
1 / 1	1,399	2,264	3,171	3,334	3,478

Composição / n° do CP	Altura de Ascensão Capilar Interna Máxima e Distribuição Interna da Água
4 / 1	A altura de ascensão capilar interna máxima da água correspondeu à altura total do corpo-de-prova, de cerca de 80 mm, e a distribuição interna da água foi em toda a seção do corpo-de-prova. ⁽⁴⁾
4 / 2	
1 / 1	

CP = corpo-de-prova

⁽¹⁾ B = Massa do corpo-de-prova medida à temperatura ambiente de (23 ± 2) °C, após obtida a constância de massa à (105 ± 5) °C.

- (2) A_{horas} = Massa do corpo-de-prova medida em diferentes horas, após a imersão parcial do corpo-de-prova seco em uma lâmina de água de 5mm.
- (3) C_{horas} = Absorção por capilaridade calculada pela fórmula : $C = (A - B) / S$, sendo “S” a área da seção transversal nominal do corpo-de-prova, cujo valor é de 12,566 cm².
- (4) A avaliação da altura de ascensão capilar e da distribuição interna da água nos corpos-de-prova é realizada analisando-se a mancha de umidade na seção longitudinal do corpos-de-prova (já submetidos à etapa de imersão em uma lâmina de água de 5mm por 72 horas) rompidos diametralmente por compressão.

O que pode ser percebido, quando comparamos solidificados de composição 1 e 4, analisados através do grau de desidratação e da absorção de água por capilaridade, foi que os corpos de prova desses solidificados absorveram uma quantidade de água equivalente a quantidade perdida durante o processo de desidratação forçada.

4.4.6. Absorção por imersão, massa específica e índice de vazios

O ensaio de adsorção de água por imersão, massa específica e índice de vazios foi realizado para a composição 3. Os resultados encontram-se na TABELA Z.

TABELA 4.59 – Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.

Composição / n° do CP	Absorção (%)	Índice de Vazios(%)	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)		
			Seca	Saturada	Real
3 / 1	35,58	49,54	1,39	1,89	2,76
3 / 2	35,41	49,40	1,40	1,89	2,76
MÉDIA	35,50	49,47	1,40	1,89	2,76

CP = corpo-de-prova

Essa análise foi realizada para determinar a média, em percentagem, de poros presentes nos corpos de prova do saturado de composição 3. Pode ser observado por esta análise que a alta porosidade do material pode ser atribuída ao e-cat. Essa alta porosidade pode restringir o uso desse material para ambientes sujeitos a altos teores de umidade.

4.4.7. Desgaste por abrasão

O ensaio de desgaste por abrasão foi realizado para a composição 3. Os resultados encontram-se na TABELA 4.60.

TABELA 4.60 – Desgaste por abrasão para alvenarias.

Composição / nº do CP	Desgaste por Abrasão, em mm	
	500 m	1000 m
3 / 1	1,0	1,8
3 / 2	0,7	1,6
Média	0,8	1,7

CP = corpo-de-prova

O corpo de prova do solidificado de composição 3, de dimensões 7,0x7,0x2,5 (cm) apresentou em média 3,2% de desgaste por abrasão, para a análise de 500 m e 6,8% de desgaste para análise de 1000 m, significando que este material é duro o suficiente para resistir a desgaste por abrasão (atrito), quando aplicado para alvenarias.

4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura permite a observação e a análise microestrutural de objetos sólidos ou pós. Portanto através deste ensaio é possível obter as seguintes informações:

- Morfologia e algumas vezes o estado cristalino das partículas.
- Detecção de pequenos elementos e compostos não detectáveis pela DRX.
- Presença de minerais e materiais amorfos.
- Tamanho de partículas

As análises morfológicas foram realizadas com as amostras de acordo com a composição mostrada na TABELA abaixo (4.52).

Materiais (g)				
Composição	Mistura 3 + Pó C	Solução de Af		
		Total	H₂O	Af (85%)
1	55	45	22.5	22.5
2	55	45	25.5	19.5
4	55	45	28.5	16.5
6	55	45	31.5	13.5

A mistura de composição 1 foi analisada microscopicamente a partir de 02 metodologias de obtenção de solidificado diferentes:

- Solidificado com cura inicial em temperatura ambiente e posterior desidratação forçada, em estufa.
- Solidificado com cura à temperatura ambiente.

A FIGURA 4.29 apresenta as micrografias do solidificado da composição 1 obtido a partir da cura inicial em temperatura ambiente e posterior desidratação forçada, em estufa. Pode ser observado, através dessa figura que o solidificado apresentou-se heterogêneo, podendo-se identificar as partículas de seus componentes isoladamente. Os solidificados secos em estufa apresentaram baixa resistência, antes mesmo de serem analisados mecanicamente.

A FIGURA 4.30 apresenta as micrografias do solidificado da composição 1 obtido a partir da cura a temperatura ambiente. Pode ser observado, através dessa figura que o solidificado apresentou partículas que embora estando aglutinadas, se mostraram independentes, significando que parte do Fe_2O_3 reage com FeO produzindo Fe_3O_4 (sol-gel) e parte permaneceu insolúvel, formando um núcleo não reagido. Essa amostra apresentou a maior resistência à compressão (50 MPa).

A FIGURA 4.31 apresenta as micrografias do solidificado de composição 1 obtido a partir da cura a temperatura ambiente, igualmente a amostra anterior. Porém, a maior heterogeneidade da amostra, contendo partículas de carepa em diversas orientações, pode ter causado à queda da resistência a compressão (31 MPa).

A FIGURA 4.32 apresenta as micrografias do solidificado de composição 2 obtido a partir da cura a temperatura ambiente. Porém, a quantidade de Af adicionado não foi suficiente para aglutinar melhor as partículas dos resíduos que compõem a mistura, mostrando-as mais íntegras e acarretando em uma maior heterogeneidade da amostra e diminuição da resistência à compressão (21 MPa).

A FIGURA 4.33 apresenta as micrografias do solidificado de composição 4 obtido a partir da cura a temperatura ambiente. A quantidade de Af adicionado é ainda menor, mas ainda suficiente para apresentar uma pequena aglutinação das partículas que compõem a mistura. Essa amostra apresentou uma dos menores valores de resistência à compressão.

A FIGURA 4.34 apresenta as micrografias do solidificado não cristalizado de composição 6. A quantidade de Af adicionado não foi suficiente para aglutinar as

partículas que compõem a mistura. Essa amostra apresentou uma dos menores valores de resistência à compressão.

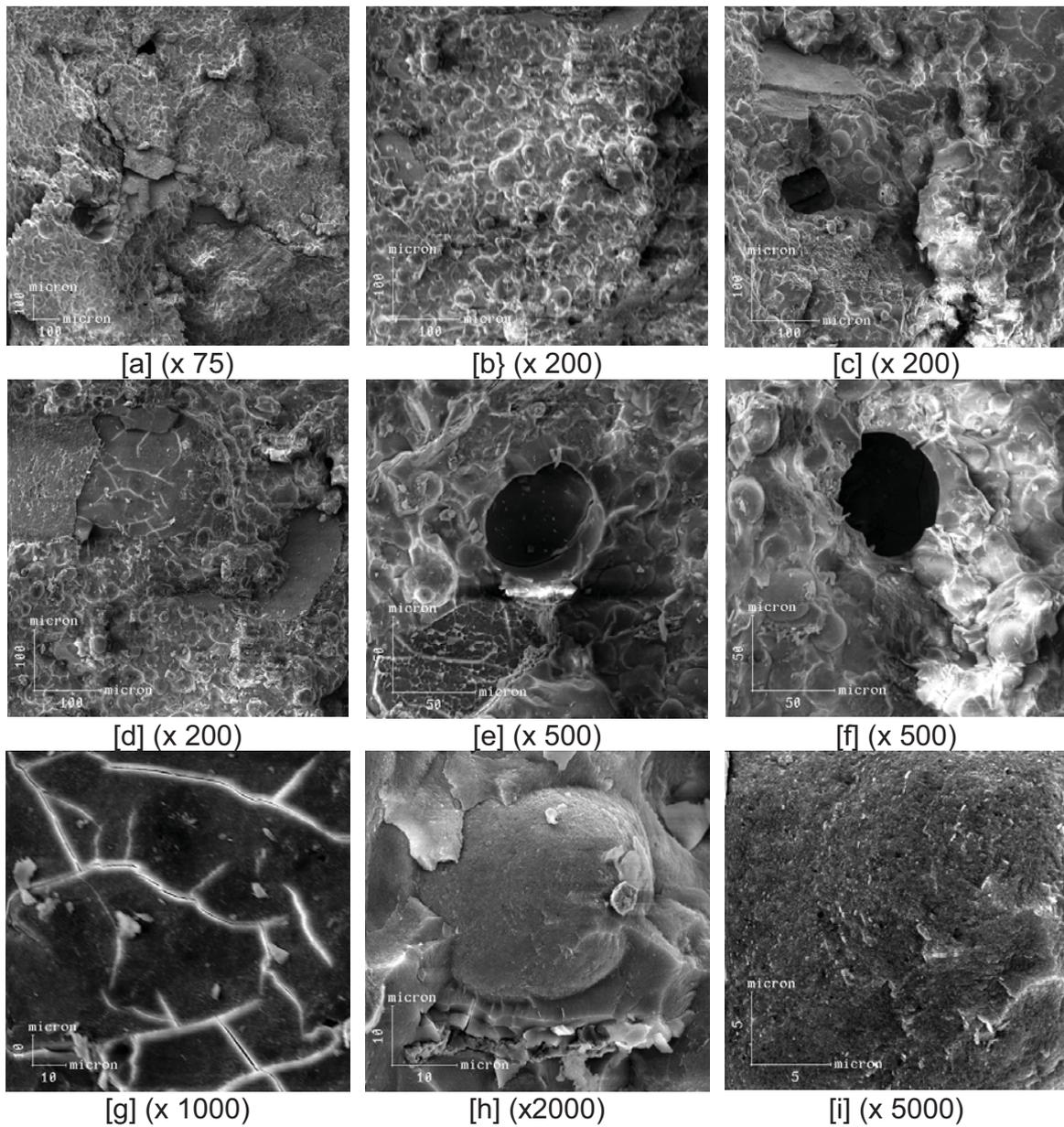


FIGURA 4.29 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 com desidratação forçada em estufa 105 ± 5 °C, sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (200 x); [d] (200 x); [e] (500 x); [f] (500 x); [g] (1000 x); [h] (2000 x) e [i] (5000), (PEQ/COPPE/UFRJ).

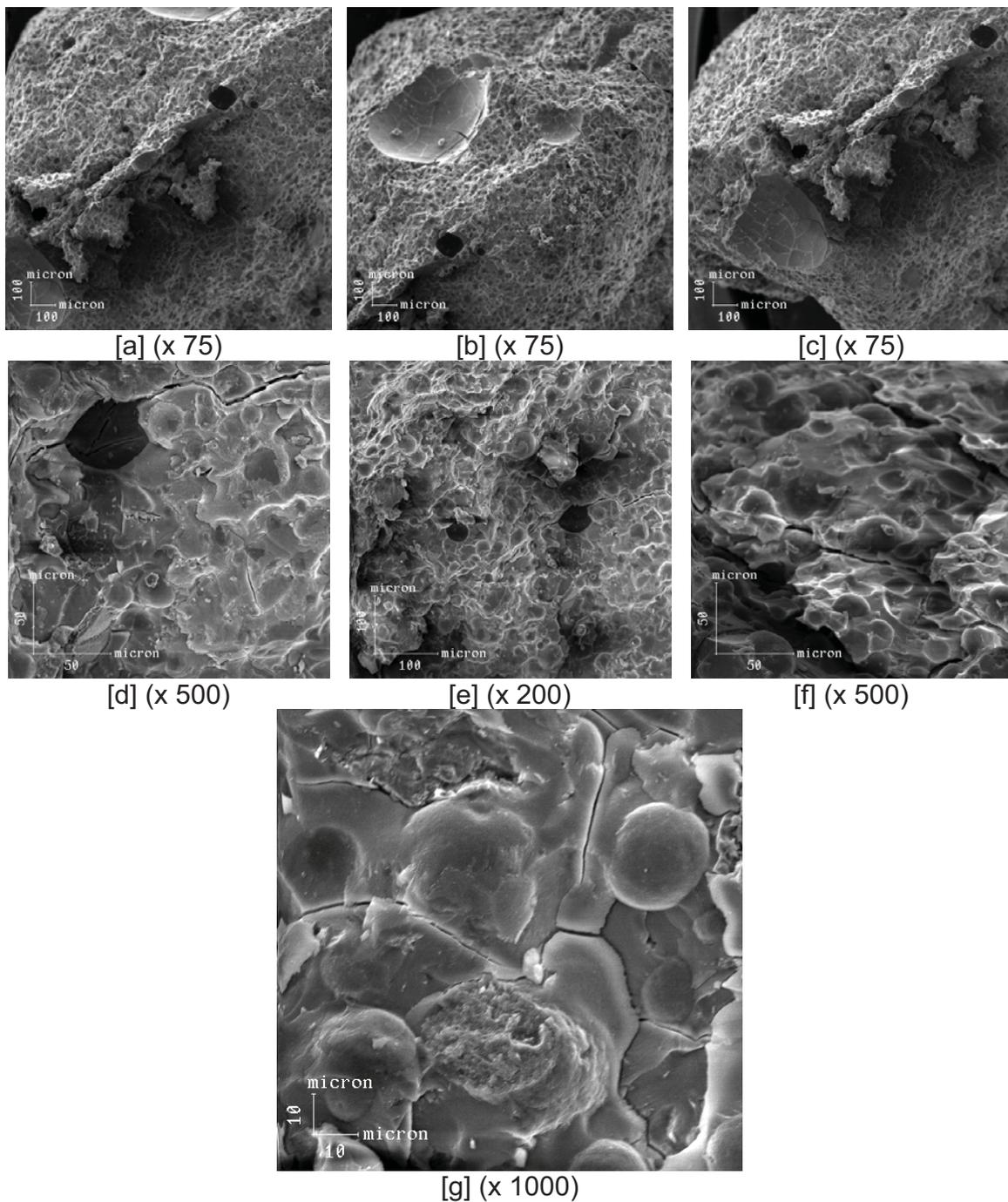


FIGURA 4.30 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 (resistência à compressão = 50 MPa), sendo: [a] (75 x); [b] (75 x); [c] (75 x); [d] (500 x); [e] (200 x); [f] (500 x) e [g] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).

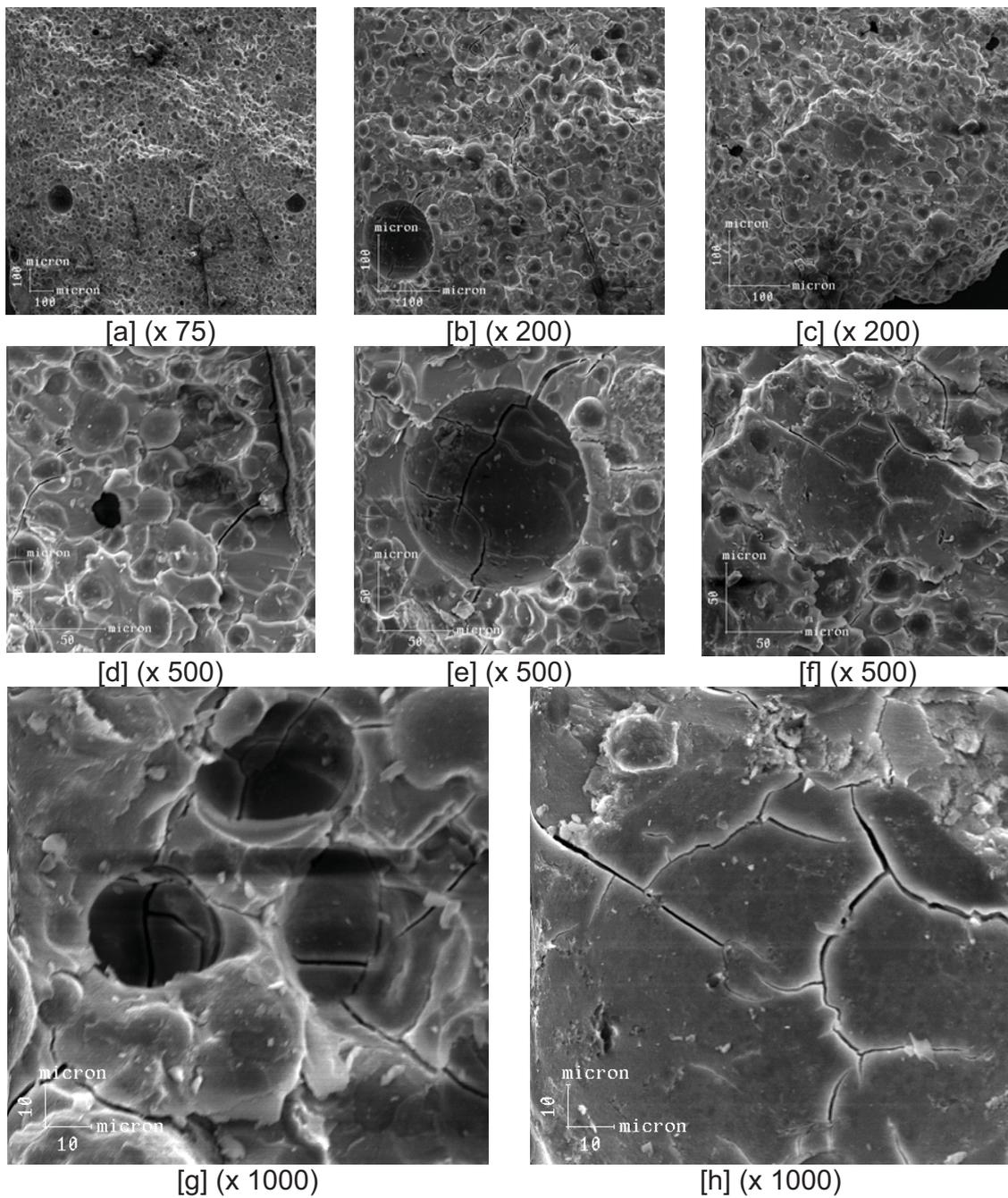


FIGURA 4.31 – Micrografia MEV do solidificado da composição 1 (resistência à compressão = 31 MPa), sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (200 x); [d] (500 x); [e] (500 x); [f] (500 x); [g] (1000 x) e [h] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).

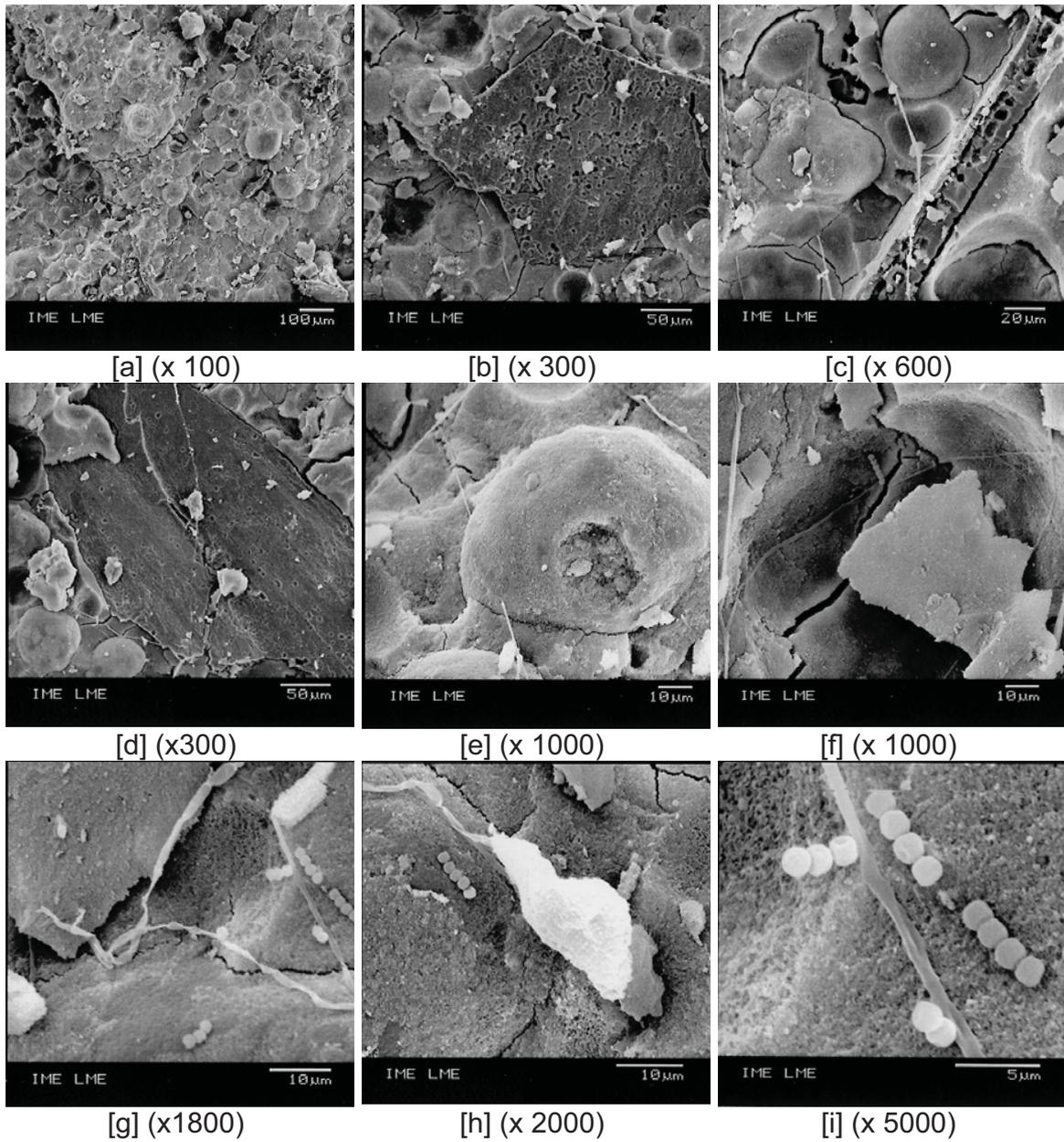
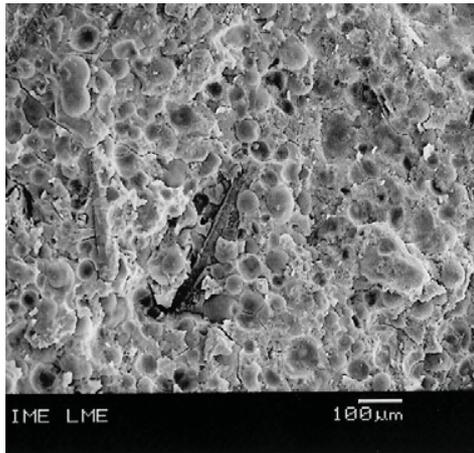
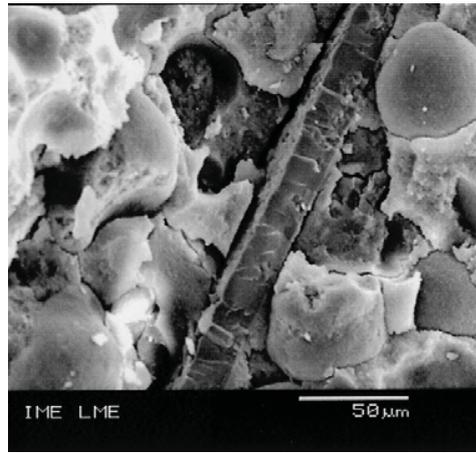


FIGURA 4.32 – Micrografia MEV da composição 2, sendo: [a] (100 x); [b] (300 x); [c] (600 x); [d] (300 x); [e] (1000 x); [f] (1000 x); [g] (1800 x); [h] (2000 x) e [i] (5000 x), (IME).

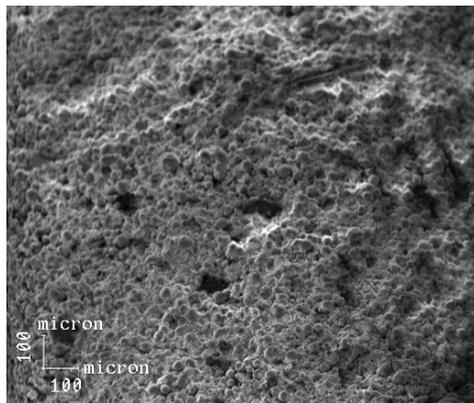


[a] (x 100)

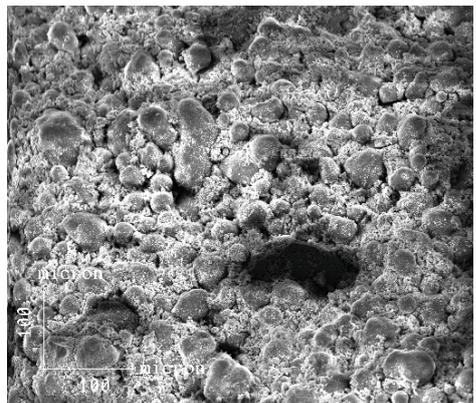


[b] (x 500)

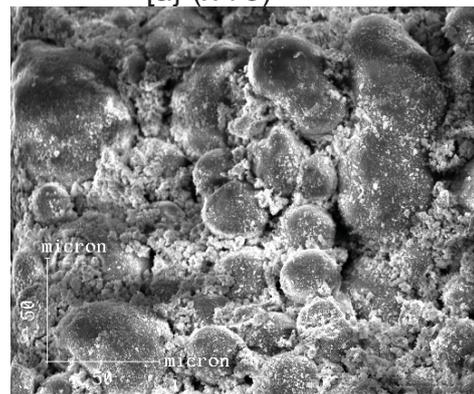
FIGURA 4.33 – Micrografia MEV da composição 4, sendo: [a] (100 x) e [b] (500 x), (IME).



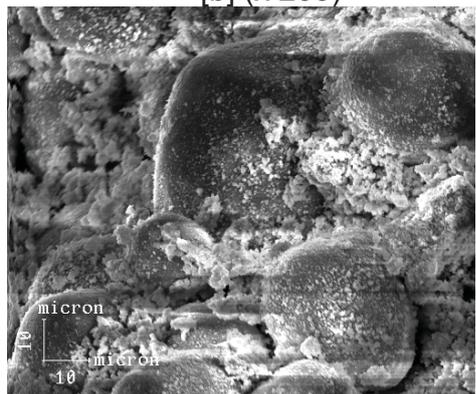
[a] (x 75)



[b] (x 200)



[c] (x 500)



[d] (x 1000)

FIGURA 4.34 – Micrografia MEV do solidificado da composição 6 que não cristalizou, sendo: [a] (75 x); [b] (200 x); [c] (500 x) e [d] (1000 x), (PEQ/COPPE/UFRJ).

4.4.9. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Os EDS foram realizados no intuito de qualificar e semi quantificar os elementos químicos constantes no solidificado da composição 2.

As FIGURAS de 4.34 a 4.39 especificam as intensidades dos elementos das microestruturas definidas nos MEVS da composição 2 (FIGURA 4.32) conforme a ilustração e a área delimitada na imagem.

A TABELA 4.61 descreve os elementos presentes qualificados nas respectivas análises ilustradas pelas figuras abaixo.

TABELA 4.61 – Qualificação dos elementos presentes nas análises.

Figura	Elementos								
	Fe	O	C	Al	Au	Pt	Zr	Si	Hg
C	*	*	*	*	*	*	*	*	*
A	X	X	X	-	X	-	-	-	-
B	X	X	-	X	X	-	-	X	-
D	X	X	-	X	X	-	X	X	-
E	X	X	X	X	X	X	-	-	X
F	X	X	X	X	X	X	-	-	X

* não realizada a leitura

De acordo com a composição química de cada resíduo, já era esperado a presença dos seguintes elementos na análise de EDS: Fe, O, C, Al e Si, presentes na carepa, no pó de despoejamento e no e-cat. A presença do Au deveu-se a metalização das amostras anteriormente à análise de MEV. A presença de dos outros elementos Zr, Pt e Hg pode ser atribuída a resíduos do processo industrial de fabricação do ouro, ou na composição do e-cat.

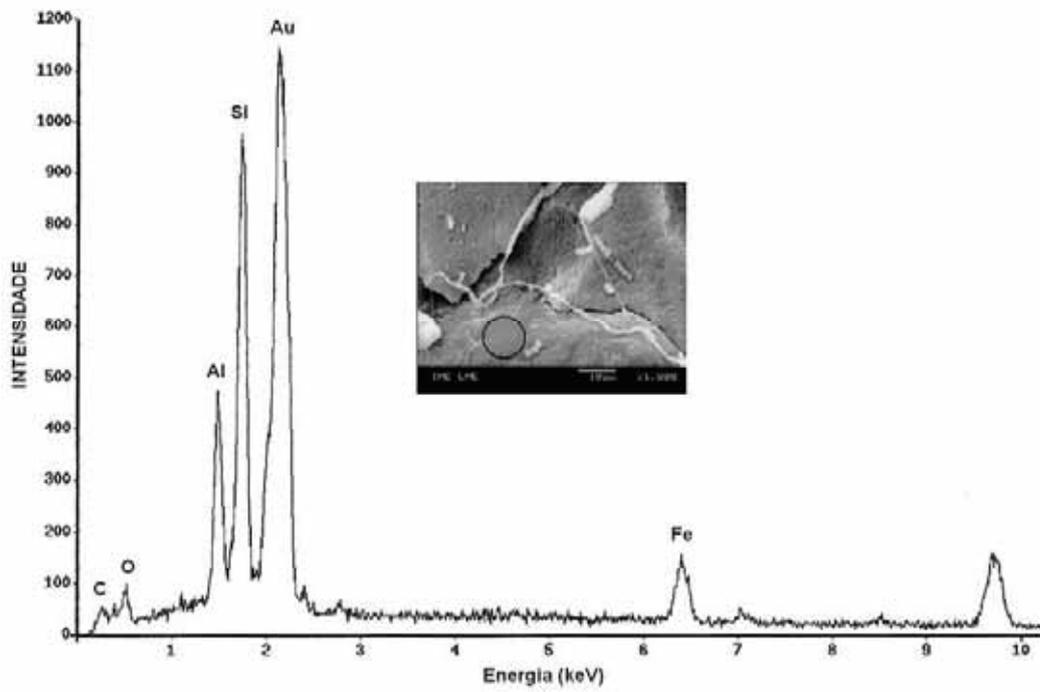


FIGURA 4.34 – EDS da matriz cimentícia do solidificado de composição 2.

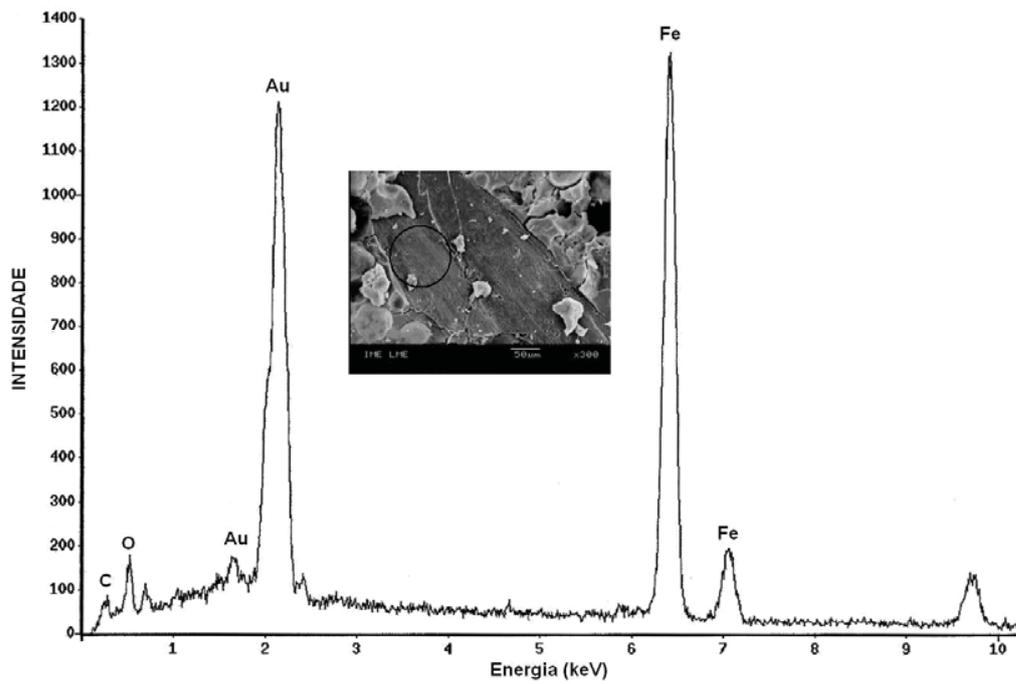


FIGURA 4.35 - EDS da placa de P, contida no solidificado de composição 2.

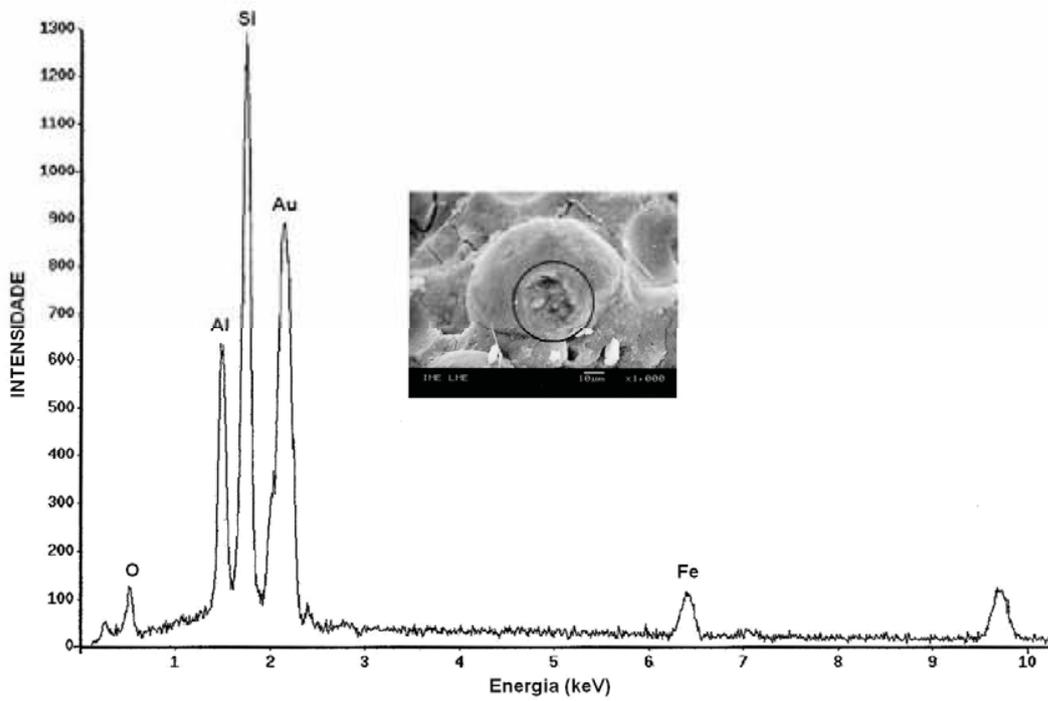


FIGURA 4.36 – EDS da partícula C, contida no solidificado de composição 2.

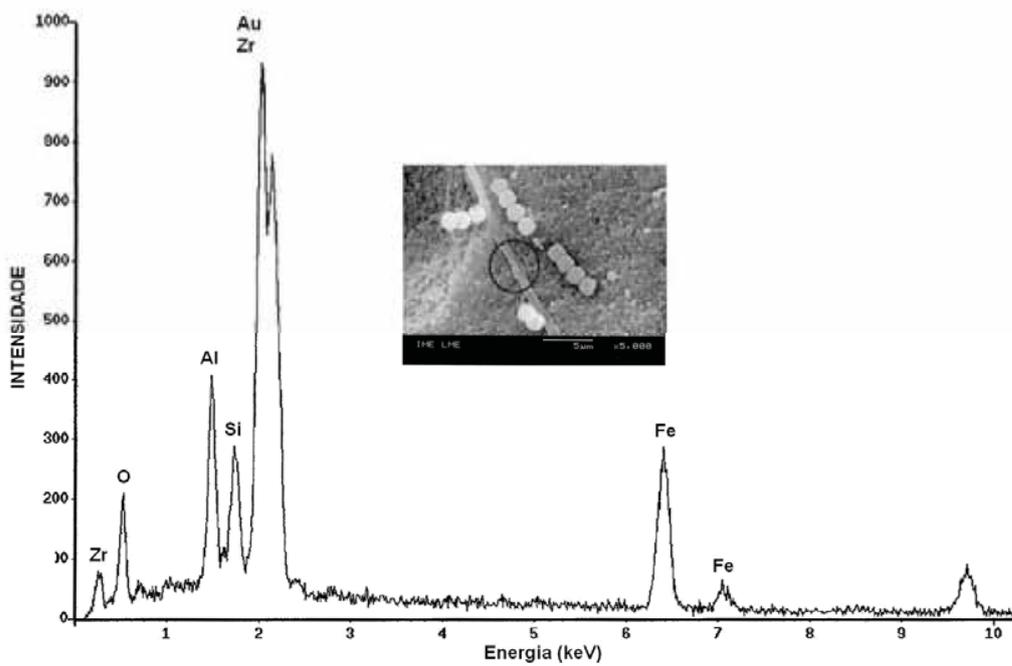


FIGURA 4.37 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.

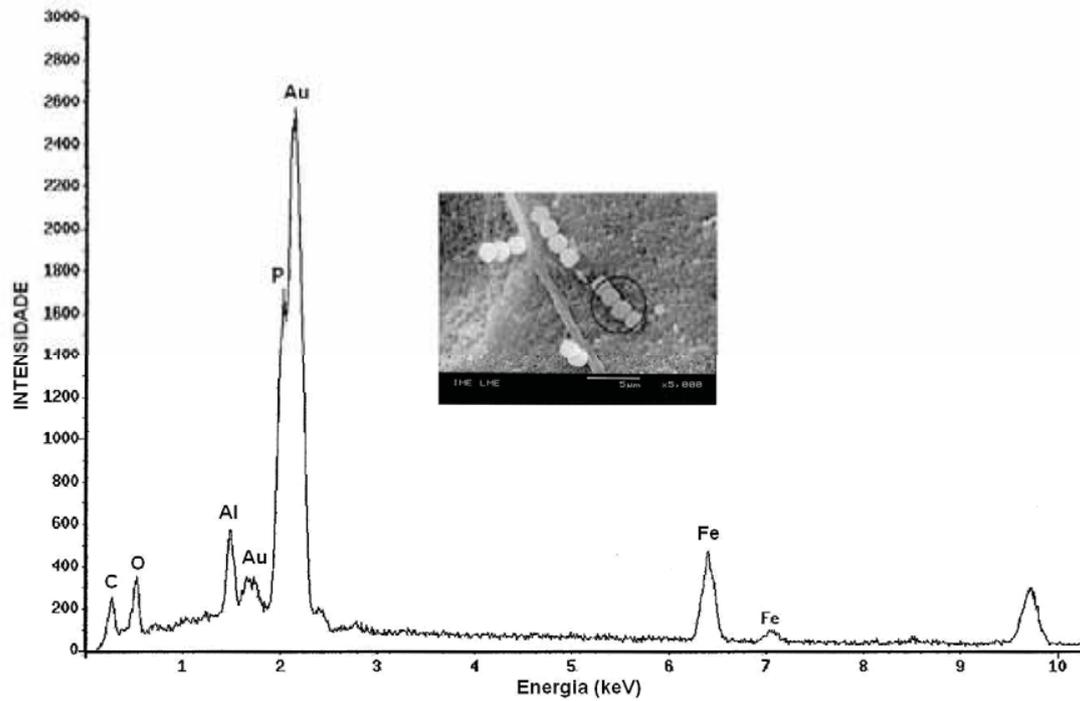


FIGURA 4.38 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.

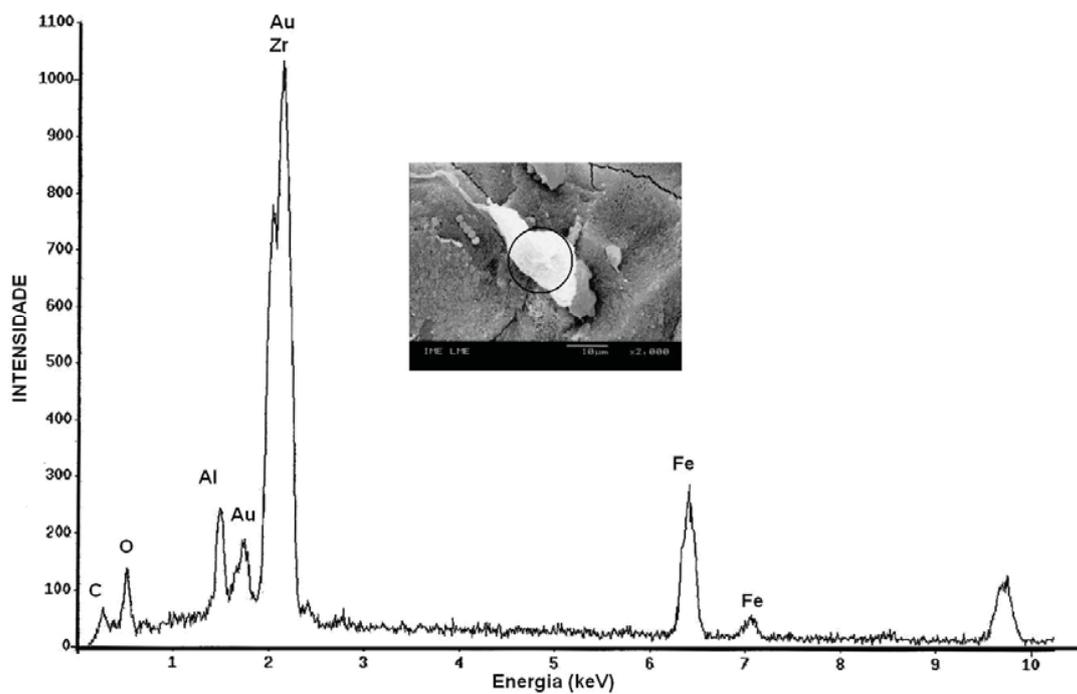


FIGURA 4.39 - EDS da formação microestrutural formada no solidificado de composição 2.

4.4.10. Difratoograma de Raios – X (DRX)

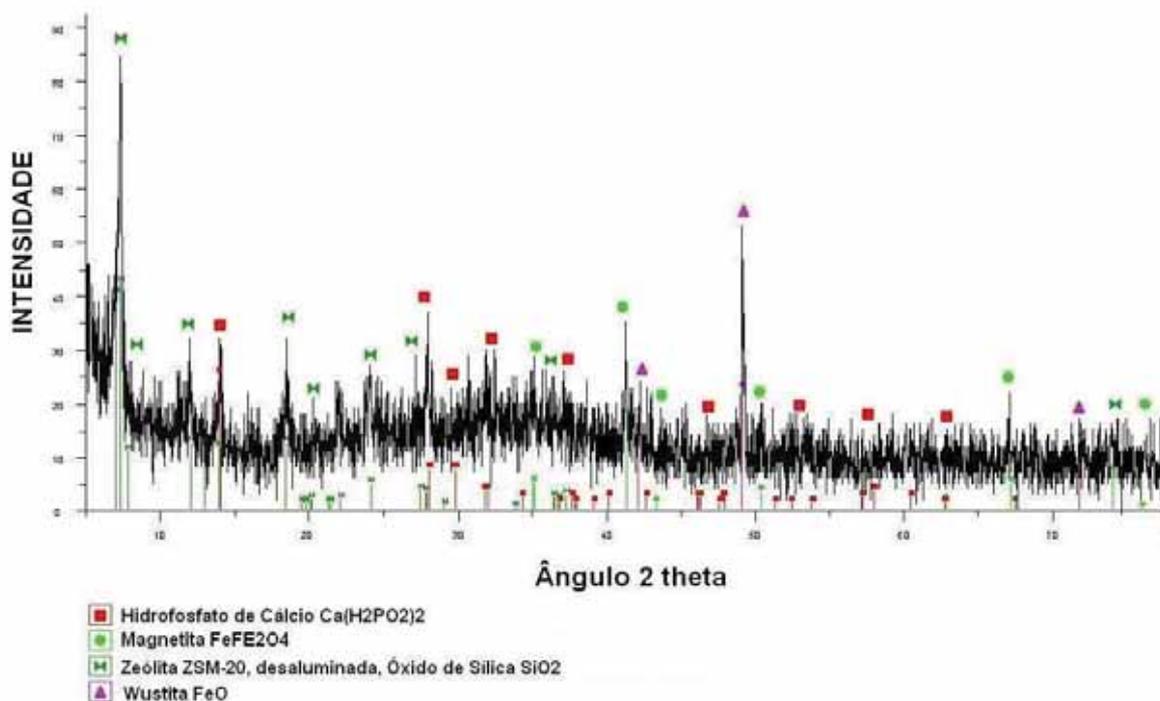


FIGURA 4.40 – Difratoograma de raios-X do solidificado da composição 1.

A análise de difração por raio-X mostrou que o hidrofoscato de cálcio presente na estrutura morfológica do solidificado da composição 1 pode ser atribuído a hidroxilapatita presente no pó de despoejamento. Os outros picos de raio-X são atribuídos às estruturas morfológicas presentes nos outros materiais que compõem o solidificado. Verificou-se através desse difratograma que a estrutura do solidificado sofreu alguma mudança, provavelmente devido à diminuição da cristalinidade do material obtido durante a reação dos componentes com o ácido fosfórico e a água.

4.4.11. Análise termogravimétrica (TGA)

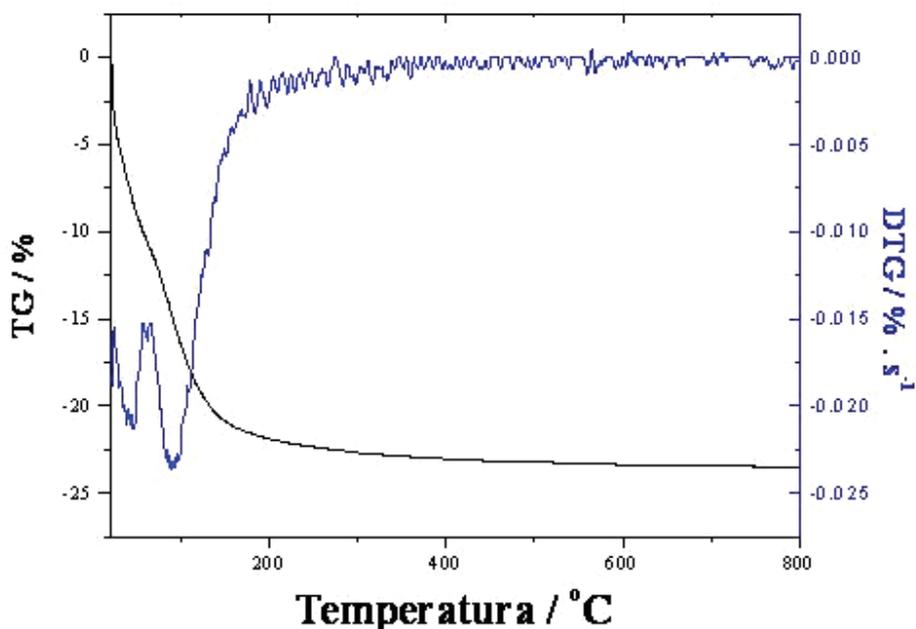


FIGURA 4.41 – Análise termogravimétrica do solidificado da composição 1.

Analisando a curva de TG referente ao solidificado de composição 1, verifica-se que a presença de 40% de e-cat nesta mistura, o qual apresentou menor estabilidade térmica, influencia bastante na temperatura de degradação térmica do solidificado. A presença dos dois picos da derivada pode ser atribuída à desidratação e/ou degradação da solução residual, contendo água e ácido fosfórico. O restante do solidificado se mostrou estável à temperatura, restando em torno de 27% de material.

4.4.12. Características de risco ambiental

TABELA 4.62 mostra a análise de lixiviação e solubilização do solidificado da composição 1. Pode-se verificar através dos valores obtidos para os elementos presentes na composição do lixiviado e do solubilizado que o solidificado não apresenta nenhum risco de contaminação ambiental segundo a norma adotada.

TABELA 4.62 – Solubilização e lixiviação do solidificado da composição 1.

PARÂMETRO	Solubilizado (mg/L)		Lixiviado (mg/L)	Sol. Extratora da lix. pura	Valor máximo permitido pela norma (VMP)	
	1	2			Sol.	Lix.
pH	3,89	3,92	4,84			
Alumínio (mg/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	
Arsênio (mg/L)	<0,01	<0,01	0,042		0,05	5,0
Cádmio (mg/L)	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,005	0,5
Chumbo (mg/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,01	1,0
Cobalto (mg/L)	0,06	0,07	<0,05	<0,05		
Cobre (mg/L)	<0,01	<0,01	0,22	<0,01	2,0	
Cromo total (mg/L)	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,05	5,0
Níquel (mg/L)	0,09	0,07	0,05	<0,03		
Zinco (mg/L)	0,32	0,31	0,32	0,02	5,0	

Apesar dos resíduos puros apresentarem alguns elementos com teores de solubilizados e/ou lixiviados acima dos estabelecidos pela norma, pode-se constatar que, analisando os valores apresentados na Tabela 4.6.1. verificou-se que o material solidificado da composição 1 apresentou teores dos elementos solubilizados e lixiviados abaixo dos valores permitidos pela norma NBR 10.004 (ABNT1987). Esses resultados indicam que o material solidificado não apresenta riscos ambientais, quando obtido nessa composição 1, podendo ser uma alternativa para a fabricação de elementos construtivos para alvenarias na construção civil.

CAPITULO 5 – CONCLUSÕES

Isoladamente, os resíduos siderúrgicos CA e PDFE reagiram frente à adição de H_3PO_4 , no entanto, as amostras que reagiram formando um solidificado bem cristalizado em CAQFs foram as que se solidificaram instantaneamente, o que dificulta a exploração industrial devido ao curto espaço de tempo do processo de produção. O resíduo da indústria petrolífera, E-CAT, apresentou lenta reação, não se mostrando reativo em curto período de tempo.

Dos resultados obtidos pela reação com variadas concentrações de H_3PO_4 e de H_2O observou-se que há um limite de H_2O , em torno de 20%, a ser acrescentado à CA. Acima dessa concentração a reação torna-se mais demorada, menos exotérmica, causando conseqüentemente a formação de um material menos resistente. O tempo de mistura é dependente das concentrações de H_2O e H_3PO_4 , pois a liberação de calor acelera a reação, diminuindo o tempo de mistura.

O menor diâmetro e o valor de superfície específica das partículas do pó de despoejamento, além da presença de FeO torna esse resíduo muito mais reativo. O tempo de mistura é função do teor de H_2O , porém o aumento da concentração da H_2O diminui a resistência do material formado e a relação sólido/líquido ($H_2O + H_3PO_4$) abaixo de 50% não dá meios de homogeneizar a mistura.

Os materiais obtidos das misturas de PDFE e CA, em diversas proporções mostraram que a presença de PDFE causou um aumento no grau de dissolução da CA. No entanto, as composições com maiores teores de PDFE apresentaram maior plasticidade e requisitaram maiores teores de água, acarretando no aumento do tempo de mistura, mas diminuição da resistência do material obtido. Essas misturas contendo maiores teores de PDFE exibiram reações mais exotérmicas, provavelmente devido à presença de CaO e MgO no resíduo. As formulações das misturas (1, 2 e 3), determinadas a partir da valência dos óxidos de ferro mais o resíduo E-CAT, mostraram que a formulação da mistura 1 apresentou a vantagem de ser composta pelo mínimo

teor adicional de Fe_2O_3 em forma de hematita, o que se traduz em economia de custo para o produto final, entretanto essa composição apresentou o menor tempo de mistura, inviabilizando a trabalhabilidade da pasta.

O aumento na concentração de hematita (formulação da mistura 3) proporcionou maior tempo de mistura, demonstrando uma trabalhabilidade mais compatível com um processo de industrialização, sendo, portanto, escolhida como a mistura a ser pesquisada.

Em termos da composição, os solidificados obtidos a partir da mistura dos 03 resíduos e adição de hematita mostraram que a diminuição da concentração do ácido fosfórico na solução aquosa diminui a resistência à compressão, devido à incompleta dissolução dos óxidos de ferro. A melhoria da resistência causada por um maior tempo de cura pode ser consequência da lenta reação do H_3PO_4 com a sílica presente no E-CAT.

Os valores de resistência à compressão dos solidificados se mostraram acima dos valores citados pela literatura, podendo o material ser sugerido na aplicação de elementos construtivos para alvenarias. A discrepância entre os resultados obtidos, para as diferentes composições e dentro da mesma composição está associada à heterogeneidade da mistura, observada nas micrografias.

Os valores de resistência à tração foram influenciados negativamente pela diminuição da quantidade de ácido fosfórico nas composições dos solidificados.

A baixa densidade dos corpos de prova, nas diversas composições, torna esse material viável e até competitivo, em termos de peso, para o mercado. Porém, a alta porosidade do material, atribuída ao E-CAT e às bolhas, pode restringir o uso desse material para ambientes sujeitos a altos teores de umidade, como verificado pelo ensaio de grau de desidratação e comprovado pelo TGA.

O solidificado da composição 1 apresentou teores dos elementos solubilizados e lixiviados abaixo dos valores permitidos pela norma NBR 10.004 (ABNT, 2004), apesar dos resíduos puros apresentarem alguns elementos com teores acima dos estabelecidos. Esses resultados indicam que o material solidificado não apresenta riscos ambientais, quando obtido nessa composição, podendo

ser uma alternativa para a fabricação de elementos construtivos para alvenarias na construção civil.

SUGESTÕES

Sugere-se para futuros trabalhos:

Submeter os resíduos a um processo prévio de moagem, de forma a homogeneizar as dimensões das partículas; A partir da composição de solidificado de melhor comportamento:

1. Adicionar um composto com características desidratantes, a fim de absorver a água residual da mistura; Adicionar um composto com características de retardador de reação, a fim de aumentar o tempo de trabalhabilidade da pasta; Utilizar outros componentes inertes que atuem como carga (ex: cinza de termoelétrica). Estudar:
 - A porosidade do solidificado resultante de diversas cargas menos porosas e/ou higroscópicas do que o e-cat; Segundo a norma de desempenho de edifícios habitacionais, esses solidificados quanto a seu grau de inflamabilidade, condutividade térmica e resistência a intempéries; A mudança de escala de industrialização; O desenvolvimento de equipamentos e moldes de escala batelada; A viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 6459: *Solo – Determinação do limite de liquidez*. Rio de Janeiro. 1984.

_____, NBR 7180: *Solo – Determinação do limite de plasticidade*. Rio de Janeiro. 1984.

_____, NBR 7181. *Solo – Análise granulométrica*. Rio de Janeiro: 1984.

_____, NBR 7215: *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro: 1996

_____, NBR 7222: *Argamassa e Concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro: 1994.

_____, NBR 7251: *Solo – Determinação da massa unitária*. Rio de Janeiro: 1982.

_____, NBR 9778: *Aterros de Resíduos Perigosos: Critério para Projeto, Construção e Operação*. Rio de Janeiro, 1987.

_____, NBR 9779: *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica*. Rio de Janeiro, 2005.

_____, NBR 10004: *Resíduos Sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro. 1987.

_____, NBR 10004: *Resíduos Sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro. 2004.

_____, NBR 10005: *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 1987.

_____, NBR 10005: *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 2004.

_____, NBR 10006: *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 1987.

_____, NBR 10006: *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 2004.

_____, NBR 10007: *Amostragem de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 1987.

_____, NBR 10007: *Amostragem de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro. 2004.

_____, NBR 10157: *Aterros de Resíduos Perigosos: Critério para Projeto, Construção e Operação*. Rio de Janeiro, 1987.

_____, NBR 11174: *Armazenamento de resíduos classes II – não – inertes e III – inertes*. Rio de Janeiro, 1990.

_____, NBR 11564: *Embalagens de Produtos Perigosos Classes 1, 3, 4, 5, 6, 8 e 9: requisitos*. Rio de Janeiro, 2002.

_____, NBR 12042: *Materiais inorgânicos – Determinação do desgaste por abrasão*. Rio de Janeiro, 1991.

_____, NBR 12235: *Armazenamento de resíduos sólidos perigosos*. Rio de Janeiro, 1992.

_____, NBR 13896: *Aterros de Resíduos não Perigosos: critérios para projeto*. Rio de Janeiro, 1997.

ALDRICH. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*. pp. 835, 1994-1995;

ALOY, A.S., KOVARSKAYA, E.N., KOLTSOVA, T.I., MACHERET, Y., MEDVEDEV, P.G., TODD, T., 1998. "Iron-phosphate ceramics for solidification of mixed low-level waste". *U.S. Patent No. 9.131 020*. Cessionário Russian Fed. (Minatom).

ANDO, J., SHINADA, T. e HIRAOKA, G., 1974. "Reactions of monoaluminum phosphate with alumina and magnesia". *Togyo Kykaishi*, v. 82, pp. 644-649.

- BATTAGIN, A.F., 1993. "Influência das condições de cura no grau de hidratação de escória e na resistência à compressão do cimento Portland de alto forno". In *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Cimento*, 2 v. V. 1 pp. 261-280. ABCP, São Paulo.
- BATTAGIN, A.F. e SCANDIUZZI, L., 1990. "Influência da adição calcárea em algumas propriedades do cimento" . In: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Cimento*, 2 v. V. 1 p. 45-62. ABCP, São Paulo.
- BOURNONVILLE, B., NZIHO, A., SHARROCK, P., DEPELSENAIRE, G., 2004. "Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of reactivity of fly ash". *Journal of Hazardous Materials*, v. B116, pp. 65-74.
- CASANOVA, F.J.O.C., 1992. *Fundamentos (mecanismo) da dosagem físico-química do solo-cimento*. In: 26a RAPv, vol 1, pp. 87, Aracajú-Se.
- CASCUDO, O. e HELENE, P.R.L., 2000. "Produção e obtenção de barras e fios de aço para concreto armado". In: *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, São Paulo: EPUSP.
- CAVALCANTI, J.E, 1998. "A década de 90 é dos resíduos sólidos". In: *Revista Saneamento Ambiental: nº 54 – Nov/Dez*, pg. 16 – 24.
- CHADDA, L.R., 1970. *A Rapid Method of Assessing the Cement Requirement for the Stabilization of Soils*. In: *India Concrete Journal*, 45(7), pp.298.
- CHAMIE, S.L., 1994. *Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento*. Dissertação de mestrado. EPUSP, São Paulo.
- CHEN, H.-L., TSENG, Y.S., HSU, K.C., 2003. "Spent FCC catalyst as pozzolanic material for high-performace mortars", *Cemente and Concret Composites*.

- COLPAERT, H., 1974. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher.
- CONNER, J.R., 1990. *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. United States of America: Library of Congress.
- CUNHA, A.F., MOL, M.P.G., MARTINS, M.E., ASSIS, P.S. “Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos”. In: *Rev. Escola de Minas*, vol.59 n^o1. Ouro Preto, Jan/Mar, 2006.
- DIAS, L.A.M., 1998 *Estruturas de aço: conceitos, técnicas e linguagem*. 2. ed. São Paulo: Ziguarte Editora.
- ESPÍNOLA, A., SILVA, G.B., CTC B. e VOKAK L. ,1960. *Análise rápida de rochas e silicatos*. Boletim 41, LPM/ Ministério da Agricultura DNPM/LPM.
- FAJARDO, B.F., 2005. *Aproveitamento de dois resíduos industriais – pó do corte do granito e catalisador do craqueamento do petróleo – na fabricação de elementos construtivos estruturais*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.
- FINCH, T. e SHARP, J.H., 1989. “Chemical reactions between magnesia and aluminum orthophosphate to form magnesia-phosphate cements”. *J. Mater. Sci*, v. 24, pp. 4379-4386.
- GEYER, R.T. ET AL, 1997. “Perspectivas de reciclagem de resíduos da indústria siderúrgica como material de construção civil”. In: *Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis*, Porto Alegre, RS. p. 3-8.
- GOLYNKO, S.L. e SUDAKAS, L.G., (1965). “Some principles of the appearance of binding properties in phosphate systems”. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, v. 38, n 7, pp. 1466-1472.
- GOLYNKO, S.L., SYCHEV, M.M., SUDAKAS, L.G., SKOBLO, L.I., 1968. *Chemical basis of fabrications and applications of phosphate binders and coatings*. Khimiya, Leningrad, Russia.

- GROVER, S.E., 1999. *Development of a chemically bonded alumina ceramic using berlinite as a bonding phase*. M.S. thesis. Purdue University, West Lafayette, IN.
- GUIDA, H.N., 1971. “Estabilização de um solo laterítico fino pelo ácido fosfórico”. In: *Estudos de estabilização de solos n. 23.73, julho / 1973*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- HSU, K.C., TSENG, Y.S., KU, F.F, SU, N., 2001. “Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars”, *Cemente and Concret Recherche*, v.31, pp.1815-1820.
- INGLES, O.G. e METCALF, J.B., 1972. *Soil stabilization – principles and practice*. Butterworth, Sidney, Melbourne, Brisbane.
- JOHN, M.V., ÂNGULO, S.C., 2003. Metodologia para desenvolvimento de reciclagem de resíduos. In: *Coletânea Habitare v. 4*. Porto Alegre: ANTAC.
- KINGERY, W.D., 1950. “Fundamental study of phosphate bonding in refractories: II, cold-setting properties”. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 33 n.5, pp. 242-250.
- KITTRICK, J.A. e JACSON, M.L., 1955. *Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron microscope observations on the reaction mechanism*. Soil Science Society Proceedings, 19.
- LUZ, A.B., 1995. “Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais”, n.68, *Série Tecnológica Mineral*, CETEM, Rio de Janeiro.
- LYONS, J.W. e Mc EWAN, G.J., 1962. Phosphoric Acid in Soil. Stabilization: I. Effect on Engineering Properties of soils. In: *Highway Research Board, Bulletin 318*, Washington, D.C.

- MAGALHÃES, P.F., 2003. *Estudo de Viabilidade de Incorporação de Lodo de Estação de Tratamento de Água na Produção de Cerâmica Vermelha*. Dissertação de M. Sc, Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro.
- MATIJEVIC, E., 1985. "Production of monodispersed colloidal particles". *Annu. Rev. Mater*, v. 15, pp. 483-516.
- MEDINA, J. e GUIDA, H.N., 1995. Stabilization of lateritic soils with phosphoric acid. In: *Geotechnical and Geological Engineering*, v.13, pp.199-216.
- MEDVEDEV, P.G., HANSEN, M., WOOD, E.L., FRANK, S.M., SIDWELL R., GIGLIO, J.J. e JOHNSON, S.G., 1997. "Low temperature setting iron phosphate ceramics as a stabilization and solidification agent for incinerator ash contaminated with transuramic and RCRA metals". In: *The American Ceramic Society 99th Annual Meeting & Exposition*. Cincinnati, Ohio, May.
- MICHAELS, A.S. e TAUSCH, Jr, F.W., 1960. *Phosphorous chemicals as soil stabilizers*. Industrial and Engineering Chemistry.
- NUNES, F.W.G., 2005. *Resistência e módulo de elasticidade de concretos usados no Rio de Janeiro*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.
- RAO, A.J., PAGILLA, K.R. e WAGH, A.S., 2000. Stabilization and solidification of metal-laden wastes by compaction and magnesium phosphate-based binder. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 50 (Set), pp: 1623-1631.
- RELATÓRIO FINEP, 2000: *Reaproveitamento do lodo textil – estabilização*. Financiadora de Estudos e Projetos –FINEP, Florianópolis: Julho.
- SILSBEE, M., e ROY, D.M., 1998. "Bonding in aluminum phosphate ceramics prepared at low temperatures". *Matter. Res. Soc. Symp.*, v. 114, pp. 295-300.

- SINGH, D. WAGH, A.S., e KNOX L., 1994. *Low-temperature-setting phosphate ceramics for stabilizing DOE problem low-level mixed waste*. In Proceedings of waste management' 94. Editado por M. Wacks e R. Post. Waste management Conferences, Inc., AZ.
- SINGH, D., WAGH A.S., JEONG, S.Y. , 2000. *Method for producing bonded phosphate ceramics and for stabilizing contaminants encapsulated therein utilizing reducing agents*. U.S. Patent No. 6.133 498. Cessionário U.S. Department of Energy.
- SU, N.; FANG, H.Y., CHEN, Z.H.; LIU, F.S., 2000. "Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution", *Cemente and Concrete Research*, v.30, pp. 1773-1783.
- TAKANO,C., CAPOCCHI J.D.T., NASCIMENTO, R.C., MOURÃO, M.B., SANTOS, D.M., LENZ G., 2005. *A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos*. In: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo: EPUSP.
- TURKINA, L.I., SUDAKAS, L.G., PARAMONOVA, V.A. e GHERNIKOVA, A.A., 1990. "Phase composition and strength of iron phosphate binders". *Inorg. Mater*, v. 26, n. 7, pp. 1680-1685.
- WAGH, A.S., JEONG, S.Y., SINGH, D., ALOY, A.S., KOLYTCHEVA T.I., MACHERET, Y., 1997. "Iron-phosphate-based chemically bonded phosphate ceramics for mixed waste stabilization". In: *Proceedings of waste management'97*. Editado por M. Wacks e R. Post. WM Symposia, Inc., Tucson, AZ.
- WAGH, A.S., STRAIN, S., JEONG, S.Y., REED D., KROUSE, T. e SINGH, D., 1999. "Stabilization of rocky flats pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics". *J. Nucl. Mater*, v. 265, pp. 295-307.
- WAGH, A.S., ET AL, 1999. *Stabilization using phosphate bonded ceramics*. In: Summary Report DOE/EM- 0486, U.S. Department of Energy, Chicago, Illinois.

WAGH, A.S., JEONG, S.Y., 2002. "Chemically bonded phosphate ceramics of trivalent oxides of iron and manganese". *U.S. Patent No. 6.498 119*. Cessionário University of Chicago.

WAGH, A.S. e JEONG, S.Y., 2003¹. "Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation". *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, n. 11, pp. 1838-1844.

WAGH, A.S. e JEONG, S.Y., 2003². "Chemically bonded phosphate ceramics: III, Reduction mechanism and its application to iron phosphate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, n. 11, pp. 1850-1855.

WINTERKORN, H., 1962. F. Introductory Remarks. In: *Highway Research Board, Bulletin 318*, Washington, D.C.

YOLDAS, B.E. , 1975. "A transparent porous alumina". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 54, pp. 286-290.

http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&cont_eudo=./residuos/residuos.html, 2006.

<http://www.ibs.com.br>, 2005.

http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/3667_5.PDF?NrOcoSis=6776&CdLinPrg=pt , 2006.

<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn1008.htm> , 2006.