

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
NÍVEL MESTRADO**

**NICOLE GRÖFF DA SILVA**

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA INCORPORAÇÃO DE PÓ DE ACIARIA  
ELÉTRICA (PAE) EM MATERIAL CERÂMICO**

**São Leopoldo**

**2018**



NICOLE GRÖFF DA SILVA

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA INCORPORAÇÃO DE PÓ DE ACIARIA  
ELÉTRICA (PAE) EM MATERIAL CERÂMICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientadora: Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Co orientadora: Prof. Dra. Daniela Montanari Migliavacca Osório

São Leopoldo

2018

S586a Silva, Nicole Gröff da.  
Avaliação técnica e ambiental da incorporação de pó de aciaria elétrica (PAE) em material cerâmico / Nicole Gröff da Silva. – 2018.  
174 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.

“Orientadora: Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm ; co orientadora: Prof. Dra. Daniela Montanari Migliavacca Osório.”

1. Pó de aciaria elétrica. 2. Material cerâmico. 3. Emissões atmosféricas. I. Título.

CDU 624

NICOLE GRÖFF DA SILVA

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA INCORPORAÇÃO DE PÓ DE ACIARIA  
ELÉTRICA (PAE) EM MATERIAL CERÂMICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 31 de Julho de 2018

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Luís António da Cruz – Universidade de Aveiro

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

---

Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski – Universidade do Vale do Rio dos Sinos



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus por me nortear nos momentos difíceis e me proporcionar mais uma experiência de vida repleta de aprendizados e amadurecimento.

À Professora Feliciane pela oportunidade, orientação e disponibilidade ao longo deste projeto. À Professora Daniela pela orientação, ajuda e parceria.

Aos meus bolsistas e colegas Camille, Daiandra, Joana e Lorenzo pela ajuda prestada bem como pelos momentos de divertimento e amizade em tantos dias de convivência.

Aos laboratoristas e responsáveis dos Laboratórios de Materiais de Construção Civil, Caracterização e Valorização de Materiais, Análises Ambientais, bem como dos Institutos ITT Fuse e ITT Fóssil. Agradeço pela compreensão e disposição em ajudar, pelos esclarecimentos e plena dedicação em suas atividades para possibilitar a conclusão deste estudo.

Às empresas envolvidas no fornecimento das matérias-primas utilizadas e no investimento em pesquisa.

À Capes e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e pelo financiamento deste projeto.

Aos meus amigos queridos, parceiros de aventuras e divertidos encontros ao longo desses últimos anos.

À minha família, com carinho, meu marido, pais, avós, padrinhos e sogros pelo amor, incentivo, paciência e compreensão nos dias mais difíceis da jornada.

Finalmente, um último agradecimento ao meu avô Osmar e minha amiga Flávia que, embora não mais presentes, serão sempre pessoas importantes com quem convivi e aprendi nesta vida.



## RESUMO

Pesquisas científicas e tecnológicas têm indicado a possibilidade de reciclagem de inúmeros resíduos sólidos na construção civil, dentre os quais encontra-se o pó de aciaria elétrica (PAE). O PAE é originado no processo de produção de aço e classificado como um Resíduo Classe I perigoso (ABNT, 2004a). O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica e ambiental do material cerâmico produzido a partir da adição de PAE em argila vermelha. A etapa metodológica da pesquisa contemplou a amostragem das matérias-primas e sua caracterização química, física, mineralógica e térmica. Além disso, a formulação e moldagem da massa cerâmica com 0, 10, 20 e 30% de PAE e a sinterização e coleta das emissões atmosféricas de processo a 750, 850 e 950°C. Por fim, foram realizados ensaios de caracterização técnica e ambiental no material obtido. Dentre os resultados encontrados, verificou-se que a argila possui como principais elementos Si, Al e K, enquanto que para o PAE os principais são Fe e Zn. Além disso, a argila possui um tamanho de partícula superior ao do PAE, que por sua vez possui partículas de formato em geral esférico e que tendem a se aglomerar. A partir do tratamento térmico das massas cerâmicas formuladas, observou-se que a adição de 10 e 20% de PAE nas temperaturas de 850 e 950°C produz material indicado para fabricação de tijolos em termos de resistência à flexão e absorção de água. Em termos ambientais, pode-se concluir que adições de até 20% de PAE a 750°C produzem materiais classificados em função do teor de Al como Classe IIA não inerte, conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004d). Quanto às emissões atmosféricas, com exceção do teor de 30% de PAE produzido a 850°C, as demais combinações testadas estão de acordo com as normas de referência, não havendo legislação específica para esta atividade. Considerando uma visão global dos resultados obtidos, indica-se o uso de até 10% de PAE para fabricação de tijolos a partir de 850°C, prevendo-se assim sua conformidade com as normas técnicas de produtos de cerâmica vermelha.

**Palavras-chave:** Pó de Aciaria Elétrica. Material Cerâmico. Emissões Atmosféricas.



## ABSTRACT

Scientific and technological researches have been indicated the possibility of recycling several kinds of waste in construction, among which it stands out the electric arc furnace dust (EAFD). The EAFD is originated in the steelmaking process and classified as a hazardous waste (ABNT, 2004a). The aim of this research was to evaluate the technical and environmental viability of ceramic material produced from EAFD addition in red clay. The methodological stage included sampling of raw materials, its chemical, physical, mineralogical and thermal characterization. Also, the formulation and molding of compositions with 0, 10, 20 and 30% of EAFD and the sampling of atmospheric emissions from sintering at 750, 850 e 950°C. Finally, it was realized technical and environmental tests in the obtained material. Among the results, it was verified that the red clay has in its chemical composition, Al, Si and K as majoritarian elements, while EAFD has, mainly, Fe and Zn. Besides that, the red clay has larger particle than EAFD's, which in turn has spherical particles which tends to form agglomerates. As result of the thermal treatment, it was observed that the addition of 10 and 20% of EAFD and sintering at 850 and 950°C produces a material indicated to bricks in function of its flexural strength and water absorption. In environment terms, it can be concluded that additions up to 20% of EAFD processing at 750°C produce a material classified as not inert, according NBR 10006 (ABNT, 2004d) due to its Al content. Regarding atmospheric emissions, excluded the addition of 30% of EAFD sintering at 850°C, all conditions are according to the reference norms, even though there is no specific standard to this activity. In a global perspective, it is indicated the use of EAFD up to 10% to bricks sintering above 850°C, predicting its accordance to red ceramic specifications.

**Key-words:** Electric Arc Furnace Dust. Ceramic Material. Atmospheric Emissions.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das usinas siderúrgicas do parque produtor nacional .....	26
Figura 2 - Fluxograma da produção de aço em usinas integradas.....	27
Figura 3 - Fluxograma da produção de aço em minimills.....	28
Figura 4 - Entradas e saídas da produção do aço em usinas integradas e em minimills.....	29
Figura 5 - Mecanismos de formação do PAE em forno elétrico a arco .....	31
Figura 6 - Fluxograma de processo de materiais cerâmicos.....	37
Figura 7 - Fenômenos físicos e químicos durante a sinterização de argilas .....	41
Figura 8 - Diagramas de equilíbrio de espécies de Cu, Cd, Pb e Zn.....	53
Figura 9 - Pontos de ebulição (p.e.) de alguns metais e seus compostos .....	55
Figura 10 - Aparato experimental elaborado por Pureza (2004) para coleta de emissões atmosféricas da sinterização de PAE em material cerâmico.....	60
Figura 11 - Sistema de coleta de zinco elaborado por Silva (2006) para amostragem de emissão atmosférica da sinterização de massa cerâmica com PAE.....	61
Figura 12 - Analisador de gases URAS-14 utilizado por Souza et al (2008) para análise de emissões atmosféricas da sinterização de argila com escória de aciaria LD.....	62
Figura 13 - Ilustração dos procedimentos metodológicos aplicados à pesquisa.....	73
Figura 14 - Ensaio de caracterização aplicados na argila, no PAE e no material final .....	73
Figura 15 - Quarteamento do PAE .....	74
Figura 16 - Pesagem, homogeneização e mistura das massas cerâmicas.....	80
Figura 17 - Extrusão em maromba à vácuo dos corpos de prova .....	81
Figura 18 - Etapas de secagem dos corpos de prova ao natural e em estufa .....	82
Figura 19 - Protótipo do sistema para coleta de emissões atmosféricas do forno elétrico.....	83
Figura 20 - Abertura das seções no duto para introdução da sonda e pitot.....	84
Figura 21 - Adaptação do sistema de coleta de emissões atmosféricas ao forno elétrico.....	85
Figura 22 - Amostrador isocinético para coleta de emissões atmosféricas.....	86
Figura 23 - Desenho esquemático do amostrador isocinético e seus componentes.....	87

Figura 24 - Determinação dos pontos transversais para coleta de emissões atmosféricas e medição da velocidade .....	88
Figura 25 - Distâncias para determinação dos pontos transversais no duto de coleta .....	89
Figura 26 - Distribuição dos pontos transversais no duto de coleta.....	89
Figura 27 - Trem de amostragem para coleta de metais .....	95
Figura 28 - Trem de amostragem para coleta de compostos clorados inorgânicos..	97
Figura 29 - Distribuição granulométrica da argila e do PAE .....	105
Figura 30 - Difratoograma da argila e fases cristalinas encontradas na análise de DRX .....	113
Figura 31 - Difratoograma do PAE e fases cristalinas encontradas na análise de DRX .....	114
Figura 32 - MEV-EDS da argila via elétrons secundários – A: forma irregular .....	117
Figura 33 - MEV-EDS do PAE via elétrons secundários – A: forma esférica B: aglomerados .....	118
Figura 34 - Mapeamento de raios X característicos em amostra de PAE.....	119
Figura 35 - Sobreposição das imagens de mapeamento por raios X característicos de Fe, Zn e O no PAE.....	120
Figura 36 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da argila .....	122
Figura 37 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do PAE.....	124
Figura 38 - Gráfico de retração linear (%) com as médias do lote.....	127
Figura 39 - Gráfico de absorção de água (%) com as médias do lote .....	130
Figura 40 - Gráfico da resistência a flexão (mPa) com as médias do lote .....	134
Figura 41 - Evolução do aspecto do material cerâmico mediante tratamento térmico .....	138
Figura 42 - Gráfico da concentração atmosférica de Pb segundo condições avaliadas .....	145
Figura 43 - Gráfico da concentração atmosférica de Zn segundo condições avaliadas .....	147

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação e quantidade dos resíduos gerados na siderurgia .....	30
Quadro 2 - Fases mineralógicas encontradas no PAE segundo revisão bibliográfica .....	35
Quadro 3 - Componentes da argila e suas propriedades no material cerâmico.....	39
Quadro 4 - Requisitos nacionais normativos para tijolos, blocos e telhas cerâmicas	43
Quadro 5 - Resumo comparativo entre estudos com PAE em materiais cerâmicos .	48
Quadro 6 - Resumo das condições indicadas em estudos de uso de PAE em cerâmicos.....	49
Quadro 7 - Classificação dos elementos químicos segundo escala de volatilidade..	51
Quadro 8 - Propriedades físicas e comportamento dos metais e seus compostos mediante temperatura .....	55
Quadro 9 - Revisão bibliográfica dos resultados de DRX no PAE para Zn, Pb, Cd e Cl.....	57
Quadro 10 - Fatores relevantes para lixiviação e solubilização de elementos químicos.....	64
Quadro 11 - Comparativo de ensaios de lixiviação em PAE e matriz cerâmica com PAE .....	66
Quadro 12 - Limite de emissões atmosféricas de metais e HCl regulamentados pelo CONAMA nº 264 e CONSEMA nº 02.....	68
Quadro 13 - Limite de emissões atmosféricas de metais e HCl regulamentados pelo CONAMA nº 316 .....	68
Quadro 14 - Limite de emissões atmosféricas previstos pela EPA para chaminés de fornos de fabricação de tijolos e produtos de cerâmica estrutural.....	70
Quadro 15 - Limites de concentração de Cd, Pb, Cl e Zn previstos pela NBR 10004 em termos de lixiviação e solubilização .....	70
Quadro 16 - Efeitos biológicos e ambientais do Pb, Cd, Zn e Cl.....	71
Quadro 17 - Técnicas de caracterização aplicadas na argila e no PAE .....	75
Quadro 18 - Fórmulas para cálculo da velocidade e vazão volumétrica média dos gases.....	91
Quadro 19 - Fórmulas para cálculo da massa molecular base seca.....	92
Quadro 20 - Fórmulas para cálculo da umidade dos gases, determinação do volume de gás seco e volume do vapor de água coletada nos borbulhadores.....	92

Quadro 21 - Fórmula para cálculo de seleção do diâmetro da boquilha.....	93
Quadro 22 - Fórmula para cálculo de concentração individual de metais no fluxo gasoso .....	96
Quadro 23 - Fórmula para cálculo de concentração de compostos clorados inorgânicos (cloro livre e HCl) no fluxo gasoso .....	98
Quadro 24 - Fórmula para cálculo do percentual isocinético .....	99
Quadro 25 - Fórmula para cálculo de obtenção das condições isocinéticas .....	100
Quadro 26 - Ensaio de avaliação técnica e ambiental dos corpos cerâmicos sinterizados.....	100
Quadro 27 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de retração linear nos corpos de prova sinterizados.....	101
Quadro 28 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de absorção de água nos corpos cerâmicos sinterizados.....	102
Quadro 29 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de resistência mecânica a flexão nos corpos de prova sinterizados.....	102
Quadro 30 - Análise química qualitativa da argila e do PAE por FRX (% em massa) .....	108
Quadro 31 - Comparativo de FRX de diferentes PAE's avaliados entre 2003 e 2013 .....	109
Quadro 32 - Relação das fases e elementos encontrados na literatura de DRX - PAE de diferentes origens .....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo bibliográfico de granulometria das partículas de PAE.....	32
Tabela 2 - Variabilidade de composição do PAE segundo revisão bibliográfica .....	33
Tabela 3 - Variabilidade de composição da argila segundo revisão bibliográfica .....	36
Tabela 4 - Distribuição granulométrica ideal para produção de material cerâmico ...	40
Tabela 5 - Elementos semi-voláteis e voláteis encontrados no PAE em diferentes estudos com caracterização química .....	51
Tabela 6 - Temperaturas de volatilização conforme condições ambientais do forno	52
Tabela 7 - Formulações das massas cerâmicas estudadas no presente trabalho ....	79
Tabela 8 - Disposição dos pontos de amostragem em dutos e chaminés circulares	90
Tabela 9 - Comparativo bibliográfico de distribuição granulométrica de PAE .....	106
Tabela 10 - Análise química quantitativa via ICP-OES do PAE .....	111
Tabela 11 - Resultado de perda ao fogo da argila e do PAE nas temperaturas de 100, 550 e 950°C .....	121
Tabela 12 - Limites de Atterberg e umidade das massas cerâmicas formuladas com PAE .....	125
Tabela 13 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de retração linear .....	128
Tabela 14 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de absorção de água.....	130
Tabela 15 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de resistência a flexão.....	134
Tabela 16 - Valores sugeridos para tensão de ruptura a flexão em cerâmica vermelha.....	137
Tabela 17 - Extrato lixiviado inorgânicos (mg/L) das amostras cerâmicas e PAE...	140
Tabela 18 - Extrato solubilizado (mg/L) das amostras cerâmicas e PAE .....	141
Tabela 19 - Concentrações atmosféricas de Pb segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização .....	144
Tabela 20 - Concentrações atmosféricas de Zn segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização .....	146
Tabela 21 - Concentrações atmosféricas de HCl segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização .....	151

Tabela 22 - Soma das taxas de emissão atmosférica dos compostos inorgânicos clorados segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização.. 152

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	22
1.2 OBJETIVOS .....	23
<b>1.2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>23</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>23</b>
1.3 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO .....	24
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1 PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA .....	25
<b>2.1.1 A Indústria Siderúrgica e a Geração de PAE</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1.1 PAE e suas Características Físicas, Químicas e Estruturais</b> .....	<b>31</b>
2.2 CERÂMICA VERMELHA .....	36
2.3 INCORPORAÇÃO DE PAE EM CERÂMICOS – ASPECTOS TÉCNICOS .....	43
2.4 INCORPORAÇÃO DE PAE EM CERÂMICOS – ASPECTOS AMBIENTAIS .....	49
<b>2.4.1 Emissões Atmosféricas Potenciais do Processo de Tratamento Térmico - Sinterização</b> .....	<b>50</b>
<b>2.4.2 Emissões Atmosféricas do Processo e Monitoramento Ambiental</b> .....	<b>59</b>
<b>2.4.3 Lixiviação e Solubilização de Elementos na Matriz Cerâmica</b> .....	<b>64</b>
<b>2.4.4 Elementos de interesse para avaliação ambiental</b> .....	<b>67</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>73</b>
3.1 AMOSTRAGEM .....	74
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	75
<b>3.2.1 Granulometria a Laser</b> .....	<b>75</b>
<b>3.2.2 Massa Específica</b> .....	<b>76</b>
<b>3.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)</b> .....	<b>76</b>
<b>3.2.4 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</b> 76	
<b>3.2.5 Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>77</b>
<b>3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV- EDS)</b> .....	<b>77</b>
<b>3.2.7 Perda ao Fogo</b> .....	<b>78</b>
<b>3.2.8 Análise Térmica</b> .....	<b>78</b>
<b>3.2.9 Limites de Atterberg</b> .....	<b>78</b>

3.3 FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA .....	79
3.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA.....	80
3.5 SINTERIZAÇÃO E COLETA DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	82
<b>3.5.1 Construção do Sistema de Coleta.....</b>	<b>83</b>
<b>3.5.2 Coleta Isocinética .....</b>	<b>85</b>
<b>3.5.3 Procedimentos Complementares .....</b>	<b>88</b>
<b>3.5.4 Coleta e Análise de Metais (Zn, Pb e Cd).....</b>	<b>93</b>
<b>3.5.5 Coleta e Análise de Compostos Clorados Inorgânicos (cloro livre e HCl)96</b>	
<b>3.5.6 Validação da Amostragem .....</b>	<b>99</b>
3.6 ENSAIOS TÉCNICOS E AMBIENTAIS NOS CORPOS DE PROVA .....	100
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>105</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	105
<b>4.1.1 Granulometria a Laser.....</b>	<b>105</b>
<b>4.1.2 Massa Específica .....</b>	<b>108</b>
<b>4.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....</b>	<b>108</b>
<b>4.1.4 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) 111</b>	
<b>4.1.5 Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>112</b>
<b>4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS).....</b>	<b>117</b>
<b>4.1.7 Perda ao Fogo.....</b>	<b>121</b>
<b>4.1.8 Análise Térmica .....</b>	<b>122</b>
<b>4.1.9 Limites de Atterberg .....</b>	<b>125</b>
4.2 AVALIAÇÃO TÉCNICA DA CERÂMICA.....	126
<b>4.2.1 Retração Linear.....</b>	<b>126</b>
<b>4.2.2 Absorção de Água .....</b>	<b>129</b>
<b>4.2.3 Resistência a Flexão em 4 Pontos .....</b>	<b>133</b>
<b>4.2.4 Aspecto do Produto.....</b>	<b>138</b>
<b>4.2.5 Avaliação Ambiental da Cerâmica.....</b>	<b>139</b>
4.3 ANÁLISE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS – AVALIAÇÃO DE PROCESSE. 143	
<b>4.3.1 Metais.....</b>	<b>143</b>
<b>4.3.2 Compostos Clorados Inorgânicos .....</b>	<b>150</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>155</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>157</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>159</b>
<b>APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....</b>	<b>173</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A visão da gestão ambiental como uma ferramenta de marketing das corporações tem se tornado obsoleta na medida em que assume espaço como um pilar de sobrevivência das organizações. Neste cenário, a indústria siderúrgica – absorvedora de grande quantidade de recursos naturais, gerando em consequência grande volume de resíduos ao longo de sua cadeia – é pressionada a encontrar alternativas eficazes para o controle de seus aspectos e impactos ambientais.

O desenvolvimento de estudos e tecnologias multidisciplinares tem indicado a possibilidade da reciclagem de resíduos em materiais para a construção civil. O pó de aciaria elétrica (PAE), que tem origem durante o processo de produção do aço, é um exemplo que desperta o interesse de muitos pesquisadores, dentre os mais recentes Karayannis (2014), Vieira et al (2013) e Stathopoulos et al (2013). Sua composição varia em função das matérias-primas empregadas no processo siderúrgico, e comumente elementos como Cr, Pb e Cd encontram-se presentes. (BREHM, 2004). Estes atribuem características de periculosidade ao resíduo que, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004a) passa a ser enquadrado como Resíduo Classe I perigoso.

A partir de estudos de caracterização química, física e morfológica, apontados na literatura científica por autores como Stathopoulos et al (2013), Silva (2006), Pureza (2004) e Jacomino et al (2002), foi constatada a compatibilidade entre o PAE e a argila vermelha, com a qual se fabricam os artefatos cerâmicos. Estes resultados indicam a viabilidade de reciclagem, uma vez que também foram apontados resultados de desempenho satisfatório para o produto obtido e a possibilidade de redução energética através do efeito fundente promovido pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos do PAE. No entanto, é imprescindível o aprofundamento destas questões, avaliando a composição do PAE, seu percentual de aplicação e o ciclo produtivo no qual será processado. Além disso, uma avaliação ambiental mais abrangente, que ultrapasse as tradicionais análises de lixiviação e solubilização de elementos, contemplando também aspectos do processo tais como as emissões atmosféricas. Através de tais estudos, pode-se então reforçar a viabilidade ambiental e técnica da proposta, estimando-se então o nível de investimento necessário nas plantas de produção, que segundo Buzin, Heck e Vilela (2016), é um dos requisitos indispensáveis para se garantir o sucesso do tratamento escolhido para o resíduo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O estudo apresentado atende aos objetivos previstos pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), que prima pela proteção da saúde pública e do meio ambiente, pela gestão, tratamento e redução da geração de resíduos e rejeitos, estimula a avaliação de ciclo de vida, a reciclagem e o desenvolvimento de tecnologias para redução dos impactos e propicia a cooperação entre o poder público e o setor privado.

A contribuição acadêmica e tecnológica desta pesquisa está na complementação dos demais trabalhos realizados na área, dentre os mais recentes os de Karayannis (2014), Vieira et al (2013) e Stathopoulos et al (2013). Dessa forma, visa-se o despertar dos futuros pesquisadores para a existência de variáveis ainda não analisadas e que possam se revelar condicionantes de viabilidade da reciclagem do PAE em componentes cerâmicos. Um exemplo são as emissões atmosféricas da sinterização deste novo material, que podem conter poluentes presentes na composição do PAE e volatilizados durante o processamento.

A incorporação do PAE em materiais cerâmicos tem se mostrado uma alternativa viável à redução do montante anual de resíduo enviado para aterros industriais. Os ganhos econômicos se estendem ainda pela redução da intensa atividade de extração de argila – principal matéria-prima da indústria cerâmica –, uma vez que surge uma fonte alternativa de matéria-prima. Além disso, destaca-se a possibilidade de ganhos energéticos com a redução do ponto de fusão da cerâmica pelo efeito fundente dos metais alcalinos e alcalinos terrosos do PAE, conforme mencionado sugerido em estudos como o de Montedo et al (2003).

Sob o ponto de vista técnico e ambiental, a maioria das pesquisas realizadas neste campo testaram as peças cerâmicas produzidas sob a mistura de diferentes percentuais de PAE e argila. Ensaio como retração linear, resistência mecânica à flexão e compressão, absorção de água e lixiviação são alguns dos parâmetros de qualidade adotados como referência. (STATHOPOULOS et al, 2013; SILVA, 2006; PUREZA, 2004; JACOMINO et al, 2002). No entanto, tais trabalhos, uma vez realizados apenas em laboratório, precisam ser explorados sob todas as possibilidades e perspectivas, tanto em termos de novas combinações de formulação, temperaturas e patamares de queima, quanto de aprofundamento das avaliações ambientais, incluindo análises de emissões atmosféricas de processo,

pouco contempladas nas pesquisas atuais. Só então, será possível considerar esta alternativa de tratamento em proporções de escala industrial. Esta medida garante que as empresas interessadas no novo produto contendo PAE continuem atendendo às especificações de qualidade exigidas e aos parâmetros ambientais definidos pela legislação vigente, avaliando-se a necessidade de investimentos em tecnologia e infraestrutura para que estejam em conformidade.

Por fim, pesquisas como esta colocam em pauta a importância de se reconhecer e incentivar indústrias comprometidas a repensar e adaptar seus processos para contribuir com a transformação de toneladas de resíduos em coprodutos, incorporando-os aos seus ciclos produtivos.

## 1.2 OBJETIVOS

A seguir, são apresentados os principais objetivos da presente pesquisa.

### 1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar técnica e ambientalmente a incorporação de PAE em material cerâmico e a qualidade das emissões oriundas do processo.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) avaliar física, química e estruturalmente as amostras de PAE e de argila vermelha;
- b) avaliar a influência do teor de PAE nas propriedades tecnológicas dos corpos de prova de cerâmica vermelha processados sob diferentes temperaturas;
- c) avaliar o extrato lixiviado e solubilizado das cerâmicas produzidas com PAE;

- d) avaliar a influência da adição de PAE nas emissões atmosféricas de Zn, Pb, Cd e Cl oriundas do processo de sinterização da cerâmica vermelha.

### 1.3 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

Inicialmente, pode-se apontar como principal delimitação deste estudo os elementos químicos escolhidos como indicadores na avaliação ambiental da técnica de reciclagem a partir das emissões atmosféricas de processo. De todos os elementos presentes na composição do PAE, apenas Pb, Zn, Cd e Cl foram analisados com base na sua possível volatilização. A etapa de amostragem do PAE é uma das mais críticas, devido à obtenção de uma fração representativa. A homogeneização da massa cerâmica e a extrusão como método de moldagem ao invés da prensagem são fatores que contribuem diretamente para a imobilização dos elementos perigosos. Os percentuais de adição foram definidos no intuito de se complementar os demais estudos realizados anteriormente e apontam a especificidade da pesquisa. Portanto, ressalta-se que os resultados encontrados estão relacionados às condições específicas deste trabalho.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo são abordados tópicos relevantes para o embasamento desta pesquisa, relacionados ao processo produtivo do aço e de materiais cerâmicos, bem como à viabilidade técnica e ambiental da reciclagem de resíduos siderúrgicos em cerâmica vermelha.

### **2.1 PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA**

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo proveniente da indústria siderúrgica, derivado do processo de refino do aço. Os aspectos de sua geração, bem como sua caracterização física, química e estrutural, são contextualizados a seguir.

#### **2.1.1 A Indústria Siderúrgica e a Geração de PAE**

O setor siderúrgico brasileiro consolidou-se como 9º maior produtor mundial de aço, respondendo pelo montante de 31 milhões de toneladas de aço bruto produzidos somente em 2016. As 30 usinas que compõem o parque produtor nacional, cuja distribuição é representada na Figura 1, correspondem à capacidade de fabricação anual de 50,4 milhões de toneladas, segundo dados do mesmo ano. (IAB, 2017; CNI, 2012).

Figura 1 - Distribuição das usinas siderúrgicas do parque produtor nacional

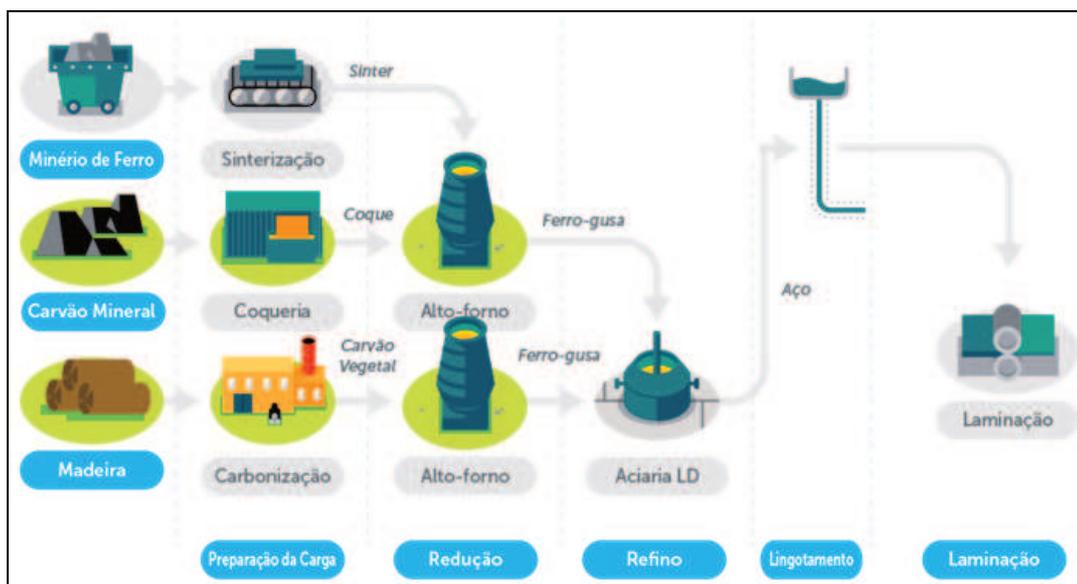


Fonte: Adaptado de IAB, 2016.

Conforme a Figura 1, a produção nacional de aço se dá em 10 Estados, sendo Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro os que possuem, respectivamente, mais usinas em seu território. Números divulgados recentemente indicam que 94% da produção nacional concentra-se na região Sudeste, 3,3% no Sul, 2% no Nordeste e apenas 0,7% no Norte. (ROCHA, 2015).

O aço provém predominantemente de duas rotas tecnológicas, sendo uma delas a obtenção através do minério de ferro nas usinas denominadas integradas, conforme a Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma da produção de aço em usinas integradas



Fonte: Adaptado de IAB, 2016.

Na Figura 2, observa-se primeiramente os processos de preparação das matérias-primas. O minério de ferro é enviado à sinterização ou pelotização para correção granulométrica enquanto que o carvão mineral é transformado em coque, removendo-se compostos voláteis indesejáveis. O coque pode ser substituído no processo por carvão vegetal, embora esta alternativa seja empregada apenas entre 10 e 11% do aço produzido, conforme dados de 2014 e 2015. (IAB, 2016).

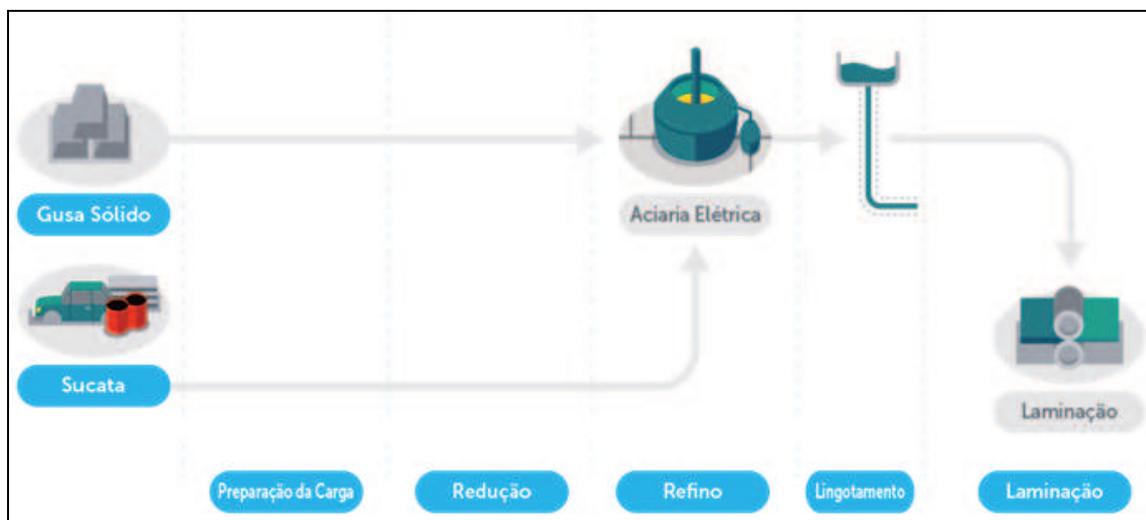
Em uma segunda etapa ocorre a redução carbotérmica na qual o carvão, aliado ao ar aquecido, atua como agente redutor a fim de extrair o ferro de seu minério, com temperaturas que variam entre 300 a 1800°C de acordo com as zonas do equipamento. A carga metálica carregada no topo desloca-se até a região inferior, em contracorrente aos gases da combustão do carvão, e desta forma gera-se o ferro-gusa, cuja composição é de 92 a 95% de Fe e de 3,5 a 5% de C. (MOURÃO, 2011; LOBATO, 2014).

Na sequência tem-se o refino, que consiste na oxidação das impurezas do ferro-gusa (C, Si, Mn, P e S) para a produção do aço nas chamadas aciarias LD (*Linz-Donawitz*), através de conversores a oxigênio. Além deste refino principal, há um refino secundário que consiste na adição de ligas, desgaseificação, desoxidação, descarburização, dessulfuração, remoção de inclusões e ajustes de temperatura e composição, em geral realizados em fornos-panela. Segue-se então a solidificação do aço, pela etapa de lingotamento contínuo. (MOURÃO, 2011).

Por fim, a transformação mecânica compreende os processos de conformação para viabilizar a comercialização do produto. O material é submetido à laminação, que modifica sua forma e confere suas propriedades metalúrgicas finais. (LOBATO, 2014).

A outra rota tecnológica ocorre a partir da reciclagem de sucata em fornos elétricos a arco, processo aplicado por usinas semi-integradas - também conhecidas como *minimills* - e que é reproduzido na Figura 3. (CGEE, 2010).

Figura 3 - Fluxograma da produção de aço em minimills

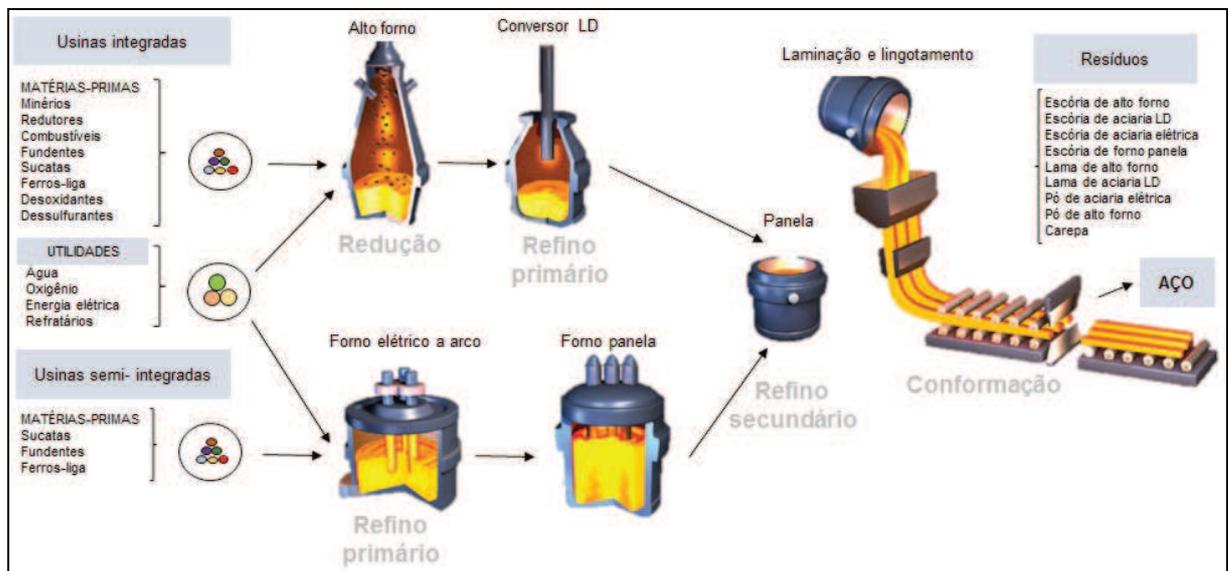


Fonte: Adaptado de IAB, 2016.

Segundo a Figura 3, a etapa inicial se dá no refino do ferro gusa sólido e da sucata, que ocorre nas aciarias elétricas onde utiliza-se o forno elétrico a arco (FEA). Os processos posteriores de lingotamento e laminação equivalem aos utilizados pelas usinas da rota integrada.

Dentre as principais matérias-primas empregadas no processo siderúrgico destacam-se o ferro (na forma de minério, ferro-gusa, ferroligas e sucatas), o calcário, que age como fundente, e o coque ou carvão vegetal. (CNI, 2012). As entradas e saídas do processo de fabricação do aço são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Entradas e saídas da produção do aço em usinas integradas e em minimills



Fonte: Adaptado de Gerda, 2007 e Mourão, 2011.

Com relação aos resíduos e coprodutos, contabilizam-se cerca de 20 milhões de toneladas ao ano, geradas pelas empresas associadas ao Instituto Aço Brasil. Isso representa aproximadamente 600 kg por tonelada de aço bruto produzido. (IAB, 2016). Nas usinas integradas, 80% dos resíduos sólidos originam-se nas atividades de redução e refino, enquanto que nas *minimills* praticamente 100% provém das matérias-primas e do refino. (CGEE, 2010). No Quadro 1, são listados os principais resíduos e as quantidades geradas para cada tonelada de material produzido, bem como sua periculosidade segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004a).

Quadro 1 - Classificação e quantidade dos resíduos gerados na siderurgia

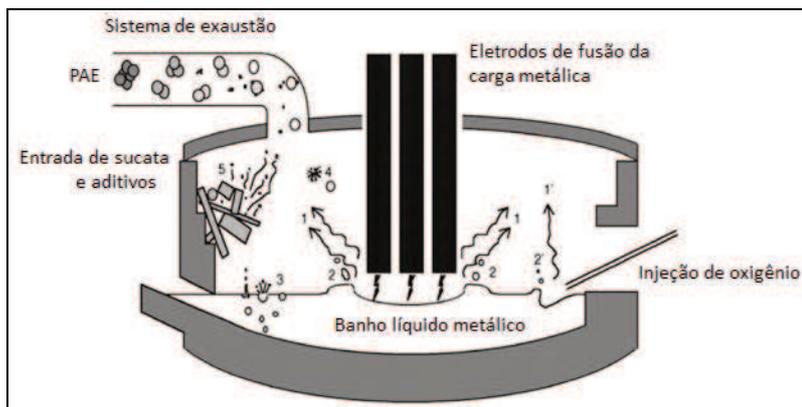
<b>Resíduo</b>	<b>NBR 10004</b>	<b>Quantidade de resíduo gerado</b>
Escória de alto-forno	Classe IIB inerte/Classe IIA não inerte (alta concentração de Al)	200 a 400 kg/ton de gusa (coque) 150 a 300 kg/ton de gusa (carvão vegetal)
Escória de aciaria LD	Classe IIA não inerte	120 a 140 kg/ton de aço
Escória de aciaria elétrica	Classe IIA não inerte	140 a 170 kg/ton de aço líquido
Escória de forno-panela	Classe IIA não inerte	10 a 40 kg/ton de aço
Lama de alto-forno	Classe I perigoso	6 kg/ton de ferro-gusa
Lama de aciaria LD	Classe IIA não inerte/Classe I perigoso (da produção de aço inox)	18 a 36 kg/ton de aço
Pó de aciaria elétrica	Classe I perigoso	15 a 20 kg/ton de aço
Pó de alto-forno	Classe I perigoso	20 a 45 kg/ton de gusa
Carepa	Classe I perigoso	35 a 40 kg/ton de aço

Fonte: Lobato, 2014.

Conforme o Quadro 1, as escórias são o resíduo de maior volume, formado pelas impurezas do minério de ferro reduzido em alto-forno e do aço em seu processo de refino. Sua composição básica são óxidos de elementos como Fe, Al, Si, P e Mn. Já as lamas e os pós originam-se, respectivamente, nos sistemas de despoejamento via úmida e via seca dos gases de emissão atmosférica, que carregam alto teor de material particulado. Ambos contêm Fe como elemento majoritário, geralmente na forma de óxido, além da presença de Ca, Si, Al, Zn, Mg, Pb, Cd e Cr. Por fim, a carepa é derivada da oxidação superficial do aço durante os processos de conformação e possui predominantemente Fe. (LOBATO, 2014).

Dentre os pós e finos, que representam uma fração de 8% do total de resíduos gerados, encontra-se o pó de aciaria elétrica (PAE), um resíduo coletado nos sistemas de exaustão acoplados ao forno elétrico a arco, equipamento de refino primário das aciarias elétricas. (IAB, 2016). Sua geração ocorre devido a um conjunto de fatores, demonstrados na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de formação do PAE em forno elétrico a arco



Fonte: Guézennec et al., 2005.

Conforme a Figura 5, os mecanismos que contribuem para a formação do PAE correspondem: (1) à volatilização dos metais não ferrosos e vaporização do ferro abaixo do arco, (2) à projeção de gotas do banho metálico nos pontos de impacto do arco e de injeção de oxigênio, (3) à ruptura de bolhas de monóxido de carbono da superfície do banho, (4) o rompimento das gotas em contato com a atmosfera oxidante (5) e o arraste de partículas sólidas na alimentação do forno. (HUBER et al, 1999). Estes fatores são responsáveis por atribuir às partículas de PAE o formato esférico e superfície lisa característicos.

### 2.1.1 PAE e suas Características Físicas, Químicas e Estruturais

As condições de geração do PAE determinam suas diversas características, a exemplo de sua massa específica e granulometria das partículas, conforme mostram os resultados de estudos na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparativo bibliográfico de granulometria das partículas de PAE

<b>Autor</b>	<b>ME (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D50 (µm)</b>	<b>D90 (µm)</b>	<b>D10 (µm)</b>
Brehm et al (2001)	4,44	0,83	3,60	N.E.
Pureza (2004)	N.E.	3,50	11,03	0,14
Silva (2006)	N.E.	3,32	8,63	0,20
Souza et al (2010)	4,08	N.E.	N.E.	N.E.
Telles (2010)	N.E.	N.E.	8,21	0,67
Grillo et al (2013); Sobrinho (2012)	N.E.	2,28	17,07	0,672
Metz (2016)	4,21	0,69	1,76	0,22

**Legenda:**  
**ME** = Massa específica.      **D50** = Diâmetro médio      **D90** = Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas.  
**D10** = Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas.  
**N.E.** = Não especificado pelo(s) autor(es) no trabalho.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na Tabela 1, pode-se verificar valores de massa específica situados na faixa de 4,08 a 4,44 g/cm<sup>3</sup>. A granulometria apresentou variações mais expressivas, com partículas de D50 ou diâmetro médio entre 0,69 µm a 3,50 µm e D90 de 17,07 a 1,76. Estas diferenças derivam não só do processo de formação do PAE em si, mas da variação na qualidade da sucata, o que segundo Buzin, Heck e Vilela (2016) torna sua composição bastante complexa.

Sob o ponto de vista químico, o PAE apresenta uma composição elementar variável em função das matérias-primas e processos empregados na fabricação do aço. O tipo de forno, o ciclo operacional e as características do material produzido são alguns dos principais aspectos de influência. (RAMOS, 2013). A utilização de sucata como carga metálica predominante no FEA, também é um fator determinante na composição como já mencionado, pois acaba por inserir ao PAE metais como Zn, Pb, Cd, Na, Mn e Fe, que tendem a formar óxidos na medida em que volatilizam. (PAULINO, 2013). Na Tabela 2, expõe-se um comparativo das análises químicas de diferentes autores no Brasil para o PAE. Os elementos Fe e Zn são apontados como elementos predominantes.

Tabela 2 - Variabilidade de composição do PAE segundo revisão bibliográfica

	Composição química em termos percentuais (%) por autor								
	Brehm et al <sup>1</sup> , 2001	Pureza <sup>2</sup> , 2004	Silva <sup>3</sup> , 2006	Machado et al <sup>4</sup> , 2006a	Souza et al <sup>5</sup> , 2010	Telles <sup>6</sup> , 2010	Grillo et al <sup>2</sup> , 2013	Ramos <sup>2</sup> , 2013	Metz <sup>7</sup> , 2016
Fe	42,00	21,43	42,00	42,00	35,89	58,30	38,90	33,31	31,30
Zn	13,30	23,95	13,40	12,00	10,76	14,20	11,70	45,52	24,06
Ca	4,28	2,02	4,30	4,87	-	3,36*	3,06	3,47	1,82
Si	1,29	-	1,30	-	-	1,95*	1,66	1,39	0,10
Mn	1,90	-	1,90	1,65	-	1,59*	2,27	1,41	1,71
Mg	1,61	-	1,60	2,21	-	0,92*	1,33	-	1,17
Cl	-	-	1,60	-	-	1,43	4,64	6,23	2,60
K	0,97	2,02	1,60	1,32	-	0,56*	1,87	2,59	0,99
Pb	1,34	-	1,30	1,26	0,99	1,08*	1,48	3,73	0,98
P	0,17	-	0,30	-	-	0,11*	0,14	0,16	0,00
Cu	0,24	-	0,20	0,36	0,07	0,18*	0,28	0,43	0,24
Cr	1,05	-	2,10	3,20	-	0,07*	0,21	0,21	0,29
Ti	-	-	-	-	-	0,05*	0,08	0,15	0,05
Br	-	-	-	-	-	0,07	0,13	0,53	-
Sn	-	-	0,04	0,25	-	0,05*	0,07	-	0,01
Cd	0,11	-	0,10	0,03	0,02	-	0,03	-	0,01
S	0,32	1,26	0,30	0,292	-	0,36*	0,88	0,53	0,42
Al	0,29	-	0,30	0,36	0,73	0,18*	0,32	0,58	0,38
Co	0,05	-	-	0,004	-	<0,01*	-	-	0,00
C	1,10	-	1,10	1,61	-	-	-	-	-
Mo	0,07	-	0,07	0,09	-	-	-	-	0,01
Ni	0,19	-	0,20	0,17	0,01	<0,04*	-	-	0,03
Na	0,84	-	0,70	1,60	-	-	-	-	1,21
Ba	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	<0,04*	-	-	0,01
Zr	-	-	-	-	-	<0,04*	-	-	-

**Legenda**

\*Resultados originalmente apresentados na forma de óxido e convertidos à forma elementar por estequiometria.

<sup>1</sup> Analisado por espectrometria de absorção atômica, espectrometria de absorção atômica por plasma indutivamente acoplado, Combustão via LECO, Métodos volumétricos e espectrofotometria de UV-visível.

<sup>2</sup> Analisado por espectrometria de fluorescência de raios X.

<sup>3</sup> Analisado por espectrometria de absorção, Combustão via LECO e métodos volumétricos.

<sup>4</sup> Analisado por espectrometria de absorção atômica, Espectrometria de absorção atômica por plasma indutivamente acoplado, Combustão via LECO e métodos volumétricos.

<sup>5</sup> Analisado por espectrometria de absorção atômica.

<sup>6</sup> Analisado por espectrometria de fluorescência de raios X e titulometria.

<sup>7</sup> Analisado por espectrometria de absorção atômica por plasma indutivamente acoplado.

**Observação**

Em alguns estudos, há elementos cujo % é indicado por um traço (-), o que significa que estes não foram contemplados nas análises químicas realizadas pelo autor

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Dentre os estudos avaliados na Tabela 2, não foi possível obter dados mais precisos sobre a procedência do PAE, características dos processos empregados ou variação percentual ao longo do processo produtivo. Sabe-se, no entanto, que Brehm et al (2001), Machado et al (2006a) e Metz (2016) analisaram PAE de

siderúrgicas da região Sul, da mesma planta de produção. Pureza (2004) trabalhou com PAE da região Sul, no entanto, não é possível afirmar se a empresa de origem coincide com a dos demais autores. Telles (2010) e Grillo et al (2013) avaliaram PAE de usinas do Espírito Santo; Souza et al (2010) trabalharam com o PAE cedido por uma indústria da Bahia, enquanto que Ramos (2013) com o PAE gerado no Ceará. Silva (2006) não apresentou maiores detalhes sobre o PAE.

A partir de uma análise das composições químicas apresentadas por Brehm et al (2001) e Metz (2016), pode-se estabelecer um comparativo de evolução do PAE em 15 anos. De 2001 para 2016, o elemento Fe, assim como Ca, Si, Mn, Mg, Pb, P, Cr, Cd, Co, Mo e Ni apresentaram redução de sua quantidade no PAE. Enquanto isso o elemento Zn, da mesma forma que K, S e Al, tiveram um incremento, sendo que no caso do Zn o valor quase que duplicou. Grande parte das diferenças encontradas entre as composições químicas está relacionada à adoção do triturador de sucatas Shredder no processo de produção de aço, responsável por fragmentar e limpar a sucata empregada como matéria-prima. O sistema, que inclui mecanismos de separação magnética dos metais ferrosos e não ferrosos, possibilita a entrada de uma carga no forno elétrico com menos impurezas, como plásticos, papel, tecidos, vidros, terra, areia, etc. Juntamente com os contaminantes, o Shredder elimina uma fração de Fe, justificando a sua redução do teor no PAE. (FIGUEIREDO e TUBINO, 2016). O aumento do teor evidenciado no caso do Zn é explicado pelo aumento do uso de sucata de aço galvanizado no forno elétrico. (BUIRAGO et al, 2016). Por fim, destaca-se ainda o processo de injeção de finos de coque e ferro-gusa, o uso de fundentes e os refratários como fatores que contribuem para a variação química percentual, em especial, dos elementos C, Ca, Al e Mg. (SILVA, OGASAWARA e ANDRADE, 2002; VIGANO et al, 2004; BREHM, 2004; SILVA et al, 2008).

Quanto à análise mineralógica, os elementos podem estar distribuídos em diversas fases cristalinas, como aponta o Quadro 2, que traz as fases mineralógicas determinadas pelos autores listados com a aplicação da técnica de difração de raios X (DRX).

Quadro 2 - Fases mineralógicas encontradas no PAE segundo revisão bibliográfica

<b>Autores e Fases</b>	<b>Brehm et al (2001)</b>	<b>Pureza (2004)</b>	<b>Silva (2006)</b>	<b>Machado et al (2006a)</b>	<b>Telles (2010)</b>	<b>Grillo et al (2013)</b>	<b>Ramos (2013)</b>	<b>Metz (2016)</b>
ZnO	X	•	•	X	X	X	X	•
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	X	•	•	X	X	•	X	•
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	X	•	•	X	X	•	X	•
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		•	X				X	
SiO <sub>2</sub>	X	•	X	X	X			X
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	X			X				X
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	X			X				X
Mn <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	X							
KCl	X				X	X	X	X
MgO	X			X				X
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			•	X				
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			•	X	X	•		X
C					X	X		
Pb <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>					X	X		
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>						X		
PbO							X	
FeO							X	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							X	
MnO <sub>2</sub>			X					

**Legenda:** X = Fases identificadas      • = Fases predominantes\*

\*O Método de Rietveldt foi usado por Metz para análise quantitativa das fases. Os demais autores não mencionam a metodologia aplicada para determinação das fases predominantes.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Dos estudos avaliados no Quadro 2, a identificação de zincita (ZnO), franklinita (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi unânime, sendo estas as combinações mais comuns de Fe e de Zn, elementos de maior teor no PAE. Quartzo (SiO<sub>2</sub>), magnésio-ferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e silvita (KCl) também se apresentaram frequentes nas análises. Além do Zn, observa-se a substituição de Fe na fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por elementos como Ca, Cr e Mg. Ainda podem ser encontrados silicatos, como os de Pb e Ca apontados pela DRX.

Por fim, a partir de sua caracterização química, classifica-se o PAE segundo a norma brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004a) como Resíduo Classe I perigoso. Isto se dá devido à presença de Cr, Cd e Pb em sua composição.

## 2.2 CERÂMICA VERMELHA

Um material cerâmico pode ser definido como o produto obtido a partir da moldagem, secagem e sinterização de argilas ou de uma mistura com argilas. (BAUER, 1994). A argila constitui-se como a matéria-prima principal, é formada por silicatos hidratados de Al, Fe ou Mg, com estrutura cristalina e conhecidos como argilominerais. Dentre os principais destacam-se a caulinita, a montmorilonita e a illita. Sua composição pode incluir ainda outros minerais, matéria orgânica e sais. (ROSA, 2001).

Na região Sul do Brasil, por exemplo, alguns estudos trazem a composição química via FRX de argilas, podendo ser comparadas através da Tabela 3.

Tabela 3 - Variabilidade de composição da argila segundo revisão bibliográfica

	Pureza, 2004	Silva, 2006	Colatto, 2008	Da Silva, 2010	Teloeken, 2010		
<b>Fe</b>	2,48	3,66	4,02	5,47	3,67	2,94	9,75
<b>Zn</b>	-	-	-	-	-	0,01	-
<b>Ca</b>	0,03	0,20	0,09	0,13	0,27	0,34	0,11
<b>Si</b>	31,47	30,27	32,66	31,04	33,00	28,89	23,45
<b>Mn</b>	0,02	0,02	0,06	0,03	0,05	0,05	-
<b>Mg</b>	0,48	0,40	0,66	0,51	1,01	0,48	-
<b>K</b>	1,81	1,23	2,16	0,87	3,55	3,24	2,61
<b>P</b>	0,04	0,02	0,09	0,01	0,03	0,04	2,11
<b>Cr</b>	-	-	-	-	-	0,01	-
<b>Ti</b>	0,54	0,95	0,38	0,61	0,33	0,58	0,48
<b>S</b>	-	-	-	-	-	0,10	0,79
<b>Al</b>	9,56	9,32	7,38	8,81	7,10	10,85	12,58
<b>Na</b>	0,10	0,39	0,09	0,08	0,21	0,03	-
<b>Ba</b>	-	-	-	-	-	-	1,05
<b>Sr</b>	-	-	-	-	-	0,01	-
<b>Zr</b>	-	-	-	-	-	0,05	-
<b>Rb</b>	-	-	-	-	-	-	0,04

### Legenda

Os resultados são originalmente apresentados na forma de óxido e foram convertidos à forma elementar por estequiometria.

\*Pureza e Colatto avaliaram dois tipos de argila

### Observação

Em alguns estudos, há elementos cujo % é indicado por um traço (-), o que significa que estes não foram contemplados nas análises químicas realizadas pelo autor

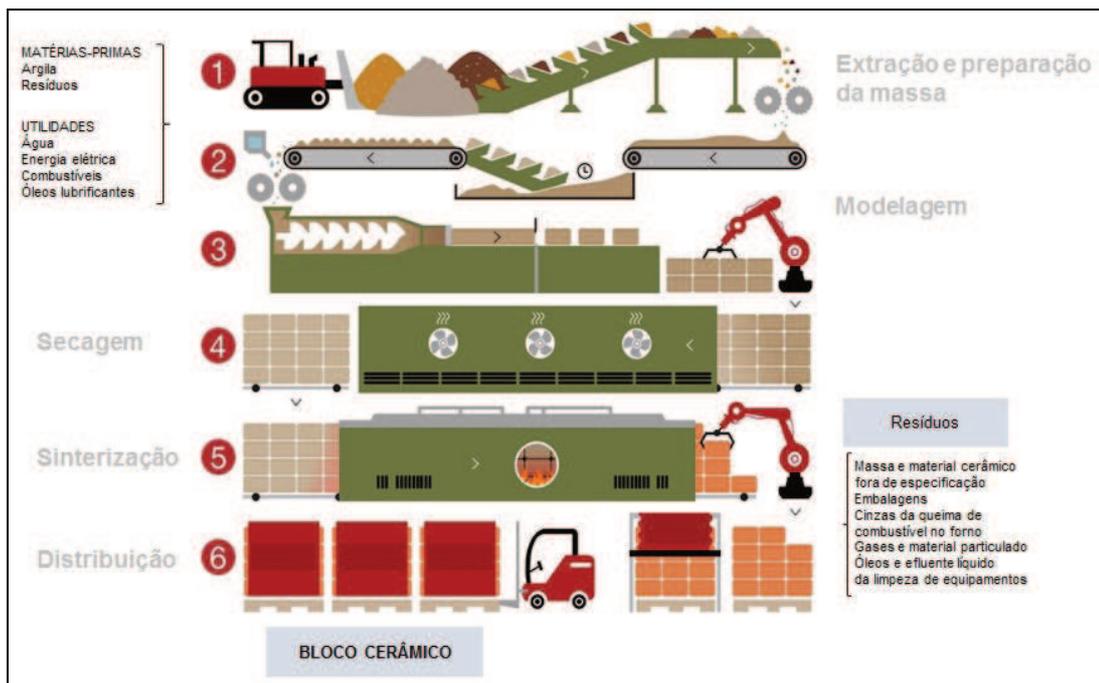
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme a Tabela 3, os elementos Fe, Ca, Si, K, P, Ti e Al foram identificados unanimemente entre os estudos. O elemento Si apresenta-se como principal na composição das argilas da região, com teores aproximados de 23 a 33%. O elemento Al aparece em seguida, com percentuais variando em torno de 9,5

a 12,5%, enquanto que em terceiro lugar está o Fe, de 3 até quase 10% presente na composição. Tanto Si quanto Al e Fe estão presentes na estrutura dos argilominerais, conforme mencionado anteriormente por Rosa (2001). Em relação aos metais alcalinos e alcalinos terrosos, a FRX identificou Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr e Ba, sendo destes o elemento K o de maior percentual. Juntamente com o Ba, ambos são os únicos do grupo acima de 1% na composição. Os elementos Zn, Cr, Ba, Sr, Zr e Rb foram identificados como minoria, em apenas um estudo dentre os avaliados.

De modo geral, o processo produtivo de materiais cerâmicos pode ser resumido pela Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma de processo de materiais cerâmicos



Fonte: Adaptado de Wienerberger, 2016.

A Figura 6 apresenta as 5 principais etapas de processo, sendo a primeira referente à extração e armazenamento da argila sob condições cobertas para o aceleramento da decomposição da matéria orgânica e sais solúveis. Processos como moagem, trituração e remoção de corpos estranhos (ex.: pedras) são aplicados a fim de proporcionar consistência e homogeneidade adequadas para a produção. A massa cerâmica é então preparada através da mistura de argilas, água

e até mesmo resíduos. A modelagem consiste na laminação da massa para o direcionamento das partículas, seguido da prensagem ou extrusão para a conformação na forma de colunas ou tarugos. Assim, são confeccionadas telhas, tijolos (componente com até 115 mm de altura) e blocos (componente com altura superior a 115 mm). As peças são cortadas de acordo com a dimensão desejada e encaminhadas para secagem, entre 50 a 150°C, a fim de reduzir a umidade a menos de 2%, num período que varia de 4 a 45 horas dependendo do produto. Por fim, o material é sinterizado em fornos a temperaturas, em geral, entre 800 e 1000°C para a fabricação de tijolos e blocos e 1100°C para telhas. O ciclo abrange a elevação da temperatura, a manutenção do patamar de queima e o resfriamento e cada uma dessas etapas pode durar de minutos a dias. Este tratamento térmico irá conceder ao produto suas propriedades finais através de processos físicos e químicos como perda de massa, formação de novas fases cristalinas e vítreas e fusão dos grãos. (FIEMG e FEAM, 2013; WIENERBERGER, 2016; ABCERAM, 2016; ABNT, 2017a).

Cada etapa do processo produtivo possui fatores a serem considerados, uma vez que interferem nas propriedades e na qualidade do produto cerâmico. A etapa de formulação da massa cerâmica afeta, por exemplo, a concentração das diferentes frações de materiais plásticos e não plásticos, que irá impactar na plasticidade, teor de umidade, processos de secagem e sinterização, retração linear, entre outros aspectos. (TEIXEIRA, 2006). Isso porque as matérias-primas ditas plásticas são responsáveis por promover características como trabalhabilidade e resistência mecânica pré-sinterização, enquanto que as denominadas não plásticas atuam diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem, além de controlar as transformações no processo de sinterização. Logo, a composição adequada requer a mistura de uma argila denominada “gorda” - com elevada plasticidade, granulometria fina e composição predominante de argilominerais - e outra denominada “magra” - rica em quartzo e redutora de plasticidade. (MOTTA et al, 2002). Em resumo, a formulação deve proporcionar plasticidade adequada para a moldagem, resistência mecânica através da coesão e solidez entre as partículas, fusibilidade para facilitar a sinterização e compactação das peças, drenagem da água e gases no forno e coloração adequada. (MOTTA et al, 2002; JUNIOR et al, 2005).

Os componentes presentes nas matérias-primas utilizadas atuam no desenvolvimento de características e propriedades do material, conforme mostra o Quadro 3.

Quadro 3 - Componentes da argila e suas propriedades no material cerâmico

Óxido de alumínio	Favorece estabilidade dimensional e refratariedade
Matéria Orgânica	Favorece retração
Óxido de silício (quartzo)	Não sofre contração na secagem e na sinterização, diminui plasticidade e retração e a 573°C sofre transformação alotrópica com grande expansão
Óxidos de ferro	Atuam principalmente na coloração das argilas após a sinterização e diminuem a refratariedade
Ca, Mg, Na, K	Agem como fundentes, formam fase líquida necessária à densificação do material
Sais solúveis	Favorecem eflorescência
Argilominerais	Agem como fundentes

Fonte: Kazmierczak, 2010; Ambrósio, 2003; Pureza, 2004.

De acordo com o Quadro 3, componentes como óxidos, silicatos e sais produzem efeitos que podem ser ou não desejáveis para o produto cerâmico. No caso da eflorescência, patologia caracterizada pelo depósito de sais na superfície do material, seu aparecimento prejudica a estética do produto. (BERSCH, 2011).

Por outro lado, a presença de fundentes é extremamente importante, pois favorece a sinterização. Segundo Menezes, Neves e Ferreira (2002), os materiais fundentes apresentam uma composição sílico-aluminosa, quantidade variável de metais alcalinos e alcalinos terrosos, além de metais pesados - dentre os quais frequentemente estão Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb. Os elementos pertencentes à família dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, por sua vez, são os responsáveis por reduzir a temperatura de fusão da massa cerâmica durante a sinterização, o que contribui para um menor consumo energético no processo. (LEGLER e VICENZI; BERGMANN, 2009). Segundo Barba et al (1997), os materiais não plásticos fundentes – também denominados formadores de fases líquidas - proporcionam uma fase vítrea na sinterização, suficiente para a aquisição de uma adequada resistência mecânica. Este fenômeno é explicado devido ao preenchimento dos capilares das cerâmicas através da fase líquida viscosa formada sob as temperaturas mais altas do ciclo de queima, reduzindo assim a porosidade das peças e, portanto, a absorção de água. (MELCHIADES, QUINTEIRO e BOSCHI, 1996).

Outro fator importante nas propriedades de um material cerâmico é a granulometria, especialmente crítica na etapa de moldagem. Quanto mais fina, maior é a quantidade de água requerida para se obter condições mínimas de trabalhabilidade da massa cerâmica. (VENTURELLI e PAGANELLI, 2007). O teor de umidade, por sua vez, vem a influenciar a porosidade, compactação e densidade a seco dos corpos cerâmicos sinterizados, portanto, deve-se trabalhar com o menor teor possível. (CAMPOS, MACEDO e FERREIRA, 1999; CURTO et al, 2004; MONTEIRO e VIEIRA, 2005). Conforme Vicenzi (1999) e Pureza (2004), com o aumento da temperatura durante a sinterização ocorre o fortalecimento das forças de compactação, o que dificulta a eliminação desta água. A inviabilidade de remoção da umidade no interior do produto, por consequência, induz à ocorrência de retrações e até deformações.

Logo, para a obtenção de uma distribuição granulométrica adequada, que possibilite condições mínimas de trabalhabilidade sem a necessidade de adicionar-se um excesso de água, usa-se o Diagrama de Winkler, cujas informações são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Distribuição granulométrica ideal para produção de material cerâmico

Tipos de produtos	Composição granulométrica (%)		
	2 $\mu$ m	2 – 20 $\mu$ m	20 $\mu$ m
Produtos de alta qualidade com dificuldade no processamento	40 – 50	20 – 40	20 – 30
Telhas	30 – 40	20 – 50	20 – 40
Tijolos furados	20 – 30	20 – 55	20 – 50
Tijolos maciços	15 – 20	20 – 55	25 – 55

Fonte: Adaptado de Pracidelli e Melchiades, 1997.

Conforme a Tabela 4, verifica-se que produtos de alta qualidade, ou seja, de alta resistência mecânica, estão diretamente relacionados com a granulometria da massa cerâmica, pois quanto mais fina e uniforme, mais resistente será o material. (VERÇOSA, 1994). No entanto, a dificuldade no processamento está justamente no fato de tal característica granulométrica requerer maior quantidade de água, interferindo nos processos posteriores.

Além dos fatores relacionados à formulação, destacam-se parâmetros nas demais etapas do processo. Na moldagem, fatores como a friabilidade do material e a taxa de aplicação da carga causam efeitos na densificação. Quanto mais compacta a peça, maior a resistência mecânica obtida com menor risco de deformação por manipulação e tensões antes do tratamento térmico. (SILVA, 2006). Na secagem e na sinterização, deve-se considerar as variáveis que favorecem a ocorrência de contrações no material. O uso moderado de agentes desplastificantes com granulometria acima de 60  $\mu\text{m}$ , tais como areia e pó de carvão, reduz o grau de compactação da massa, diminuindo a plasticidade das argilas bem como a retração. Com isso, facilita-se a formação de poros pelos quais a água será removida, criando-se pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas. Outro fator é a taxa de aquecimento do forno, que deve ser relativamente lenta para evitar o surgimento de deformações com uma brusca alteração de volume. (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997; SILVA, 2006). Menciona-se ainda a temperatura como determinante nas propriedades finais em função da evolução dos fenômenos físicos e químicos durante o aquecimento, indicados na Figura 7.

Figura 7 - Fenômenos físicos e químicos durante a sinterização de argilas

<b>Acima de 1000°C:</b> Amolecimento e fusão dos silicoaluminatos com formação de uma fase vítrea que, englobando as partículas menos fusíveis, confere ao material dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica
<b>900 a 1000°C:</b> Reações da sílica e da alumina com outros elementos e formação de complexos de silicoaluminatos que conferem propriedades físico-mecânicas
<b>800 a 950°C:</b> Decomposição dos carbonatos com liberação de $\text{CO}_2$
<b>600 a 800°C:</b> Colapso do retículo dos argilominerais com liberação da água de constituição
<b>350 a 650°C:</b> Combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de $\text{CO}_2$ e $\text{SO}_2$
<b>Até 200°C:</b> Eliminação da água higroscópica ou residual

Fonte: Adaptado de Silva, 2006.

Na sinterização, considera-se também a atuação do argilomineral predominante na argila. Isso pois, segundo Moreno (2012), a variação na composição química provoca variações nas reações de sinterização tanto em qualidade quanto em quantidade, o que se reflete nas propriedades do material sinterizado. Venturelli e Paganelli (2007) assim como Vicenzi (1999) exemplificam as

diferenças através da comparação entre as características de alguns dos argilominerais mais comuns. A caulinita, por exemplo, é um argilomineral com alto teor de óxido de alumínio e água e praticamente nenhum álcali, apresenta elevada quantidade de partículas finas e produz materiais altamente refratários e plásticos. A sinterização inicia em torno de 1250°C, sendo que entre 550 e 650°C ocorre perda de água de constituição, portanto, são observadas perdas de massa e contração, sendo grande a alteração de tamanho durante o aquecimento. A illita, por sua vez, apresenta menos óxido de alumínio e água e grande percentual de óxidos alcalinos, em especial o de potássio. Seu ponto de amolecimento é de 1050 a 1150°C, sofrendo menos encolhimento devido ao menor teor de água. Já a montmorilonita é um argilomineral capaz de absorver grandes quantidades de água em sua estrutura, aumentando sua plasticidade, mas conseqüentemente, a possibilidade de formação de trincas durante a secagem.

As propriedades do material cerâmico também sofrem a influência da forma do componente, diferindo, portanto, para blocos, tijolos, telhas, etc. O Quadro 4 traz alguns dos principais requisitos normativos conforme Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Quadro 4 - Requisitos nacionais normativos para tijolos, blocos e telhas cerâmicas

<b>Blocos e tijolos</b>	<b>RC</b>	<b>AA</b>	<b>Norma</b>
Bloco/tijolo de vedação com furos ou vazados horizontais	Mínimo 1,5 MPa	De 8 e 25%	NBR 15270-1 (2017a)
Bloco para alvenaria racionalizada em parede vazada com vazados verticais (vedação)	Mínimo 3,0 MPa	De 8 e 21%	
Tijolo maciço/perfurado para vedação	Mínimo 4,0 MPa	De 8 e 25%	
Tijolo maciço/perfurado estrutural	Mínimo varia entre 6,0 e 14,0 MPa	De 8 e 25%	
Bloco para alvenaria racionalizada em parede vazada com vazados verticais (estrutural)	Mínimo varia entre 4,0 e 14,0 MPa	De 8 e 21%	
Bloco/tijolo para alvenaria racionalizada em parede maciça com vazados verticais (estrutural)	Mínimo varia entre 4,0 e 8,0 MPa	De 8 e 21%	
Bloco para alvenaria racionalizada em parede maciça com vazados verticais com parede interna dupla (estrutural)	Mínimo varia entre 4,0 e 20,0 MPa	De 8 e 21%	
Bloco perfurado/alveolar para alvenaria (estrutural)	Mínimo varia entre 4,0 e 20,0 MPa	De 8 e 21%	
<b>Telhas</b>	<b>RF</b>	<b>AA</b>	<b>Norma</b>
Telhas planas de encaixe e sobreposição	Mínimo 1000 N	Máximo 20%	NBR 15310 (2009)
Telhas simples de sobreposição	Mínimo 1000 N		
Telhas compostas de encaixe	Mínimo 1300 N		
<b>Legenda:</b> <b>RC</b> – Resistência à compressão <b>RF</b> – Resistência a flexão <b>AA</b> – Absorção de água			

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme se observa no Quadro 4, para tijolos e blocos cerâmicos os parâmetros a serem obedecidos são os da NBR 15270-1 (ABNT, 2017a); para telhas, usa-se a NBR 15310 (ABNT, 2009). Em resumo, é imprescindível que no final de todo o processo o material cerâmico apresente as características mecânicas previstas para cada aplicação.

### 2.3 INCORPORAÇÃO DE PAE EM CERÂMICOS – ASPECTOS TÉCNICOS

Um estudo realizado pelo Grupo Votorantim (2012) projetou cerca de 100.000 toneladas de PAE/ano a serem geradas no país até 2017. Este valor vem ao encontro da afirmação de Telles, Espinosa e Tenório (2013), que destacam a

dificuldade das indústrias quanto à destinação do PAE, com legislações ambientais mais rigorosas, custos elevados e áreas de destinação escassas.

Em contrapartida, muitos estudos vêm demonstrando as vantagens de reciclagem do PAE, em especial, em materiais cerâmicos. De acordo com Morete, Paranhos e Holanda (2006), dentre os aspectos favoráveis desta alternativa estão a contribuição para redução do consumo de recursos não renováveis, no caso a argila, a possibilidade de alterações na composição química e mineralógica das massas cerâmicas, além da imobilização dos elementos tóxicos do resíduo na matriz do produto sinterizado. Neste contexto, Buzin, Heck e Vilela (2016) destacam ainda a presença de finos de óxidos metálicos no PAE que favorecem a sinterização em argilas devido ao seu efeito fundente.

O PAE foi objeto de estudo de Montedo et al (2003), que avaliaram sua adição em cerâmica vermelha, com viabilidade técnica comprovada em substituição de até 10% de PAE. Os autores verificaram que os óxidos de Si, K, Ca e Mn, encontrados no PAE em teores entre 2,11 e 3,40%, tradicionalmente apresentam-se na composição de produtos de cerâmica vermelha esmaltada – no caso, telhas. Além disso, os elementos Pb e Zn, identificados na análise química do PAE, estão nas formulações dos esmaltes aplicados. Os compostos de Fe do PAE contribuíram para o escurecimento da massa cerâmica. Em adições com até 10% de PAE, considerando patamar de queima de 3 horas e temperatura de sinterização de 970°C, não houve interferência significativa no parâmetro de retração por secagem, não favorecendo, portanto, o aparecimento de trincas. No entanto, a partir de 5% observou-se a ocorrência de eflorescências na superfície das peças e com 10% um aumento progressivo da retração de queima, mas acompanhado de uma melhora da sinterabilidade e com diminuição do consumo energético. Demonstrou-se uma tendência de redução dos valores de absorção de água com a adição de maiores quantidades de PAE devido à compactação da massa, beneficiando as propriedades finais do material. Por tratar-se de um resíduo não plástico, a resistência mecânica do material foi afetada em função de uma menor plasticidade da massa. Desta forma, indicou-se o percentual de adição de 3% como o mais adequado para as especificações técnicas, sem prejuízos estéticos.

Pureza (2004) analisou o efeito da adição de diferentes resíduos de baixa granulometria, dentre eles o PAE, em argilas para fabricação de materiais cerâmicos tradicionais. As massas foram compostas com uma relação de argila/resíduo de 5:1

(substituição de 16,7% de argila por resíduo), prensadas e sinterizadas em forno mufla nas temperaturas de 800, 900, 950, 1000 e 1100°C, com patamar de queima de 4 horas. Os corpos de prova foram avaliados quanto à retração linear, absorção de água e resistência mecânica à flexão. A incorporação do PAE promoveu maior densificação, logo, maior retração linear e menores valores de absorção de água. Na temperatura de 1100°C, a formulação com PAE atingiu o maior valor encontrado para resistência à flexão comparado às demais composições.

Machado et al (2005) confeccionaram amostras de massa cerâmica contendo diferentes proporções do PAE (0, 5, 10, 20, 30, 50, 60 e 90%) e sinterizadas a 800, 950 e 1100°C. A influência do PAE e das temperaturas nas propriedades físicas (retração linear, absorção de água, densidade aparente e resistência a flexão), bem como na capacidade de fixação de metais (lixiviação e solubilização) foram verificadas. Dentre as conclusões, os autores destacam que misturas com até 60% sinterizadas a 800°C e 90% a 950°C apresentam potencial para produção de tijolos. No caso de blocos e telhas, esse percentual reduz para no máximo 10% de PAE. Já quando o processamento ocorre a 1100°C, todas as misturas mostraram resultados de resistência a flexão adequados tanto para tijolos quanto blocos e telhas. A densidade apresentou aumento conforme maiores temperaturas e maiores teores de PAE na formulação.

Silva (2006) estudou a incorporação de PAE na fabricação de materiais cerâmicos a 1, 5, 10, 20 e 30% em substituição à argila. Os corpos de prova foram prensados e sinterizados em forno mufla, a temperaturas de 850 a 1050°C, em patamar de queima de 2 horas. Observou-se que esta incorporação promoveu um aumento na densidade do material, levando a uma redução da absorção de água e da porosidade e um aumento da retração linear e da resistência mecânica a flexão. Notou-se também que todas as formulações cerâmicas produzidas e estudadas eram adequadas na produção de tijolos e telhas para a construção civil.

Sikalidis e Mitrakas (2006) publicaram no mesmo ano um estudo sobre a investigação dos efeitos da adição de PAE (originado em uma siderúrgica na Grécia) em cerâmicos a 0, 5, 7,5, 10, 15 e 20%, sinterizando os corpos de prova a 850, 900, 950 e 1050°C. A adição em até 15% provocou uma redução gradual na absorção de água do material com um decréscimo mais intenso nas condições de sinterização acima de 900°C, acompanhado de um aumento da retração das peças. A resistência a compressão aumentou com a adição de PAE até o percentual de 15% em todas as

temperaturas. As composições a 20% de PAE demonstraram o efeito oposto ao constatado nas demais formulações, o que indica um limite de adição de até 15% de PAE para resultados satisfatórios.

Vieira et al (2013) utilizaram em seu estudo dois tipos de argila em composição com o PAE, sendo o PAE e uma das argilas de origem argentina e a outra argila brasileira. A argila argentina apresentava como argilominerais predominantes a illita e a montmorilonita, enquanto que para a argila brasileira, predominava a caulinita. As composições foram feitas considerando os valores de 0, 5, 10, 15 e 20% de PAE, sinterizadas a 850°C com permanência de 1 hora sob a temperatura máxima. Quanto às diferenças encontradas para as argilas, a matéria-prima de origem argentina revelou maior quantidade de óxido de silício, baixa quantidade de alumina e alto teor de óxidos alcalinos em comparação à argila brasileira. Com relação à granulometria, a argila brasileira apresentou tamanho de partícula menor. Devido às diferentes constituições mineralógicas de ambas, a argila argentina apresentou baixa plasticidade enquanto que a brasileira teve plasticidade excessiva. Neste caso, a incorporação do PAE na argila brasileira foi benéfica, enquanto que para a argila argentina até 20% não apresentava mudanças significativas na trabalhabilidade. Em todas as formulações de argila brasileira com PAE teve-se maior absorção de água comparada à argila argentina. Isso está associado ao comportamento refratário geral das argilas cauliníticas. Observou-se também que a absorção de água praticamente não se alterou entre as composições de argila brasileira e PAE, enquanto que para a argentina a tendência foi a diminuição da absorção com o aumento do teor de PAE, em especial, no percentual de adição de 20%. Para a resistência mecânica a compressão, todas as composições com argila brasileira tiveram maiores valores em relação à argentina, o que é contrário ao esperado em vista dos resultados de absorção de água também serem maiores. No entanto, considera-se que a presença de óxido de silício no material de origem argentina possa ter prejudicado a resistência em função da transformação alotrópica de quartzo a 573°C. Estatisticamente, a adição de PAE também não promoveu mudanças na resistência da argila brasileira, mas melhorou significativamente no caso da argila argentina.

Stathopoulos et al (2013), por sua vez, investigaram o potencial de utilização do PAE em blocos estruturais de cerâmica. O PAE foi adicionado em misturas a 0, 2,5 e 5,0% e os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 850, 900 e

950°C durante 2 horas. Analisando-se a resistência à flexão, na temperatura de 850°C, a adição de PAE promoveu um aumento em relação à formulação de referência, não havendo maior diferença entre 2,5 e 5%. A 900°C, a resistência foi aumentando gradativamente com o aumento no teor de PAE. Por fim, a 950°C, o aumento só foi observado na composição com 5%. No teste em escala industrial, a incorporação de PAE melhorou a resistência mecânica e diminuiu a absorção de água.

Em um dos estudos mais recentes realizados, Karayannis (2014) examinou a substituição de 5, 10 e 15% de argila por PAE, sinterizada em laboratório a 850, 950 e 1050°C. O menor valor de porosidade aberta (poros interligados) dos corpos de prova correspondeu ao material com 10% de PAE sinterizado a 1050°C, sendo que acima deste percentual houve um ligeiro acréscimo na absorção de água, bem como na porosidade. Comparando as temperaturas de 850 a 950°C nos espécimes com adição de 10%, os valores de absorção de água praticamente não sofreram variações. Quanto a resistência mecânica, os dados experimentais demonstraram que teores de até 10% de PAE não comprometem a resistência à flexão do material, enquanto que a 15% a adição conduz à uma diminuição do módulo de ruptura. Em relação ao efeito da temperatura, os valores aumentam por sua vez para cerâmicos sinterizados a 1050°C, o que pode estar associado à diminuição da porosidade aberta.

Em 2016, uma pesquisa foi conduzida por Mymrin et al (2016) para o desenvolvimento de materiais cerâmicos com diferentes resíduos, como areia de fundição, rejeito de vidro galvanizado, sal de neutralização do ácido de acumuladores de chumbo, e ainda, PAE. Os resíduos continham principalmente SiO<sub>2</sub>, além de elevada quantidade de metais pesados e componentes orgânicos. Os corpos de prova confeccionados foram sinterizados nas temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C e as composições testadas variavam de 0 a 50% de PAE em diferentes combinações com os demais resíduos. Para todas as temperaturas, exceto a 1000°C, foram observados melhores valores de resistência mecânica à flexão nos corpos de prova da composição 4, com teores de 35% de PAE, 15% de argila e 50% de outros resíduos. Nesta mesma formulação, o aumento de temperatura promoveu a elevação gradativa da resistência e da retração, acompanhada pelo decréscimo na absorção de água. De modo geral, a substituição por até 85% de resíduos melhorou consideravelmente a resistência e outras

propriedades, sendo isso atribuído ao teor de metais pesados presentes que promoveram a redução do ponto de fusão das misturas e a formação de grandes quantidades de estruturas vítreas após o resfriamento.

Para fins comparativos, os estudos anteriores apresentam-se resumidos pelo Quadro 5, em ordem cronológica e segundo as condições aplicadas.

Quadro 5 - Resumo comparativo entre estudos com PAE em materiais cerâmicos

Autores	Ano	N° formulações	% PAE		M	Temperaturas (°C)	TA (°C/min)	Patamar de queima
			Mín.	Máx.				
Montedo et al	2003	5	2	10	E	970	10	3 horas
Pureza	2004	2	16,7		P	800 – 1100	2	4 horas
Machado et al	2005	8	5	90	P	800 – 1100	10	2 horas
Silva	2006	6	1	30	P	850 – 1050	150 e 300	2 horas
Sikalidis e Mitrakas	2006	7	5	20	E	850 – 1050	NE	2 horas
Vieira et al	2013	5	5	20	P	850	3	1 hora
Stathopoulos et al	2013	3	2,5	5	E	850 – 950	1,5 e 2,5	2 horas
Karayannis	2014	4	5	15	E	850 – 1050	1,7 e 4,5	5,25 horas
Mymrin et al	2016	8	30	50	P	900 – 1100	10	6 horas

**Legenda:** NE = Não especificado M = Moldagem P = Prensagem E = Extrusão TA = Taxa de aquecimento

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Segundo o Quadro 5, os dados levantados ao longo de 13 anos mostram que, embora os estudos abordassem testes com diferentes percentuais de adição, a variável temperatura permaneceu na faixa de 800 a 1100°C, com patamares de queima de 1 até 6 horas. Do total de trabalhos, 7 concentraram-se em formulações de massa cerâmica com até 50% de PAE. Outra constatação é em relação ao método de conformação adotado, sendo que o teor máximo testado por extrusão foi de 20% enquanto que para a prensagem foi de até 90% de PAE, podendo estar relacionado à alterações de plasticidade da massa após a adição de PAE. No Quadro 6, resumem-se as condições indicadas como adequadas por cada autor em termos de teor de PAE e temperatura, considerando propriedades físicas e ambientais.

Quadro 6 - Resumo das condições indicadas em estudos de uso de PAE em cerâmicos

<b>Autores</b>	<b>Ano</b>	<b>Teor</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Observações</b>
Montedo et al	2003	3%	970°C	Não considerou parâmetros ambientais
Pureza	2004	16,7%	1100°C	-
Machado et al	2005	5%	950 e 1100°C	-
Silva	2006	30%	950°C	-
Sikalidis e Mitrakas	2006	15%	900°C	-
Vieira et al	2013	-	-	Sem indicação - estudo comparativo de argilas
Stathopoulos et al	2013	5%	950°C	-
Karayannis	2014	10%	1050°C	Não considerou parâmetros ambientais
Mymrin et al	2016	-	-	Sem indicação – avaliação de misturas de resíduos

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme Quadro 6, dentre todas as avaliações realizadas, o estudo de Silva (2006) foi o que apontou o maior percentual de PAE para obtenção de resultados satisfatórios (equivalente a 30%). A maioria dos autores recomendou percentuais de até 10% de PAE, enquanto que a temperatura mais indicada foi de 950°C.

## 2.4 INCORPORAÇÃO DE PAE EM CERÂMICOS – ASPECTOS AMBIENTAIS

A prática de incorporação de resíduos em cerâmicos deve considerar como um dos aspectos fundamentais o impacto do produto no meio ambiente. (BALATON, GONÇALVES e FERRER, 2002). Segundo Kulakowski et al (2016), “[...] a necessidade de uma avaliação da interação desses produtos com o meio ambiente de forma segura pode ser um entrave para o uso de recursos alternativos na construção civil”.

A expectativa neste tipo de processo de reciclagem é de que o resíduo possa ser imobilizado no interior do corpo cerâmico a partir do emprego da tecnologia de Solidificação/Estabilização (S/E) durante o processamento do material. (PUREZA, 2004). Silva (2007) explica que este método pode envolver mecanismos físicos, químicos ou mesmo ambos. Enquanto que nas técnicas de solidificação os contaminantes são encapsulados em um sólido monolítico de alta integridade

estrutural, na estabilização se reduz a periculosidade pela transformação química dos elementos em uma forma menos lixiviável e solúvel. (EPA, 1988).

Para tanto, dentre as características desejáveis na matriz escolhida estão, além da integridade estrutural, resistência mecânica e térmica e estabilidade química e física. (CASTRO, 2010). No caso da cerâmica vermelha, a eficiência de encapsulamento depende da sua microestrutura e fragilidades, determinadas pelo tipo de argila, tempo de secagem, temperatura de sinterização e sua uniformidade no forno, taxa de aquecimento e período de permanência e resfriamento. (KAZMIERCZAK, 2010).

Ao longo da sinterização do material, os constituintes das massas cerâmicas e do resíduo até então estáveis sofrem reações e mudanças estruturais sob altas temperaturas, sendo estas determinantes para a estabilidade e propriedades finais do produto.

#### **2.4.1 Emissões Atmosféricas Potenciais do Processo de Tratamento Térmico - Sinterização**

De acordo com Figueiredo (2008), a eficiência do tratamento térmico na estabilização dos contaminantes é determinada inclusive pelas emissões atmosféricas que devem ser coletadas e tratadas. A temperatura de processo e a volatilidade dos elementos presentes no resíduo são fatores fundamentais na determinação de quais possam ser emitidos.

Dentre os estudos que abordam o comportamento de diferentes elementos sob altas temperaturas, encontra-se a pesquisa de Cahill e Newland (1982), que investigaram a presença de metais pesados nos gases da combustão de resíduo urbano (lixo doméstico). Os autores propuseram um mecanismo de condensação-volatilização baseado na observação de que os metais pesados presentes nas cinzas volantes são encontrados na superfície das cinzas no caso de metais com compostos cuja temperatura de ebulição ou sublimação seja inferior a 1550°C. Conforme este comportamento, foi criada uma escala de volatilidade, conforme Quadro 7.

Quadro 7 - Classificação dos elementos químicos segundo escala de volatilidade

<b>Classe</b>	<b>Característica</b>	<b>Elementos</b>
<b>Classe I</b> Não voláteis	Elevado ponto de ebulição e que não volatilizam na área de combustão. Estão presentes nas cinzas (transportados mecanicamente pelo fluxo gasoso), sendo depositados apenas minimamente sobre a superfície.	Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti
<b>Classe II</b> Semi-voláteis	Volatilizam durante a combustão. Quando o fluxo de gás de combustão esfria, os compostos desses metais condensam na superfície das partículas de cinzas volantes. As concentrações desses metais aumentam à medida que o tamanho das partículas das cinzas volantes diminui.	As, Cd, Cu, Ga, Pb, Pb, Sb, Zn, Se
<b>Classe III</b> Voláteis	Permanecem na fase gasosa durante todo o processo, sofrendo volatilização, mas não condensação.	Hg, Cl, Br
<b>Classe IV</b>	O comportamento térmico é resultado da combinação de dois ou mais elementos das demais classes.	-

Fonte: Cahill e Newland, 1982.

Ao considerar as categorias de elementos semi-voláteis e voláteis, em comparação com as composições referenciadas na literatura científica para o PAE, os seguintes elementos podem ser destacados, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Elementos semi-voláteis e voláteis encontrados no PAE em diferentes estudos com caracterização química

<b>Composição química em termos percentuais (%) por autor</b>									
	<b>Brehm et al, 2001</b>	<b>Pureza, 2004</b>	<b>Silva, 2006</b>	<b>Machado et al, 2006a</b>	<b>Souza et al, 2010</b>	<b>Telles, 2010</b>	<b>Grillo et al, 2013</b>	<b>Ramos, 2013</b>	<b>Metz, 2016</b>
<b>Zn</b>	13,30	23,95	13,40	12,00	10,76	14,20	11,70	45,52	24,06
<b>Cl</b>	-	-	1,60	-	-	1,43	4,64	6,23	2,60
<b>Pb</b>	1,34	-	1,30	1,26	0,99	1,08	1,48	3,73	0,98
<b>Cu</b>	0,24	-	0,20	0,36	0,07	0,18	0,28	0,43	0,24
<b>Br</b>	-	-	-	-	-	0,07	0,13	0,53	-
<b>Cd</b>	0,11	-	0,10	0,03	0,02	-	0,03	-	0,01

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

De acordo com a Tabela 5, os elementos Zn, Pb, Cu, Cd e Cl foram encontrados pela maioria dos autores estudados. O comportamento destes elementos é influenciado pelos diferentes fatores do ambiente no qual são

processados. Como exemplo, cita-se Verhulst et al (1996) que avaliaram as condições dos fornos de incineração de lixo e a forma como interferiam na volatilização, conforme Tabela 6. Os autores consideraram ambientes oxidantes e redutores, na presença e ausência de S e ainda com Cl suficiente para reagir com todos os metais passíveis de cloração sob as circunstâncias dadas.

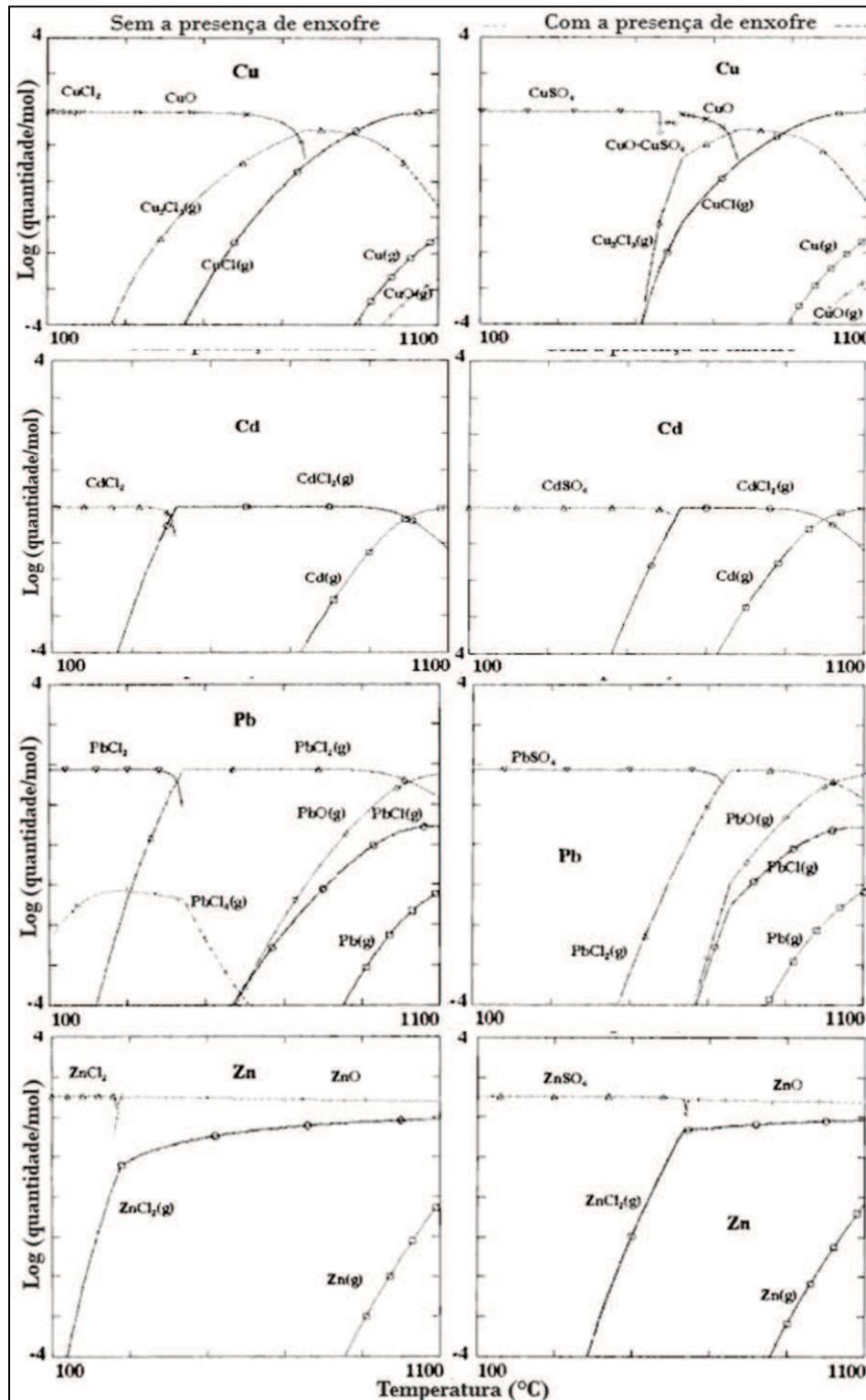
Tabela 6 - Temperaturas de volatilização conforme condições ambientais do forno

	Atmosfera isenta de S		Atmosfera com S (formação de sulfato)		Volatilização
	Início (°C)	Final (°C)	Início (°C)	Final (°C)	
<b>Cd</b>	300	400	500	600	Condição oxidante prevalente
<b>Zn</b>	300	>1100	600	>1100	
<b>Pb</b>	350	500	700	800	
<b>Cu</b>	600	800	600	800	Condição redutora (dobro de C original)
<b>Zn</b>	300	800	300	800	
<b>Cu</b>	900	>1100	900	>1100	

Fonte: Adaptado de Verhulst et al, 1996.

Observa-se a partir das informações dadas na Tabela 6 que, com exceção ao Cu, a presença de S no ambiente de tratamento retarda o início do processo de volatilização dos metais destacados. Sob condições redutoras, Zn e Cu são os metais que apresentam alterações mais representativas, porém não influenciadas pelo teor de S. Os diagramas apresentados na sequência, pela Figura 8, detalham e complementam as informações anteriores.

Figura 8 - Diagramas de equilíbrio de espécies de Cu, Cd, Pb e Zn



Fonte: Adaptado de Verhulst et al, 1996.

Com base na Figura 8, considerando a ausência de S no sistema (gráficos à esquerda), verifica-se a predominância de espécies gasosas de cloretos de Cu a temperaturas mais elevadas, a partir de 700°C. Já para Cd, sua volatilização como

cloreto ocorre entre 300 e 400°C, enquanto que o Cd metálico é a principal espécie gasosa presente acima de 1000°C. Com relação ao Pb, este volatiliza-se como  $\text{PbCl}_2$  dos 300 aos 430°C; acima dos 800°C encontram-se gases de  $\text{PbO}$  e em menor quantidade  $\text{PbCl}$ . Entre 200 e 400°C, a quantidade de  $\text{PbCl}_4$  gasoso é representativa e o Pb metálico torna-se presente como gás em temperaturas mais elevadas que 1000°C. Quanto ao Zn, sua forma estável a baixas temperaturas é o cloreto, convertendo-se a óxido por volta dos 280°C ao mesmo tempo em que se forma o cloreto gasoso. Aos 800°C em torno de 20% do Zn é volatilizado.

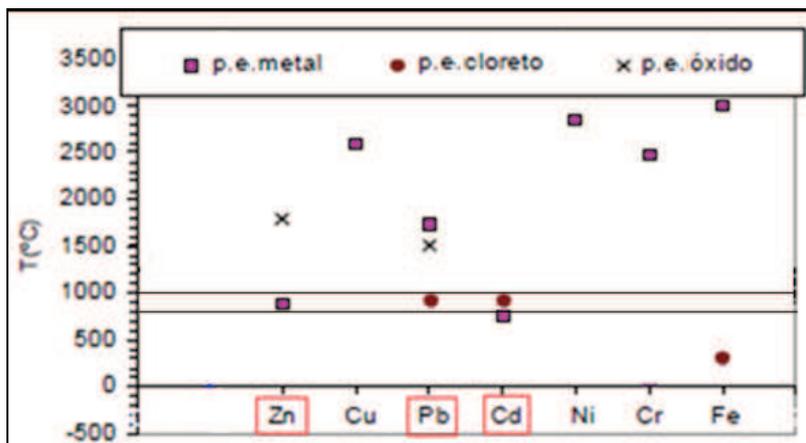
Em contraste, também na Figura 7, os novos diagramas obtidos a partir da presença de S no meio (gráficos à direita) indicam que sob baixa temperatura é conduzida a formação de sulfatos de metais estáveis que deslocam os cloretos e às vezes os óxidos. Em alta temperatura, podem aparecer sulfetos voláteis, mas em condições oxidantes não desempenham um papel significativo. O S pode retardar em até 300°C a volatilização, uma vez que estabiliza muitos dos metais nas fases de sulfato a baixas temperaturas, mas tem pouca influência acima de 800°C.

Outros fatores importantes destacados pelos autores são:

- a) o aumento nas condições de redução - independente da presença de S - diminui a volatilização do Cu enquanto acelera a do Zn;
- b) o aumento do Cl disponível aumenta a volatilização de ambos (Cu e Zn), mas não exerce efeitos tão relevantes nos demais metais;
- c) a umidade do meio diminui a volatilização de Zn;
- d) na prática, a volatilização do Cu é normalmente baixa;
- e) a formação de silicatos, aluminatos ou ainda silicoaluminatos podem prejudicar acentuadamente a volatilização de Cu, Cd, Pb e Zn.

Em um outro estudo, Youcai, Lijie e Guojian (2002) analisaram os teores de metais pesados nas cinzas volantes da incineração de resíduos, relacionando-os aos pontos de fusão e ebulição dos elementos e seus cloretos e óxidos, conforme Figura 9.

Figura 9 - Pontos de ebulição (p.e.) de alguns metais e seus compostos



Fonte: Adaptado de Youcai, Lijie e Guojian, 2002.

Com base nas informações anteriores e na Figura 9, considerando a faixa de temperatura usualmente empregada em olarias (de 800 a 1000°C), verifica-se uma possível volatilização de Zn e Cd na forma metálica e Pb e Cd na forma de cloreto. O Quadro 8 aponta especificamente quais os fenômenos que ocorrem para cada elemento, considerando além de óxidos e cloretos, também seus sulfatos.

Quadro 8 - Propriedades físicas e comportamento dos metais e seus compostos mediante temperatura

Metal	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Óxidos (°C)	Cloretos (°C)	Sulfatos (°C)
Hg	-39	357	Se decompõe acima de 400°C	Fusão a 257°C e ebulição a 301°C	Se decompõe no ponto de fusão
Zn	419	907	Volatilização a 1800°C	Fusão a 283°C. Sublimação sob calcinação	Decomposição sob calcinação
Cu	1083	2595	Ponto de fusão a 1026°C	Fusão a 620°C. Se decompõe a 993°C	Se decompõe a 560°C
Pb	327	1744	Fusão a 886°C e ebulição a 1516°C	Fusão a 501°C e ebulição a 950°C	Ponto de fusão a 1170°C
Cd	321	767	Sublimação a 900°C	Fusão a 570°C e ebulição a 960°C	Ponto de fusão a 1000°C
Ni	1555	2837	Ponto de fusão a 1980°C	Ponto de fusão a 1001°C	Ponto de fusão a 99°C
Cr	1900	2480	Fusão a 2435°C e ebulição a 3000°C	Ponto de fusão a 83°C	Decomposição a alta temperatura
Fe	1535	3000	Ponto de fusão a 1377°C. Se decompõe a 3410°C	Fusão a 282°C e ebulição a 316°C	Decomposição a alta temperatura

Fonte: Adaptado de Youcai, Lijie e Guojian, 2002.

Novamente, pelo Quadro 8, verifica-se a possível volatilização de Zn, Pb e Cd. Tais elementos são citados por Buzin, Heck e Vilela (2016) como prejudiciais ao processo de reciclagem em função das questões de ambientais e de saúde atreladas. Portanto, são vistos como um requisito mínimo a ser avaliado para um tratamento bem-sucedido do resíduo. Dessa forma, as emissões atmosféricas tornam-se uma variável essencial a ser analisada.

É importante ressaltar, no entanto, que os resultados encontrados vão depender, dentre outros fatores, da capacidade da massa cerâmica em inertizar os elementos tóxicos durante a etapa de sinterização. Ao estudar poeiras siderúrgicas, no entanto, faz valer-se a afirmação de Kukurugya et al (2013), que explicam que um dos principais problemas do processamento está na heterogeneidade de sua composição, tanto química quanto mineralógica, sendo de suma importância a caracterização para viabilização da reciclagem. Segundo Buzin, Heck e Vilela (2016), a especiação mineral é influenciada pelos mecanismos de formação do PAE e por parâmetros do processo produtivo. Somado aos diferentes tipos de sucata utilizados como matéria-prima, a composição do PAE torna-se um tanto complexa. Com base nessas afirmações, o Quadro 9 traz a compilação dos resultados de DRX de 20 autores, apontando as possíveis combinações dos elementos indicados (Zn, Pb, Cd e Cl) no PAE. Como se pode observar, Zn é o elemento com maior variedade de fases cristalinas, seguido por Pb, e finalmente Cd e Cl.

Quadro 9 - Revisão bibliográfica dos resultados de DRX no PAE para Zn, Pb, Cd e Cl

Zn	ZnO	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20
	3(Cu,Zn)SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8
	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8
	ZnS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	8
	3(Zn,Mg)O·4(Si,Al)O <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	8
	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	10
Pb	Pb <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	6, 16, 17
	Pb(OH)Cl	7, 10
	4PbO·PbSO <sub>4</sub>	8
	PbO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	8
	PbO	18
Cd	3CdSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8
	Cd <sub>3</sub> Zn(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8
Cl	NaCl	5, 7
	KCl	1, 5, 6, 12, 16, 17, 18, 19

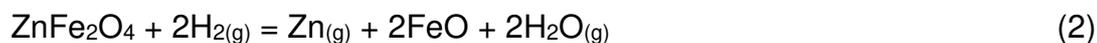
<sup>1</sup> Paula, 2013; <sup>2</sup>Machado, 2004; <sup>3</sup>Ranitović et al, 2014; <sup>4</sup>Havlik et al, 2005; <sup>5</sup>Bernd, 2005; <sup>6</sup>Sobrinho et al, 2010; <sup>7</sup>Morcali et al, 2012; <sup>8</sup>Sofilic et al, 2004; <sup>9</sup>Machado et al, 2006b; <sup>10</sup>Vieira et al, 2013; <sup>11</sup>Stathopoulos et al, 2013; <sup>12</sup>Brehm et al, 2001; <sup>13</sup>Pureza, 2004; <sup>14</sup>Silva, 2006; <sup>15</sup>Machado et al, 2006a; <sup>16</sup>Telles, 2010; <sup>17</sup>Grillo et al, 2013; <sup>18</sup>Ramos, 2013; <sup>19</sup>Metz, 2016; <sup>20</sup>Kukurugya et al, 2013

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

São escassos os estudos que abordam os fenômenos termodinâmicos associados ao PAE. A maioria das pesquisas, no entanto, estão em geral relacionadas à recuperação de metais. Como exemplo, cita-se Matsuura, Yajima e Tsukihashi (2011) que avaliaram um novo processo para recuperação de Zn e Pb através de sua reação com policloreto de vinila para formação de cloretos metálicos em atmosfera oxidante, removendo-os posteriormente por evaporação. A cinética de cloração e evaporação seletiva foi estudada na faixa de 550 a 745°C nos compostos ZnO, PbO e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, considerando serem estes os principais constituintes contendo Zn e Pb no PAE. Com base nos resultados obtidos, os autores puderam demonstrar que o processo apresenta alta eficiência de seletividade.

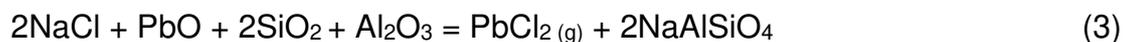
Ainda neste contexto, Zabett e Lu (2008) estudaram os aspectos termodinâmicos de um processo de remoção de espécies voláteis de PAE sob o efeito de diferentes condições, como temperatura e pressão. A remoção de halogenetos alcalinos (KCl e NaCl) e compostos de Pb é possível a 900°C, sendo que ambientes oxidantes favorecem a remoção de Pb na forma de óxido e condições redutoras aumentam a volatilização de Zn. A pressão de vapor das espécies voláteis está diretamente relacionada com o aumento da temperatura, enquanto que sob pressão reduzida não há alterações nas condições termodinâmicas do processo de remoção. Os autores ainda destacam que a mudança de composição durante o processo pode afetar as condições de equilíbrio e, portanto, devem ser consideradas.

Em outra pesquisa, Polsilapa, Sadedin e Gray (2009) apresentam a possibilidade de recuperação de Zn e Fe por tratamento com hidrogênio como redutor para o PAE a temperaturas menores que 1000°C. A franklinita foi eleita como representante do PAE para modelagem termodinâmica, sendo realizados tratamentos com hidrogênio no intervalo de 500 a 800°C, segundo as equações:



O estudo demonstrou que a redução seletiva do Zn (equação 2) requer temperaturas muito maiores do que quando o tratamento é feito sob quantidades controladas de hidrogênio (equação 1), que possibilitam a obtenção de Zn e Fe por volatilização.

Yoo et al (2005) mencionam o limitado número de trabalhos que relatam a volatilização do Pb como cloreto a partir de sua reação com o Cl presente no PAE. Os autores calcularam então as diferentes fases gasosas e sólidas formadas no estado de equilíbrio nas temperaturas de 700 e 950°C para encontrar a reação de volatilização mais adequada nestas condições. Como conclusão, a partir de estudos práticos, evidenciou-se que o Pb volatiliza na forma de  $\text{PbCl}_2$  através de sua reação com NaCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_3$  contidos no PAE, conforme equação 3.



A possibilidade de remoção do Pb e do Cl do PAE com mínima perda de Zn e Fe também foi evidenciada, pois a formação de cloretos para os dois últimos é menos significativa.

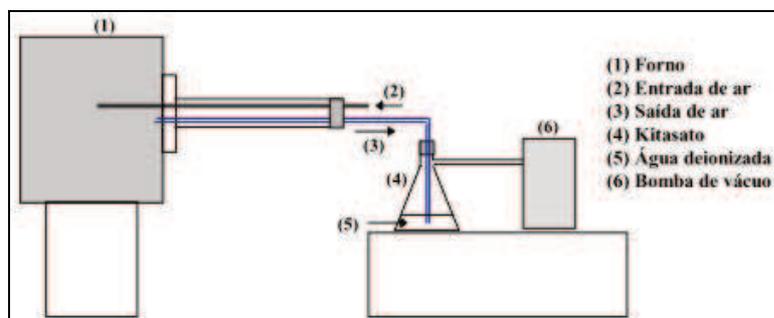
Sob outra perspectiva, Buzin, Heck e Vilela (2016) dão ênfase ao nível de cloretos no PAE, que tem aumentado nos últimos anos em função da maior quantidade de impurezas nas sucatas metálicas, tais como borrachas, tintas e polímeros. Sua presença no PAE se dá através da formação de cloretos de metais alcalinos, como também de HCl e Cl<sub>2</sub>, além de compostos orgânicos voláteis e, em menor quantidade, dioxinas e furanos. O entendimento sobre o comportamento do Cl torna-se importante na medida em que este elemento interfere na reciclagem.

#### **2.4.2 Emissões Atmosféricas do Processo e Monitoramento Ambiental**

Poucas pesquisas até o momento realizaram o monitoramento de efluentes gasosos em tratamentos térmicos de materiais com resíduos siderúrgicos. Ramos (2013), que estudou a viabilidade de processos de aproveitamento do PAE, ressaltou a necessidade de um acompanhamento tecnológico das emissões atmosféricas e da imobilização dos metais a fim de se atender aos limites previstos pela legislação ambiental nacional e regional. Da mesma forma, Stathopoulos et al (2013), que indicaram a utilização de PAE em 5% da composição de blocos cerâmicos, reconheceram a importância de uma análise futura das emissões atmosféricas do processo de manufatura.

Dentre os autores que se propuseram a avaliar as emissões atmosféricas como parte do projeto experimental cita-se Pureza (2004), que trabalhou com a coleta na sinterização de corpos de prova cerâmicos com 16,7% de PAE a 950°C por meio de um sistema composto por forno mufla, tubulações de vidro para entrada e saída de ar, frasco kitasato, água deionizada e bomba de vácuo. O aparato é demonstrado pela Figura 10.

Figura 10 - Aparato experimental elaborado por Pureza (2004) para coleta de emissões atmosféricas da sinterização de PAE em material cerâmico



Fonte: Pureza (2004).

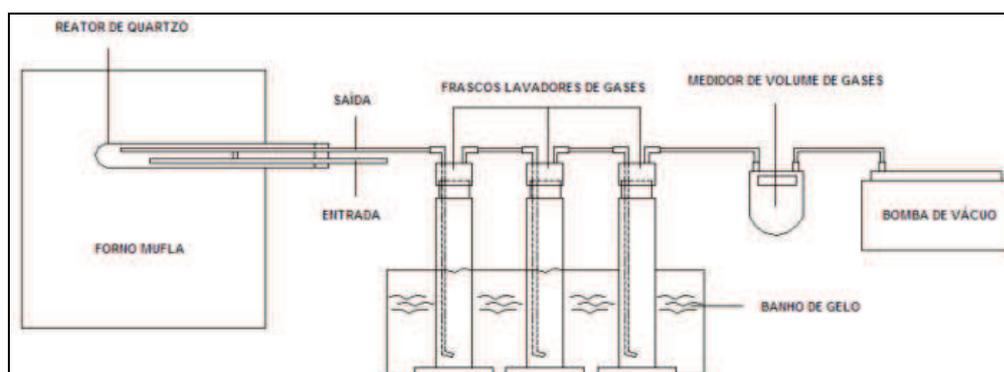
Segundo a Figura 10, a amostra foi introduzida no forno em um reator com dois orifícios, através dos quais o ar é direcionado para a amostra e as emissões atmosféricas são recolhidas com a bomba de vácuo. O ar coletado foi lavado em água deionizada, encaminhada para análise química. A adição do PAE provocou um acréscimo da concentração de Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , Pb, Cd, Cr VI, Cl<sup>-</sup>,  $\text{HNO}_3$  e As nos gases da sinterização comparado aos gases da formulação com 100% de argila, que apresentaram inicialmente os mesmos elementos, com exceção do Cr VI.

Ao observar o procedimento utilizado por Pureza (2004) verifica-se, no entanto, não ser adequado para a coleta de emissões atmosféricas, pois o autor solubilizou os metais em água, sendo que o Method 29 (EPA, 2017b) traz a indicação do uso de solução absorvente com 5% de  $\text{HNO}_3$  e 10% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa composição é necessária em função dos ácidos formarem sais metálicos solúveis, evitando que ocorra a precipitação e, portanto, perda de metais da amostra. Além disso, a coleta de metais bem como de cloretos, cianetos, fluoretos e ácido nítrico ocorreu conjuntamente, sendo que cada parâmetro tem seu método de coleta específico previsto pela EPA.

Silva (2006), por sua vez, estudou a adição de PAE em cerâmica a base de argilas vermelhas, com formulações de 0 a 30% em massa de PAE, investigando também a evolução do Zn presente durante o processamento. O material foi inserido em um reator de quartzo e sinterizado em forno mufla. As emissões atmosféricas provenientes da sinterização dos corpos de prova entre 950 e 1100°C foram coletadas e lavadas em frascos de água deionizada, imersos em banho de gelo. A baixa temperatura, neste caso, foi utilizada para aumentar a solubilidade dos gases

em solução, que foi analisada posteriormente por espectroscopia de absorção atômica. O sistema de coleta é ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Sistema de coleta de zinco elaborado por Silva (2006) para amostragem de emissão atmosférica da sinterização de massa cerâmica com PAE



Fonte: Silva, 2006.

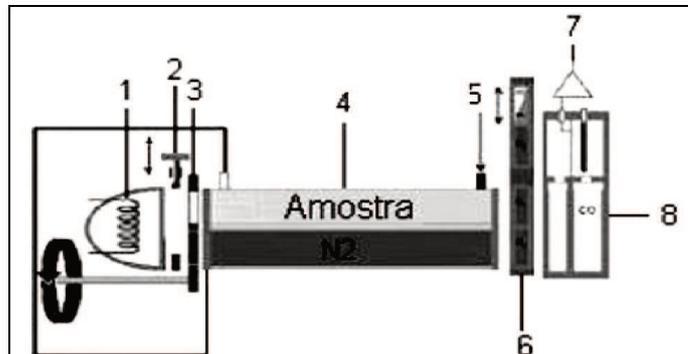
Silva (2006) concluiu que o elemento Zn não ficou totalmente imobilizado na estrutura cerâmica, sendo emitido em maiores quantidades conforme o aumento da taxa de aquecimento, mas ainda assim em valores inferiores aos da legislação utilizada para comparativo, o CONAMA nº 264 (BRASIL, 1999).

A metodologia utilizada por Silva (2006) também tem suas limitações, pois a autora utilizou água deionizada como solução absorvente para Zn, sem adição de ácido nítrico e peróxido, conforme previsto pela EPA no Method 29 (EPA, 2017b), sendo necessário para evitar sua precipitação, implicando em possível perda deste elemento na solução adsorvente.

Souza et al (2008) analisaram emissões atmosféricas de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO e N<sub>2</sub>O liberadas na sinterização de argila com diferentes concentrações de escória de aciaria LD (0, 5 e 10% de resíduo). O equipamento utilizado no estudo foi um analisador de gases, demonstrado na Figura 12, composto por uma fonte térmica – infravermelho (1), janelas ópticas (2 e 6), obturador eletromecânico (3), câmara de gases - N<sub>2</sub> e amostra gasosa (4), entrada do gás de amostra (5), amplificador (7) e câmara de análise (8).

Figura 12 - Analisador de gases URAS-14 utilizado por Souza et al (2008) para análise de emissões atmosféricas da sinterização de argila com escória de aciaria

LD



Fonte: Souza et al, 2008.

Durante a queima foram detectados com destaque os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  via técnica fototérmica. O  $\text{CO}$  é consequência das condições atmosféricas do forno, ou seja, se estiver rico em oxigênio a concentração de  $\text{CO}_2$  será bem maior que a de  $\text{CO}$ . À medida que se adiciona a escória, diminui-se a emissão atmosférica dos gases poluentes na faixa de 200 a 500°C. Por outro lado, entre 600 e 950°C, em relação à argila pura também se verifica um pico de intensidade alta de  $\text{CO}_2$ . Por fim, os autores indicam o uso de no máximo 10% de escória de aciaria LD, pois concentrações maiores limitariam o processamento, do ponto de vista gasoso, a temperaturas de até 550°C.

O mesmo equipamento foi aplicado no estudo de Dias (2011), que preparou formulações de massa argilosa incorporando lama de alto-forno nas quantidades de 2,5, 5, 7,5 e 10%. A lama tinha uma composição principal de compostos de Fe e material carbonoso. Os corpos de prova foram sinterizados a 750, 900 e 1050°C em forno mufla de laboratório. No entanto, a análise gasosa da etapa de sinterização foi realizada em escala industrial com blocos de vedação contendo 0 e 5% da lama de alto-forno. A amostragem das emissões atmosféricas de material particulado,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  requereu um coletor isocinético de poluentes atmosféricos e um tubo de pitot, conforme procedimentos técnicos padronizados pela ABNT e pela CETESB. As coletas foram executadas em temperaturas entre 850 e 880°C. Observou-se uma emissão atmosférica de material particulado superior às concentrações previstas pela legislação CONAMA n° 316 (BRASIL, 2002) em ambas as formulações, relacionada ao tipo de combustível utilizado (pó de serragem com munha de

eucalipto). Com a adição da lama de alto-forno, a tendência foi diminuir tal emissão atmosférica, uma vez que o resíduo tem a propriedade de gerar calor durante a sinterização, confirmada pelo seu poder calorífico e análise dos gases, o que aumenta a eficiência energética do forno e reduz aproximadamente em 44% o uso do combustível. Também foi verificado que a incorporação da lama de alto-forno aumentou ligeiramente a concentração média de  $\text{SO}_2$  e reduziu significativamente os valores médios de  $\text{NO}_2$  e material particulado, sendo que os dois primeiros parâmetros estavam dentro dos limites máximos permitidos por norma em todas as condições de teste realizadas.

Destaca-se também o trabalho desenvolvido por Oliveira e Holanda (2004) que realizaram a avaliação ambiental de materiais cerâmicos produzidos com um resíduo sólido siderúrgico não especificado, composto por óxidos de ferro, sílica, calcita e argilominerais (caulinita/ilita/mica). A ênfase do estudo foi nos ensaios de lixiviação e solubilização, bem como na análise dos gases de processamento. Os corpos de prova contendo até 3% de resíduo foram sinterizados a  $950^\circ\text{C}$ , sendo as emissões atmosféricas analisadas através de um espectrômetro de massa, com faixa de temperatura de 25 a  $1100^\circ\text{C}$ . Os espectros obtidos revelaram, em geral, somente a emissão atmosférica de vapor de água e CO nas condições especificadas. Na lixiviação e solubilização, analisou-se a concentração dos metais Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr e Fe, sendo que apenas Fe excedeu os limites indicados nas normas ambientais brasileiras.

Dentre os estudos mais recentes, encontra-se a pesquisa de Galán-Arboledas et al (2017), a respeito da reciclagem de escória de aço inoxidável, gerada em FEA, em tijolos. As adições à formulação foram definidas em 0, 10, 20 e 30% em massa de escória e o material foi processado por extrusão e sinterizado a 850, 900, 950, 1000 e  $1050^\circ\text{C}$ . As propriedades testadas foram umidade, retração linear, módulo de ruptura, densidade aparente e absorção de água. O impacto ambiental foi avaliado, além dos testes usuais de lixiviação e solubilização, sob a perspectiva das emissões atmosféricas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , HCl e HF e da demanda de energia e combustível (gás natural) do proceso. Observou-se a liberação de  $\text{SO}_2$  entre  $395$  e  $500^\circ\text{C}$  devido à decomposição de pirita, gesso e matéria orgânica presentes na argila. Por outro lado, a emissão atmosférica de  $\text{CO}_2$  ocorreu entre  $200^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , sendo até  $500^\circ\text{C}$  correspondente à oxidação e/ou combustão da matéria orgânica e a partir de  $600^\circ\text{C}$  pela decomposição de carbonatos. A adição de escória provocou a redução na

intensidade da emissão atmosférica de ambos os dióxidos. Quanto à emissão atmosférica de HCl, esta ocorreu primeiro a 112°C juntamente com a evaporação da água de hidratação do material, e posteriormente a 590°C, devido à decomposição de NaCl ou à desidroxilação de minerais da argila. Estes estágios também são aplicáveis ao HF, começando entre 875 e 950°C, com continuidade das emissões atmosféricas além dos 1050°C, através da formação de fases como fluorita e cuspidina que libertam o elemento ao tornarem-se instáveis. Ambas as emissões atmosféricas de HCl e HF, no entanto, são semelhantes às do material de referência e consideradas pouco significativas. Através dos resultados, demonstrou-se uma redução das emissões atmosféricas em até 24% para a composição com 30% em peso de escória. No entanto, devido aos valores de Cr e Mo lixiviados, a restrição para a adição deste resíduo fica em 10% com temperaturas de sinterização maiores que 950°C.

### 2.4.3 Lixiviação e Solubilização de Elementos na Matriz Cerâmica

A lixiviação é o processo de transferência de substâncias presentes em um material sólido pelo mecanismo de dissolução quando em contato com um meio líquido. (ABNT, 2004b). Dos aspectos de influência, os mais importantes encontram-se descritos no Quadro 10.

Quadro 10 - Fatores relevantes para lixiviação e solubilização de elementos químicos

<b>Fatores químicos</b>	<b>Fatores físicos</b>
Equilíbrio químico	Tamanho de partícula
Aspectos cinéticos	Homogeneidade de fases minerais
pH da matriz ou do líquido lixiviante	Tempo de contato
Complexação química e reações redox	Temperatura e condições hidrogeológicas
Adsorção	Fluxo do agente lixiviante
Troca iônica e atração eletrostática	Porosidade, permeabilidade e geometria da matriz

Fonte: Quina, 2005.

Dentre os fatores químicos citados no Quadro 11, o potencial hidrogeniônico (pH) é talvez o parâmetro mais importante, pois afeta a dissolução e precipitação dos metais, sua especiação, os fenômenos de adsorção e dessorção e reações de oxidação e redução. (QUINA, 2005). A composição do meio líquido é um aspecto crítico, pois permite simular diferentes condições ambientais aos quais o material está exposto e sob interação. Existem substâncias que, quando não dissolvidas pela água, podem ser dissolvidas em soluções ácidas. (FIGUEIREDO, 2008). Vogel (1992) aponta algumas regras de solubilidade em água para diferentes compostos como sais de metais alcalinos (solúveis), cloretos e sulfatos (solúveis com exceção da combinação com Pb), hidróxidos (na maior parte insolúveis) e óxidos de metais alcalino-terrosos (reativos). Além disso, sabe-se que condições neutras e alcalinas favorecem altamente a solubilização de óxidos metálicos, enquanto que hidróxidos são mais solúveis em meio ácido. Metais como Zn possuem comportamento anfotérico, ou seja, alta solubilidade independente do pH. Outro interferente é o estado de valência dos metais que pode afetar sua mobilidade, em geral diminuída sob ambientes redutores. (BASEGIO, 2004).

Quanto aos fatores físicos citados no Quadro 11, menores tamanhos de partícula estão relacionados a maiores áreas superficiais, o que torna mais efetiva a dissolução no meio extrator, favorecendo a lixiviação. Matrizes sólidas heterogêneas em termos de fases minerais apresentam partículas com diferentes características que também refletem na granulometria do material. O tempo de contato do agente lixiviante com o sólido é proporcional à concentração das substâncias liberadas, cuja solubilidade é afetada também pela temperatura. A velocidade do fluxo é condicionada, por sua vez, à porosidade e permeabilidade da matriz. (BASEGIO, 2004).

No caso do PAE adicionado em matriz cerâmica, a expectativa é de que mecanismos de estabilização e solidificação passem a atuar sobre a lixiviação dos elementos. Na estabilização, a minimização da periculosidade potencial se dá através da redução de solubilidade, mobilidade e toxicidade dos contaminantes, não necessariamente envolvendo alteração da natureza física do resíduo. A solidificação, por outro lado, pode envolver interações químicas entre o resíduo e a matriz e deve blindar mecanicamente o resíduo na estrutura sólida, tornando mais difícil a mobilidade dos contaminantes pela escassez de área superficial exposta a lixiviação. (SALADO e SICHIERI, 2016).

Através da revisão bibliográfica de estudos com PAE, vista no Quadro 11, evidencia-se a influência das propriedades físicas da matriz cerâmica nos resultados de lixiviação de PAE.

Quadro 11 - Comparativo de ensaios de lixiviação em PAE e matriz cerâmica com PAE

<b>Autor</b>	<b>Condição de ensaio</b>	<b>Norma</b>	<b>Resultado</b>
Pureza (2004)	Ensaio com corpos cerâmicos com 16,7% de PAE	NBR 10004 de 1987	Inertização dos elementos perigosos quando sinterizados a 1100°C. A 950°C, Cr solúvel apresentou-se superior a norma
Silva (2006)	Ensaio com corpos cerâmicos com até 30% de PAE	NBR 10004 de 2004	A 950°C, Cr solúvel apresentou-se superior a norma
Silkalidis e Mitrakas (2006)	Ensaio com corpos cerâmicos com até 20% de PAE	EN 12457 de 2002	Inertização dos elementos perigosos quando sinterizados a 900°C
Stathopoulos et al (2013)	Ensaio com corpos cerâmicos com até 5% de PAE	EN 12457 de 2002	Lixiviação de Zn, Pb e Cd quando sinterizados a 950°C, mas ainda em acordo com a norma
Vargas (2002)	Ensaio com PAE – sem adição à matriz	NBR 10004 de 1987	Lixiviação de Cd e Pb superiores ao limite admitido
Brehm (2004)	Ensaio com PAE – sem adição à matriz	NBR 10004 de 1987	Lixiviação de Cd e Pb superiores ao limite admitido
Vargas, Masuero e Vilela (2004)	Ensaio com PAE – sem adição à matriz	NBR 10004 de 1987	Lixiviação de Cd e Pb superiores ao limite admitido

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Todos os autores mencionados no Quadro 11, nos testes em matriz cerâmica, observaram a imobilização de elementos perigosos, ou ainda, a lixiviação dentro dos

parâmetros de referência adotados. Por outro lado, nos estudos realizados apenas com o PAE, sem qualquer tratamento, constatou-se a lixiviação de Cd e Pb, indicados dentre os responsáveis por atribuir periculosidade ao PAE. Dessa forma, é possível sugerir uma forte contribuição da matriz cerâmica na retenção de elementos perigosos em sua estrutura.

#### **2.4.4 Elementos de interesse para avaliação ambiental**

Considerando a composição química do PAE determinada em estudos anteriores, bem como as condições usuais de sinterização de massas cerâmicas, quatro elementos se destacam como indicadores para avaliação do potencial impacto ambiental do processo de reciclagem: Pb, Cd, Zn e Cl. A viabilidade ambiental do processo e do produto pode ser avaliada com ênfase na volatilização, lixiviação e solubilização destes elementos.

Quanto ao controle de emissões atmosféricas, não há regulamentação específica para a indústria de cerâmicos. Segundo a Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH, 2010), que desenvolveu um guia para o licenciamento ambiental voltado ao setor ceramista, o empreendedor deve adequar-se à legislação considerando para as emissões de chaminé dos fornos os limites estabelecidos pelas Resoluções CONAMA n° 382 (BRASIL, 2006) e CONAMA n° 03 (BRASIL, 1990). Na primeira resolução, que estabelece os limites máximos de emissões de poluentes atmosféricos para fontes fixas, não são contempladas atividades relacionadas ou semelhantes à fabricação de materiais cerâmicos. Na segunda, que dispõe sobre padrões de qualidade do ar, não são contempladas as concentrações para padrões primários e secundários de metais, Cl e seus compostos.

No Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Meio Ambiente (RIO GRANDE DO SUL, 2018) estabelece através da Diretriz Técnica n° 01/2018 as condições e limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos a serem adotados para fontes fixas, dentre outras providências. Da mesma forma, não há indicações aplicáveis à indústria ceramista. O item 3.5, que trata do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer de cimenteiras, traz valores limites para metais pesados e HCl. Os mesmos valores, descritos no Quadro 12,

constam nas Resoluções CONAMA nº 264 (BRASIL, 1999) e CONSEMA nº 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a), que regulamentam o licenciamento destes fornos para atividades de coprocessamento de resíduos no Brasil e no Estado do Rio Grande do Sul, respectivamente.

Quadro 12 - Limite de emissões atmosféricas de metais e HCl regulamentados pelo CONAMA nº 264 e CONSEMA nº 02

Parâmetro	Limite máximo de emissão atmosférica
Pb	0,35 mg/Nm <sup>3</sup> (corrigido a 7% de O <sub>2</sub> – base seca)
Cd	0,10 mg/Nm <sup>3</sup> (corrigido a 7% de O <sub>2</sub> – base seca)
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,0 mg/Nm <sup>3</sup> (corrigido a 7% de O <sub>2</sub> – base seca)
HCl	1,8 kg/h ou 99% de remoção de HCl

Fonte: BRASIL, 1999; RIO GRANDE DO SUL, 2000a.

Ainda na Diretriz Técnica, no item 4.3 para emissão de material particulado inorgânico perigoso, são indicados novamente Cd e seus compostos, para taxa de emissão atmosférica acima de 1,0 g/h o valor de 0,28 mg/Nm<sup>3</sup> na soma, e Pb e seus compostos, para taxa de emissão atmosférica acima de 25,0 g/h o valor de 7,0 mg/Nm<sup>3</sup> na soma. Estes limites constam igualmente no Artigo 38 da Resolução CONAMA nº 316 (BRASIL, 2002), que indica os limites de emissão para poluentes lançados na atmosfera por unidades de tratamento térmico de resíduos. Para fins desta regulamentação, é considerado tratamento térmico os processos realizados acima de 800°C. Os valores são mostrados no Quadro 13.

Quadro 13 - Limite de emissões atmosféricas de metais e HCl regulamentados pelo CONAMA nº 316

Substâncias inorgânicas sob forma particulada, agrupadas em conjunto	Limite máximo de emissão atmosférica na soma
Sb+Pb+Cr+CN+F+Cu+Sn+Mn+Pt+Pd+Rh+V+seus compostos	7 mg/Nm <sup>3</sup>
Cd+Hg+Tl+seus compostos	0,28 mg/Nm <sup>3</sup>
Compostos clorados inorgânicos	Limite máximo de emissão atmosférica
HCl	80 mg/Nm <sup>3</sup> , até 1,8 kg/h

Fonte: BRASIL, 2002.

No caso de emissões atmosféricas que contenham elementos de grupos distintos, fica estabelecido o padrão de 7 mg/Nm<sup>3</sup> na soma para taxas superiores às determinadas anteriormente.

A verificação destes limites de emissão atmosférica, quando não especificada por norma ou legislação própria, deverá ser feita no mínimo a cada 2 anos e realizadas em condições típicas de operação. O lançamento de emissões atmosféricas deve ser realizado por dutos ou chaminés com altura adequada e sem protetores de chuva que impeçam o fluxo livre dos poluentes. Tanto as amostragens quanto as análises devem ser executadas por laboratórios que atendam à Portaria FEPAM nº 029. (RIO GRANDE DO SUL, 2017). A Diretriz Técnica indica como referências de metodologias e parâmetros recomendados as normas L 9.231 (CETESB, 1994) e o Method 29 (EPA, 2017b) para coleta de emissões atmosféricas de cloro e metais, respectivamente.

Diante da ausência de legislação nacional direcionada ao controle de emissões atmosféricas na produção de materiais cerâmicos ou coprocessamento de materiais com poeiras siderúrgicas, nas quais se enquadra o PAE, buscam-se instrumentos internacionais que possam ser aplicáveis. A Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2015) publicou em 2015 um documento no qual anunciou estar finalizando as normas de emissão de poluentes atmosféricos perigosos (NESHAP) para fabricação de produtos cerâmicos. Os valores, apresentados no Quadro 14, contemplam gases ácidos, expressos como HCl, e metais pesados poluentes excluindo Hg (conforme Method 29 da EPA, 2017b), sendo originalmente expressos como taxa de emissão em lb/h e convertidos para kg/h. Os limites, neste caso, são os mesmos para fontes já existentes e fontes novas de emissão e contemplam chaminés de fornos para produção de tijolos e produtos de cerâmica estrutural.

Quadro 14 - Limite de emissões atmosféricas previstos pela EPA para chaminés de fornos de fabricação de tijolos e produtos de cerâmica estrutural

<b>Subcategoria</b>	<b>Gases ácidos</b>	<b>Metais poluentes atmosféricos totais (excluído Hg)</b>
Chaminé de grandes fornos (≥ 10 toneladas/hora)	25,85 kg/h HCl para cada chaminé existente na instalação	0,003 kg/h para cada chaminé existente na instalação
Chaminé de pequenos fornos (< 10 toneladas/hora)		0,050 kg/h para cada chaminé existente na instalação

Fonte: Adaptado de EPA, 2015.

Em termos de limites para os ensaios ambientais de lixiviação e solubilização, a NBR 10004 (ABNT, 2004a) estabelece os valores, indicados no Quadro 15.

Quadro 15 - Limites de concentração de Cd, Pb, Cl e Zn previstos pela NBR 10004 em termos de lixiviação e solubilização

<b>Ensaio</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Limites máximos</b>
Lixiviação	Cd	0,5 mg/L
	Pb	1,0 mg/L
Solubilização	Cd	0,005 mg/L
	Pb	0,01 mg/L
	Cl <sup>-</sup>	250 mg/L
	Zn	5 mg/L

Fonte: ABNT, 2004a.

Observa-se, segundo Quadro 15, que na legislação citada o elemento Pb apresenta maior tolerância que o Cd quanto ao limite máximo, enquanto que Zn tem valor superior a ambos.

Em termos ambientais, Evans (1989) ordenou os metais quanto à sua toxicidade para plantas e animais, de modo que Cd se apresenta mais nocivo que Pb, e este por sua vez mais que Zn. Tais elementos, juntamente com Cl, podem ser destacados por seus efeitos ao organismo humano e ao meio ambiente, apontados no Quadro 16.

Quadro 16 - Efeitos biológicos e ambientais do Pb, Cd, Zn e Cl

Pb	Efeitos sobre estrutura óssea, sistema nervoso, imunológico, muscular, digestivo, reprodutivo, renal e cardiovascular. Considerado um dos mais problemáticos no processo de lixiviação.
Cd	Pode provocar danos ao sistema renal, pulmonar, hepático e reprodutivo e afetar a estrutura óssea. Possível carcinogênico. Como óxido, carbonato e sulfureto são insolúveis em água, ao contrário do cloreto, sulfato e acetato. A adsorção no solo aumenta em condições alcalinas.
Zn	Essencial ao bom funcionamento do corpo humano, mas tanto sua deficiência quanto seu excesso são prejudiciais. Efeito adverso aos receptores aquáticos, podendo ser fitotóxico.
Cl	Forma cloretos em combinação com os metais, os quais muitos são solúveis no processo de lixiviação. Provocam alteração no sabor da água.

Fonte: Quina, 2005

É importante destacar que a imobilização destes e demais elementos está relacionada principalmente à sua especiação química e concentração, determinantes para sua mobilidade, biodisponibilidade e reatividade no ambiente. (KOT e NAMIESNIK, 2000).

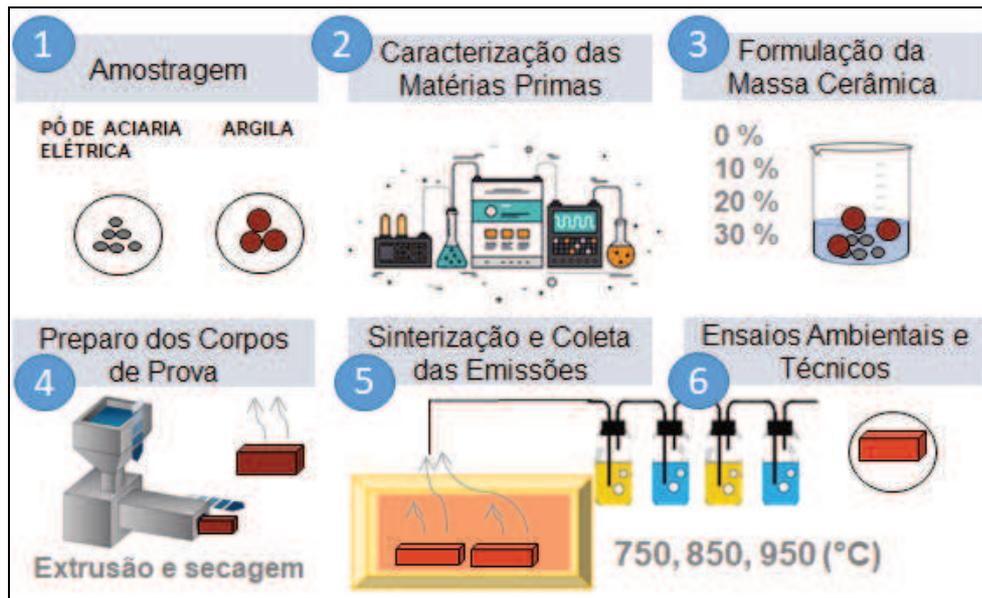
Por fim, é reforçada a importância de se ampliar cada vez mais as avaliações ambientais a fim de se compreender também a cadeia produtiva, cujo impacto por vezes sequer é explorado.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo é dividido basicamente em 6 etapas metodológicas, ilustradas na Figura 13.

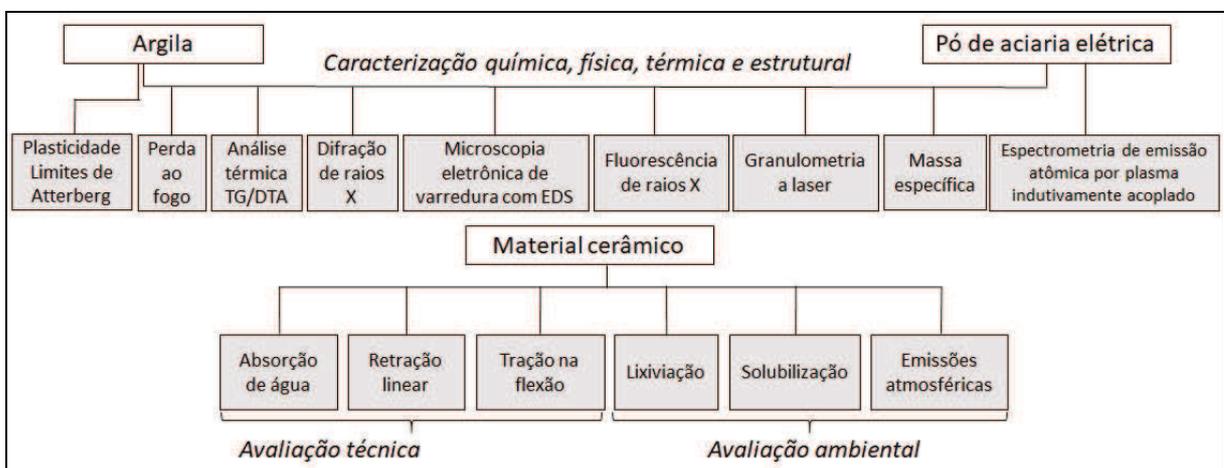
Figura 13 - Ilustração dos procedimentos metodológicos aplicados à pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A Figura 14, por sua vez, apresenta as técnicas de ensaio aplicadas às matérias-primas e aos corpos cerâmicos confeccionados.

Figura 14 - Ensaios de caracterização aplicados na argila, no PAE e no material final



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Nos subcapítulos seguintes são abordados os detalhes da metodologia deste trabalho.

### 3.1 AMOSTRAGEM

A argila empregada no estudo é proveniente de uma jazida localizada na região metropolitana de Porto Alegre. Já o PAE foi coletado por colaboradores de uma indústria siderúrgica semi-integrada no Rio Grande do Sul, no sistema de despoeiramento da planta. O período de coleta ocorreu ao longo de 12 dias, entre 4 de janeiro e 15 de fevereiro, com base na norma NBR 10007 (ABNT, 2004c). O PAE foi submetido ao processo de quarteamento, demonstrado pelo Figura 15, que visa a homogeneização e redução do tamanho de uma amostra.

Figura 15 - Quarteamento do PAE



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As amostras de argila e PAE foram caracterizadas com ensaios químicos, físicos, térmicos e estruturais, conforme aponta o Quadro 17.

Quadro 17 - Técnicas de caracterização aplicadas na argila e no PAE

Ensaio	Aplicação	Argila	PAE
Granulometria a laser	Fornecimento de dados sobre a distribuição e tamanho de partículas	X	X
Massa específica	Determinação da relação entre massa e volume	X	X
Fluorescência de raios X (FRX)	Identificação qualitativa dos elementos presentes	X	X
Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	Caracterização química elementar quantitativa		X
Difração de raios X (DRX)	Determinação das fases cristalinas	X	X
Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV EDS)	Observação da morfologia das partículas e imageamento para confirmação de fases cristalinas	X	X
Perda ao fogo	Avaliação do comportamento térmico	X	X
Análise térmica termogravimétrica e diferencial	Avaliação do comportamento térmico como perdas de massa e variações de calor	X	X
Limites de Atterberg	Análise de plasticidade	X	

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

#### 3.2.1 Granulometria a Laser

Os ensaios de granulometria por difração a laser, segundo Kazmierczak (2010), visam à obtenção de dados sobre a distribuição e dimensão de partículas dos materiais analisados para compreensão de sua influência no comportamento da massa cerâmica e em propriedades como a distribuição de poros e resistência da cerâmica vermelha. A análise foi realizada em via úmida (água) com o Analisador de partículas modelo S3500 - Microtrac, no Laboratório de Caracterização e

Valorização de Materiais (LCVMat) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Por tratar-se de um material muito heterogêneo, a amostra da argila foi moída em gral de ágata até a obtenção de uma fração passante na peneira #200, possibilitando assim melhor reprodução dos resultados. Para o PAE, não foi necessário tal processo. O índice de refração utilizado para o PAE foi de 1,81 e 1,6 para argila.

### **3.2.2 Massa Específica**

A análise de massa específica foi realizada no laboratório LCVMat, com o uso de um picnômetro a gás hélio, marca Micromeritics, modelo Accupyc II 1340. As matérias-primas foram previamente secas a 105°C para eliminação da umidade.

### **3.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)**

A análise de fluorescência de raios X - FRX foi aplicada na identificação qualitativa dos elementos presentes a partir do uso do Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX 720 HS - Shimadzu do Brasil, instalado no LCVMat.

### **3.2.4 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

Segundo Rocha, Monteiro e Carneiro (2007), a espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES tem por princípio a detecção da radiação eletromagnética emitida pelos átomos de uma amostra quando submetida à excitação, neste caso, ionização dos elementos por plasma de argônio. A técnica, terceirizada pelo laboratório Econsulting, teve como função fornecer dados quantitativos de composição química do PAE, em especial, dos elementos de interesse na análise de emissões atmosféricas e outros que possam influenciar nas características do produto em termos tecnológicos.

### 3.2.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X - DRX é aplicada para análise da estrutura cristalina de amostras. No presente estudo, forneceu algumas das principais e diferentes combinações entre os elementos químicos dos materiais estudados, sendo que esta organização pode favorecer sua emissão para a atmosfera durante as condições do processamento em altas temperaturas. A técnica requereu a adequação das amostras por moagem com gral de ágata até a obtenção de grãos abaixo de 44  $\mu\text{m}$  e foi realizada no laboratório de Física da UFRGS, no difratômetro Siemens D5000. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se uma fonte de  $\text{CuK}\alpha$  com escala de  $2\theta$  e o intervalo angular analisado foi de 5 a 100°, com passo de 0,05/s. A interpretação dos resultados foi realizada através do software X'Pert High Score.

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV- EDS)

Com o intuito de se avaliar as características morfológicas e microestruturais das partículas das matérias-primas, procedeu-se a análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV, com detectores de elétrons secundários, além de mapeamento de raios X característicos na verificação da distribuição de elementos na região analisada. A MEV-EDS foi executada no equipamento do Laboratório do ITT Fuse na UNISINOS, modelo EV0 LS15 – Zeiss. Primeiramente, uma fração da amostra foi distribuída sobre uma placa de Petry, separando-se uma região com menor aglomeração. Uma fita de carbono, previamente fixada em um *stub*, foi posicionada levemente sobre a região selecionada, promovendo-se assim a adesão da amostra. O conjunto foi então metalizado com uma fina camada de ouro por *sputtering* (cerca de 15 nm de espessura). O *stub*, já metalizado, foi introduzido na câmara sob alto vácuo na presença de ar atmosférico.

### **3.2.7 Perda ao Fogo**

A análise de perda ao fogo foi baseada na Norma CEMP 120 – Determinação da perda ao fogo (ABIFA, 2015), com secagem prévia das amostras em estufa e aquecimento gradual a 100, 550 e 950°C em forno mufla (Quimis). O resultado simula e quantifica a perda de massa das matérias-primas após vários estágios de sinterização, associada a fatores como evaporação de água e decomposição de substâncias.

### **3.2.8 Análise Térmica**

A análise térmica designa um grupo de técnicas utilizadas para avaliar o comportamento de amostras submetidas a aquecimento sob condições controladas. O monitoramento das alterações físicas e químicas se deu em função do tempo (análise termogravimétrica) e temperatura (análise térmica diferencial), sendo percebidas mudanças de massa, variação de energia, etc. Foram executadas em uma termobalança do LCVMat, marca Perkin Elmer. A rampa de aquecimento foi de 10°C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub>, de 25 a 1000°C.

### **3.2.9 Limites de Atterberg**

O método de Atterberg corresponde à determinação da umidade mínima que proporciona plasticidade à argila e seus resultados orientam a escolha do teor de água ideal para a moldagem da massa cerâmica. A norma NBR 7180 (ABNT, 2016) provê as diretrizes do ensaio. O limite de liquidez aponta a umidade abaixo da qual o solo se comporta como material plástico, quando ocorre a transição entre seus estados líquido e plástico. Na prática, é obtido a partir da determinação da umidade em que duas extremidades de um mesmo material, separadas por uma ranhura, unem-se com o deslocamento causado pelo impacto de 25 golpes do aparelho de Casagrande. Já o limite de plasticidade indica a umidade em que o material perde sua plasticidade, ou seja, sua transição entre os estados plástico e semissólido. Experimentalmente, é verificado pelo teor no qual um cilindro da amostra com 3 mm

de diâmetro passa a apresentar fissuras. O ensaio foi executado no Laboratório de Mecânica dos Solos da universidade.

### 3.3 FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

As formulações de massa cerâmica estudadas consistiram da adição do PAE a 10%, 20% e 30% em massa sob a massa da argila, além da composição de referência - sem PAE. A adição de água foi realizada com base nos resultados obtidos no ensaio de Atterberg, até que a massa atingisse uma plasticidade adequada para a moldagem, visto que quantidades altas de umidade favorecem elevada retração de secagem e sinterização, contribuindo para um aumento da porosidade e perda de resistência mecânica. (Kazmierczak, 2010). Dessa forma, foram escolhidos valores de umidade médios, ou seja, intermediários aos limites de liquidez e plasticidade encontrados. Aproximadamente 38 kg foram preparados considerando-se 15 kg de perda durante a extrusão. As formulações são apresentadas em detalhes na Tabela 7.

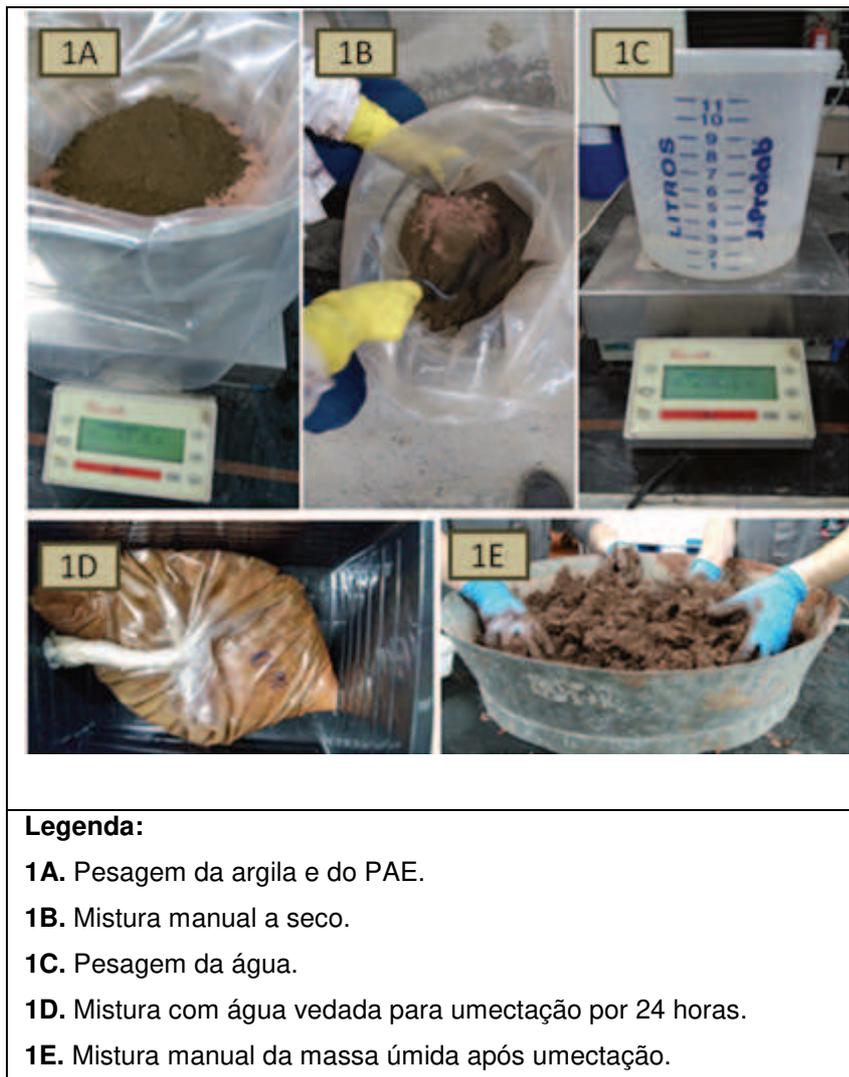
Tabela 7 - Formulações das massas cerâmicas estudadas no presente trabalho

	Quantidade argila (kg)	Quantidade PAE (kg)	Quantidade água (kg)	Total (kg)	Umidade (%)	% argila	% PAE	% água	% Total
<b>0%</b>	30	0	8,1	38,10	27	78,74	0,00	21,26	100,00
<b>10%</b>	27	2,7	8,32	38,02	28	71,02	7,10	21,88	100,00
<b>20%</b>	25,5	5,1	7,96	38,56	26	66,13	13,23	20,64	100,00
<b>30%</b>	23,4	7,02	8,52	38,94	28	60,09	18,03	21,88	100,00

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A mistura da massa iniciou pela pesagem das matérias-primas. A argila, moída previamente em moinho de rolos, e o PAE foram pesados em balança analítica, no mesmo recipiente. Ambos foram misturados a seco e transferidos para um saco plástico, adicionando-se depois a água na quantidade necessária. O saco foi vedado e armazenado pelo mínimo de 24 horas para umectação do material. Depois, a massa foi revolvida manualmente para melhorar a uniformidade e enfim ser armazenada até a extrusão. As etapas são ilustradas na Figura 16.

Figura 16 - Pesagem, homogeneização e mistura das massas cerâmicas



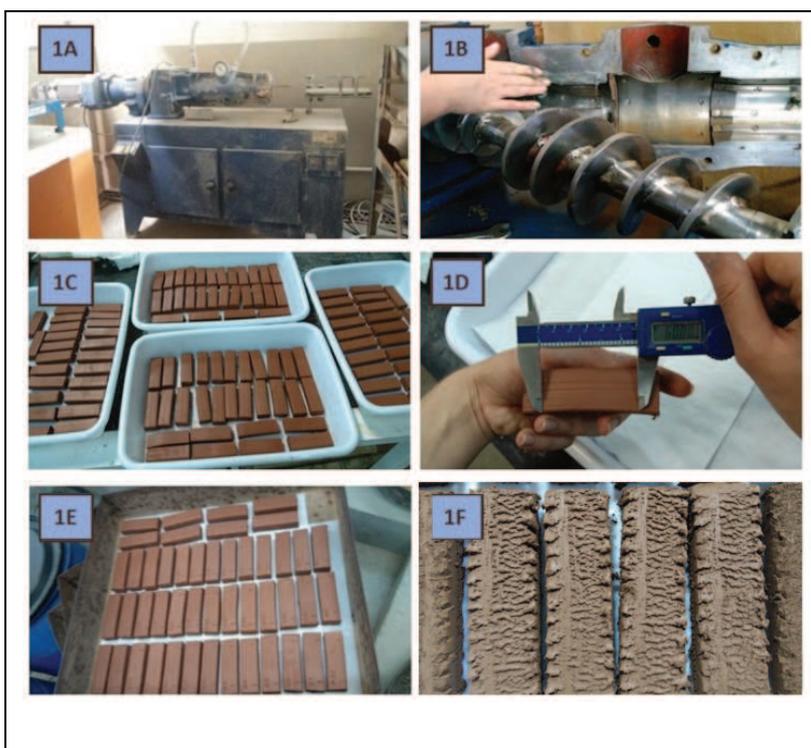
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova retangulares de dimensões aproximadas de 88,5 mm x 27 mm x 17,8 mm. Para cada formulação, preparou-se em torno de 100 corpos de prova.

A moldagem por extrusão em maromba a vácuo, modelo 051 (Verdés Ltda), ocorreu no Laboratório de Materiais de Construção Civil da UNISINOS, de acordo com a Figura 17.

Figura 17 - Extrusão em maromba à vácuo dos corpos de prova



**Legenda:**

**1A.** Maromba a vácuo

**1B.** Preparação do equipamento com massa para calafetagem

**1C.** Corpos de prova extrudados e identificados

**1D.** Marcação com paquímetro para análise posterior de retração

**1E.** Disposição em bandeja para secagem

**1F.** Deformações nos espécimes a 30%

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O uso da maromba a vácuo reproduz o processo industrial em menor escala e se justifica pela capacidade de desaeração da massa, melhorando sua trabalhabilidade e permitindo uma melhor homogeneização e maior densidade dos corpos de prova extrudados. (NORTON, 1973).

Para a conformação dos corpos de prova com 20 e 30%, foi necessária a adição gradativa de água também no momento de extrusão a fim de se melhorar a plasticidade, uma vez que a umidade pode ter sido absorvida pelo maior teor de PAE ao longo do período de armazenamento. Notou-se que os corpos-de-prova a 20% apresentaram vincos em sua borda lateral, sendo estes ajustados por nivelamento manual. Por outro lado, as amostras com 30% foram fortemente

afetadas pela formação de sulcos, não sendo possível realizar a marcação com paquímetro para o posterior ensaio de retração linear.

A secagem dos corpos de prova foi executada em duas etapas: em ambiente climatizado a 20°C pelo mínimo de 72 horas e em estufa a 100°C pelo mínimo de 24 horas até o momento da sinterização. Desta forma, buscou-se proporcionar a perda lenta e gradativa da água, pois a sinterização de corpos de prova muito úmidos leva ao aprisionamento da água em seu interior pela formação de uma crosta externa, provocando conseqüentemente distorções nas peças. (BAUER, 1994). As etapas de secagem descritas são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Etapas de secagem dos corpos de prova ao natural e em estufa



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.5 SINTERIZAÇÃO E COLETA DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

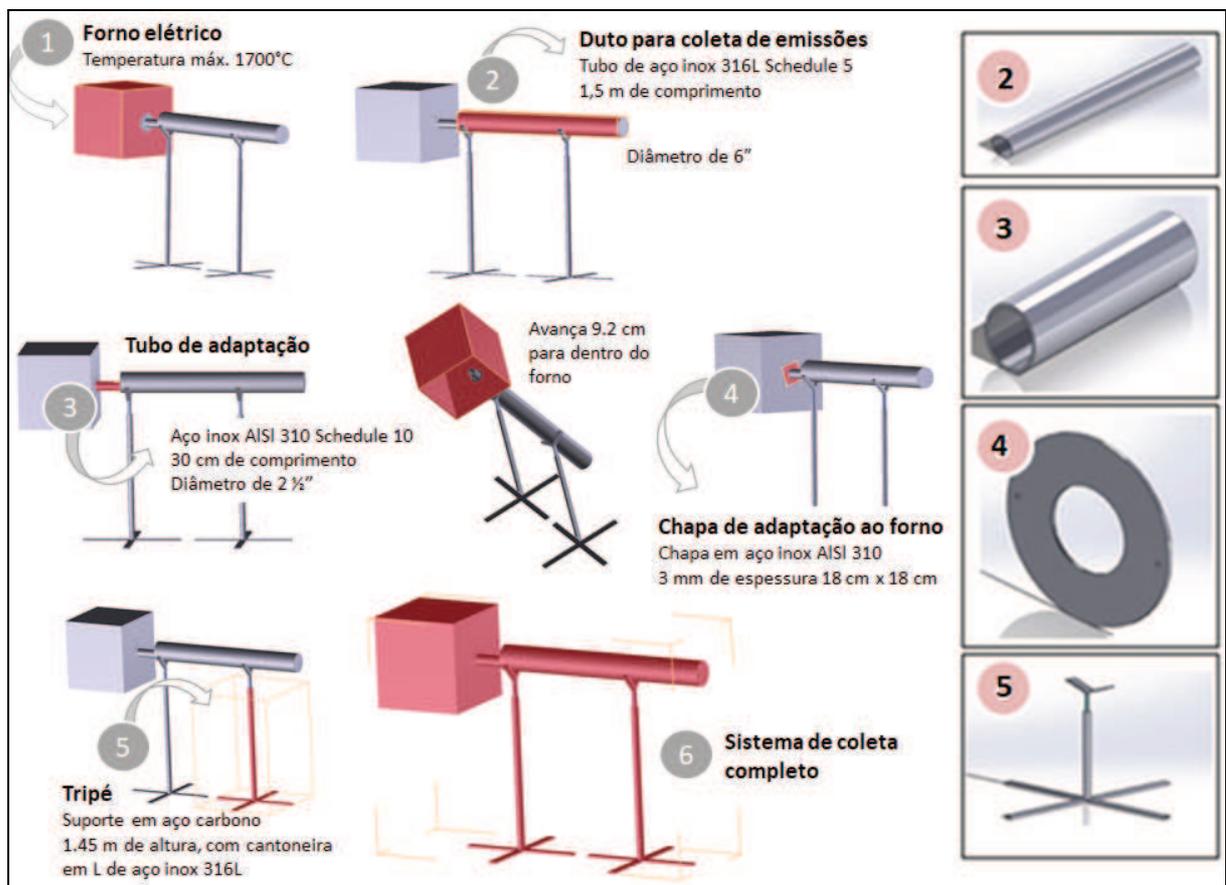
A sinterização ocorreu em forno elétrico, modelo F1700 (EDG), com taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de queima de 4 horas. A taxa de aquecimento foi baseada nas condições do equipamento mais próximas ao recomendado por Kazmierczak (2010), cujo valor usual para tijolos e blocos cerâmicos é de 2,5°C/min.

Os corpos de prova foram processados em lotes de 10 unidades, nas temperaturas de 750, 850 e 950°C, selecionadas com base nas condições usualmente empregadas em olarias e aplicadas por autores como Pureza (2004), Silva (2006), Stathopoulos et al (2013) e Karayannis (2014).

### 3.5.1 Construção do Sistema de Coleta

Para a coleta de emissões atmosféricas, foi necessário a construção de um aparato experimental, ilustrado em detalhes pela Figura 19. Os tipos de aço empregados foram escolhidos em função de suas características de resistência à corrosão em altas temperaturas.

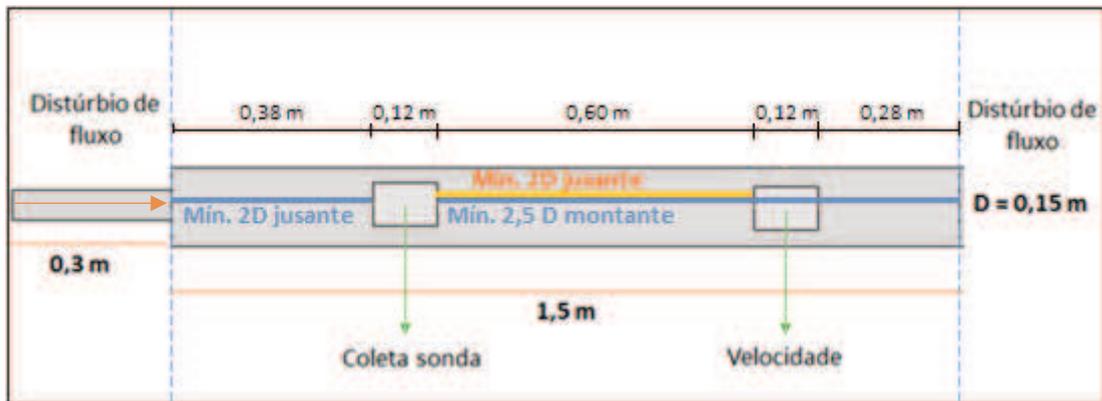
Figura 19 - Protótipo do sistema para coleta de emissões atmosféricas do forno elétrico



Elaborado pela autora, 2018.

Após o projeto inicial, procedeu-se os cortes retangulares no duto para possibilitar a inserção da sonda de coleta das emissões atmosféricas e do pitot para medição da velocidade do fluxo (orientado da esquerda para direita). O esquema é demonstrado pela Figura 20, dadas as condições especificadas no Method 1A. (EPA, 2017).

Figura 20 - Abertura das seções no duto para introdução da sonda e pitot



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A norma prevê que, em dutos de pequeno diâmetro, o conjunto de amostragem possa bloquear grande parte da seção transversal, o que causaria imprecisões na medição. Deste modo, a velocidade do gás é medida através de um tubo pitot padrão a jusante do local de amostragem da emissão atmosférica. O perfil de fluxo, temporariamente perturbado pela presença da sonda, é então reconstruído e estabilizado ao longo do espaço de duto entre as duas entradas.

O local de medição de partículas escolhido foi de no mínimo 2 diâmetros a jusante e 2,5 diâmetros a montante do distúrbio de fluxo. Já a medição da velocidade é dada em local a no mínimo 2 diâmetros a jusante do local de medição de partículas.

Na Figura 21, são ordenadas em sequência as imagens capturadas durante as etapas de construção e adaptação do sistema experimental.

Figura 21 - Adaptação do sistema de coleta de emissões atmosféricas ao forno elétrico



**Legenda:**

- 1A.** Forno elétrico    **1B.** Entrada para adaptação do duto de coleta    **1C.** Construção do duto  
**1D.** Adaptação e preenchimento com manta de vidro    **1E.** Sistema de coleta montado  
**1F.** Abertura das seções retangulares    **1G.** Instalação de grades de segurança

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

### 3.5.2 Coleta Isocinética

A emissões atmosféricas foram coletadas em duplicata para as formulações de 0, 10, 20 e 30%, nas condições de 750, 850 e 950°C, a partir do início do patamar de queima, cuja período definido foi de 4 horas. A coleta e análise dos metais foram realizadas com base nos procedimentos do Method 29 (EPA, 2017b), que trata da amostragem e determinação de metais em efluentes gasosos de dutos e chaminés de fontes estacionárias. Já a coleta e análise do HCl e cloro livre teve por referência a norma L 9.231 (CETESB, 1994), sobre determinação em fluxo gasoso em dutos e chaminés de fontes estacionárias. Dentre os instrumentos e equipamentos demandados estão o amostrador isocinético de poluentes atmosféricos, a sonda de amostragem de vidro ou teflon provida de pitot e termopar, o conjunto de borbulhadores (do tipo Greenburg Smith) e boquilhas.

O amostrador isocinético, específico para coleta isocinética de amostras de gases e efluentes em dutos e chaminés, é constituído por um painel de controle, um compartimento de caixa quente e fria, uma extensão flexível e uma sonda de coleta. A Figura 22 detalha o equipamento em questão, acoplado ao forno.

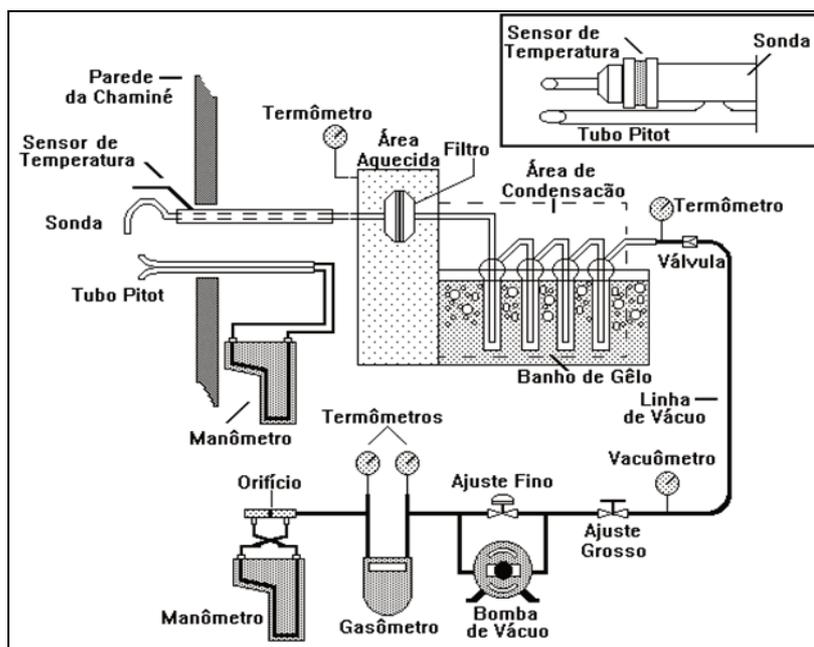
Figura 22 - Amostrador isocinético para coleta de emissões atmosféricas



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A Figura 23 apresenta, em desenho esquemático, o conjunto completo de amostragem.

Figura 23 - Desenho esquemático do amostrador isocinético e seus componentes



Fonte: ENERGÉTICA, 2013.

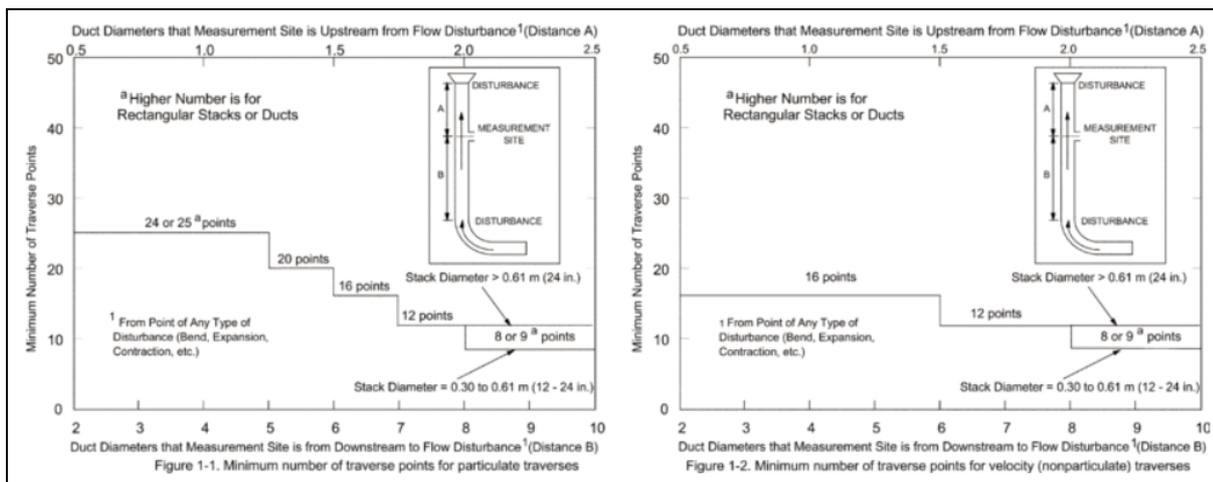
O princípio da técnica de amostragem consiste na introdução da sonda/pitot no duto de coleta e posterior ajuste de vazão através das válvulas e da bomba de vácuo do equipamento, de modo a se alcançar as condições adequadas para a coleta. A sonda suporta temperaturas externas de até 250°C. O efluente é então amostrado e recebido pela caixa quente aquecida até 120°C, e passa por um filtro de fibra de vidro de alta eficiência. Dessa forma é feita a retenção das partículas, cuja massa pode ser determinada gravimetricamente e relacionada ao volume de gás amostrado para se obter a concentração. Os gases são encaminhados para a caixa fria, que abriga o conjunto de borbulhadores, confeccionados em vidro borossilicato, também denominados frascos lavadores ou impingers. Nos dois primeiros frascos ocorre o resfriamento do efluente e nos demais a absorção dos elementos de interesse - o último borbulhador, por sua vez, contém sílica gel que remove a umidade presente. Um termopar do tipo K Chromel-Alumel é inserido no poço do adaptador do cordão umbilical para monitoramento da temperatura de saída dos gases. Posteriormente, o efluente é direcionado para a caixa de controle, que abriga além dos controles operacionais, medidores de pressão e temperatura, gasômetro e totalizador de tempo. Os gases atravessam a bomba de vácuo, o gasômetro e o orifício calibrado, sendo emitidos finalmente para o ambiente externo. (TECNAL, 2017).

### 3.5.3 Procedimentos Complementares

Antes de qualquer procedimento de coleta, são exigidos alguns procedimentos complementares, a começar pela certificação da calibração no gasômetro seco, na placa de orifício, nos medidores de volume para baixas vazões, no tubo de pitot e na boquilha, em concordância com os procedimentos orientados na E 16.030 (CETESB, 2009).

O local de amostragem (vide Figura 19) e o número de pontos na seção transversal foi definido de acordo com o Method 1A (EPA, 2017a), aplicável a dutos de diâmetro menor que 0,30 m. A Figura 24, do Method 1 (EPA, 2017c), traz as ilustrações da metodologia em questão.

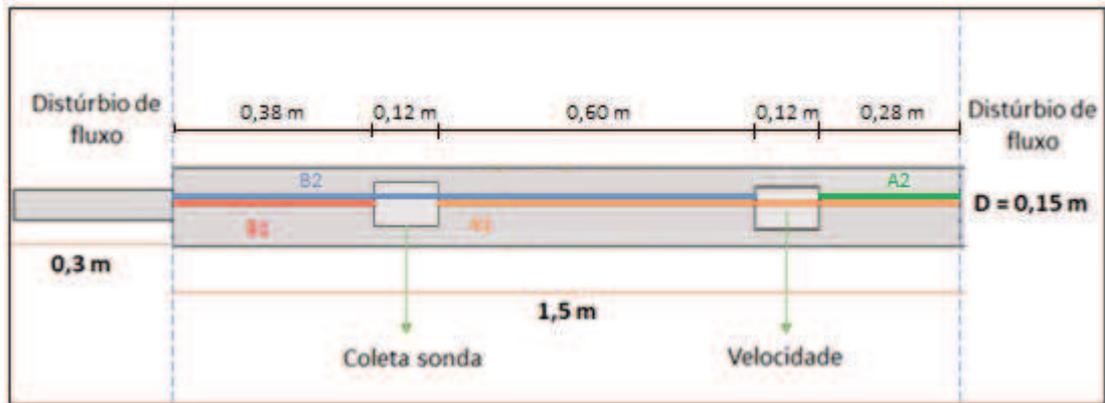
Figura 24 - Determinação dos pontos transversais para coleta de emissões atmosféricas e medição da velocidade



Fonte: Adaptado de EPA, 2017c.

Conforme a imagem à esquerda da Figura 24, para determinação dos pontos para coleta de partículas, as distâncias A1 (1,00 m = 6,7 D) e B1 (0,38 m = 2,5 D) correspondem a 8 e 24 pontos, respectivamente. Na imagem à direita da Figura 23, para determinação dos pontos de coleta da velocidade, as distâncias A2 (0,28 m = 1,9 D) e B2 (1,10 m = 7,3 D) correspondem a 12 pontos, ambas. As quatro distâncias são ilustradas através da Figura 25.

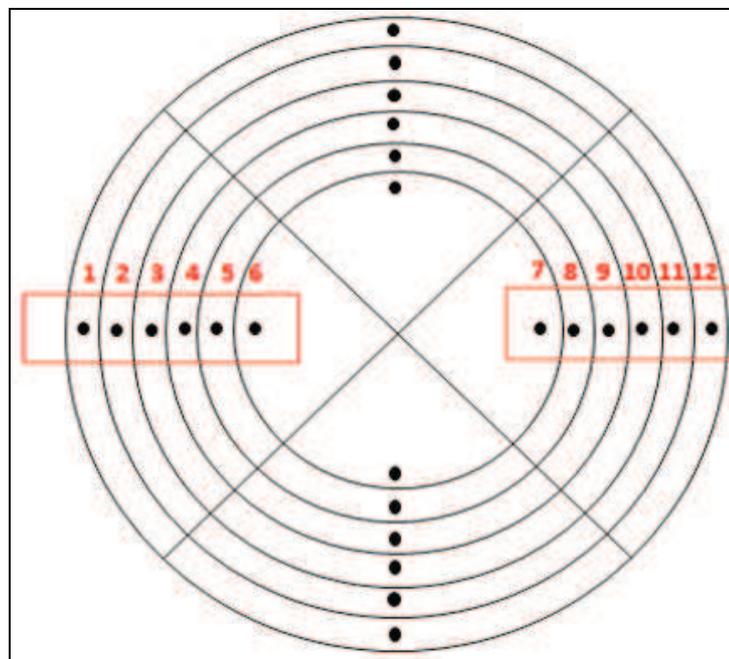
Figura 25 - Distâncias para determinação dos pontos transversais no duto de coleta



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Segundo orientações da norma, selecionou-se o maior dos dois números mínimos de pontos transversais, considerando-se em dutos circulares o número múltiplo de 4. Logo, o número de pontos escolhido foi 24, dispostos sobre dois diâmetros perpendiculares (metade em cada diâmetro), conforme mostra a Figura 26.

Figura 26 - Distribuição dos pontos transversais no duto de coleta



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Aplicando-se a tabela de disposição dos pontos de amostragem, tem-se os valores descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Disposição dos pontos de amostragem em dutos e chaminés circulares

Ponto	Distância da parede (%)	Distância da parede (cm)
1	2,1	0,3
2	6,7	<b>1,0</b>
3	11,8	1,8
4	17,7	<b>2,7</b>
5	25,0	<b>3,8</b>
6	35,6	<b>5,3</b>
7	64,4	9,7
8	75,0	11,3
9	82,3	12,3
10	88,2	13,2
11	93,3	14,0
12	97,9	14,7

Fonte: Adaptado de EPA, 2017c.

A L 9.221 (CETESB, 1990), norma brasileira equivalente ao Method 1, determina que para dutos com diâmetro inferior a 0,60 m, nenhum ponto deverá se posicionar a uma distância inferior a 1,5 cm da parede. Desta forma, eliminou-se os pontos 1, 2, 11 e 12 da Tabela 8. Na prática, ainda assim a boquilha escolhida e a proximidade dos pontos dificultaram o posicionamento adequado da sonda, portanto, ficaram definidos como pontos de coleta os 4 pontos destacados da Tabela 8 (6, 8, 9 e 11).

Outro procedimento indispensável na pré-amostragem é o teste de vazamento após montagem do trem de coleta e acoplamento ao equipamento isocinético. O teste é realizado ligando-se o sistema de aquecimento da sonda e do porta-filtro e aguardando a temperatura da câmara do porta-filtro e a saída atingir  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ . Na condição alcançada, com a válvula de ajuste fino aberta e ajuste grosso fechada, liga-se a bomba de vácuo e fecha-se a entrada da boquilha com o dedo. Abre-se parcialmente a válvula de ajuste grosso e com o ajuste fino regula-se o vacuômetro até se atingir uma depressão de 380 mmHg. O vazamento não deve exceder 0,006 L/min. Finaliza-se o teste eliminando a depressão do sistema com o alívio da pressão efetuada pelo dedo na entrada da boquilha até que ocorra a equalização das pressões. Fecha-se a válvula de ajuste grosso, desliga-se a bomba e abre-se completamente a válvula de ajuste fino. Havendo vazamento superior ao indicado, é necessária a revisão das conexões do sistema para garantir uma

vedação adequada. (CETESB, 1995). O uso de fita veda-rosca nos borbulhadores é uma das medidas indicadas para se evitar esse problema.

A seguir, são averiguadas a pressão estática e a temperatura na seção de amostragem, através do uso de um termopar e do tubo pitot. A velocidade média do gás nas condições do duto e a vazão volumétrica do gás seco na condição normal é calculada conforme a norma L 9.222 (CETESB, 1992a), cujas fórmulas são apresentadas no Quadro 18. Esses dados foram utilizados posteriormente na validação da amostragem e para se descobrir a taxa de emissão atmosférica dos elementos avaliados.

Quadro 18 - Fórmulas para cálculo da velocidade e vazão volumétrica média dos gases

Velocidade média	Vazão volumétrica média
$V = K_1 C_P (\sqrt{\Delta P})_m \sqrt{\frac{T}{P M M_u}}$	$Q_{nbs} = \frac{3600 (1 - Bag) V A T_n P}{T P_n}$
<p>Legenda</p> <p>V – velocidade média do gás, m/s</p> <p>K<sub>1</sub> – fator de conversão → <math>128 \text{ m/s} \left( \frac{\text{g/g mol}}{\text{K}} \right)^{0,5}</math></p> <p>C<sub>P</sub> – coeficiente do tubo pitot</p> <p>(<math>\sqrt{\Delta P}</math>)<sub>m</sub> – média das raízes quadradas de <math>\Delta P</math> = pressão de velocidade dos gases, Pa</p> <p>T – temperatura absoluta média do gás no duto, K</p> <p>P – pressão absoluta do gás, Pa → <math>P = P_{atm} + P_e</math></p> <p>M<sub>Mu</sub> – massa molecular do gás, base úmida, g/g mol → <math>M M_u = M M_s (1 - Bag) + 18 Bag</math></p> <p>M<sub>Ms</sub> – massa molecular do gás, base seca, g/g mol (L9.223)</p>	<p>Legenda</p> <p>Q<sub>nbs</sub> – vazão volumétrica média do gás seco, na condição normal, Nm<sup>3</sup>/h</p> <p>Bag – umidade dos gases, expressa nos termos de proporção em volume do vapor de água do fluxo gasoso (L9.224)</p> <p>V – velocidade média do gás, m/s</p> <p>A – área da seção transversal da chaminé ou duto, na seção de amostragem, m<sup>2</sup></p> <p>T<sub>n</sub> – temperatura absoluta da condição normal, 273 K</p> <p>P – pressão absoluta do gás, Pa → <math>P = P_{atm} + P_e</math> (pressão atmosférica + pressão estática do gás no duto)</p> <p>T – temperatura absoluta média do gás no duto, K</p> <p>P<sub>n</sub> – pressão absoluta da condição normal, 101325 Pa</p>

Fonte: Adaptado de CETESB, 1992a.

Para a velocidade média, indicada no Quadro 18, é necessário obter-se o valor da massa molecular do gás, conforme a norma L 9.223 (CETESB, 1992b), resumida pelas fórmulas do Quadro 19.

Quadro 19 - Fórmulas para cálculo da massa molecular base seca

**Massa molecular base seca**

$$MMs = 0,44(\%CO_2) + 0,32(\%O_2) + 0,28[(\%N_2) + (\%CO)]$$

Fonte: Adaptado de CETESB, 1992b.

Já para a vazão volumétrica indicada no Quadro 18, um requisito é a determinação da umidade dos efluentes, calculada pelo método de referência através da norma L 9.224. (CETESB, 1993). Neste caso, pesou-se os borbulhadores utilizados antes e após a amostragem, estabelecendo pela variação de massa o volume de vapor de água coletado. As fórmulas aplicadas na determinação da umidade dos gases estão descritas no Quadro 20.

Quadro 20 - Fórmulas para cálculo da umidade dos gases, determinação do volume de gás seco e volume do vapor de água coletada nos borbulhadores

<p><b>Umidade dos gases</b></p> $Bag = \frac{Vag\ c\ n}{Vag\ c\ n + Vg\ c\ n}$ <p><b>Legenda</b></p> <p>Bag – umidade expressa em termos de proporção em volume do vapor de água nos gases do duto</p> <p>Vag c n – volume de vapor de água coletado nos borbulhadores, na condição normal, em Nm<sup>3</sup></p> <p>Vg c n – volume gás seco medido no gasômetro, na condição normal, em Nm<sup>3</sup></p>	<p><b>Gás seco</b></p> $Vg\ c\ n = \frac{0,00269\ Y\ Vg\ Pg}{Tg}$ <p><b>Legenda</b></p> <p>Vg c n – volume gás seco medido no gasômetro, na condição normal, em Nm<sup>3</sup></p> <p>Y – fator de calibração do gasômetro, adimensional</p> <p>Vg – volume de gás seco medido no gasômetro, na condição normal de ensaio, Nm<sup>3</sup></p> <p>Pg – pressão absoluta no gasômetro (pode ser considerada igual a pressão barométrica), Pa</p> <p>Tg – média das temperaturas médias do gás na entrada e saída do gasômetro, K</p>
<p><b>Vapor de água</b></p> $Vag\ c\ n = 0,001244 (Mf - Mi)$ <p><b>Legenda</b></p> <p>Vag c n – volume de vapor de água coletado nos borbulhadores, na condição normal, em Nm<sup>3</sup></p> <p>Mf – massa final dos borbulhadores, g</p> <p>Mi – massa inicial dos borbulhadores, g</p>	

Fonte: Adaptado de CETESB, 1993.

O tempo de coleta mínimo deve ser de 60 minutos, ou seja, no caso do presente trabalho 15 minutos para cada ponto.

Uma boquilha foi acoplada na sonda, sendo selecionada segundo a norma L 9.225 (CETESB, 1995). O resultado encontrado, mediante as condições de amostragem constatadas, corresponde à boquilha de nº 14, calculada a partir da fórmula apresentada no Quadro 21.

Quadro 21 - Fórmula para cálculo de seleção do diâmetro da boquilha

<p><b>Seleção da boquilha</b></p> $D_b = \sqrt{\frac{164,867 Q_m P_g}{T_m C_p (1 - B_{ag})}} \sqrt{\frac{T M_{Mu}}{P \Delta P}}$ <p><b>Legenda</b></p> <p><math>D_b</math> – diâmetro da boquilha, mm</p> <p><math>Q_m</math> – vazão do fluxo gasoso no medidor, m<sup>3</sup>/min</p> <p><math>T_m</math> – temperatura do medidor, K</p> <p><math>\Delta P</math> – média das pressões de velocidade, Pa</p> <p><math>T</math> – temperatura absoluta média do gás no duto, K</p> <p><math>P_g</math> – pressão absoluta do gasômetro, Pa</p> <p><math>C_p</math> - coeficiente do pitot</p> <p><math>B_{ag}</math> – umidade dos gases, expressa em termos de proporção, em volume, do vapor dos gases no duto</p> <p><math>T</math> – temperatura absoluta média do gás no duto, K</p> <p><math>M_{Mu}</math> – massa molecular do gás, base úmida, g/g mol</p> <p><math>P</math> – pressão absoluta do gás no duto, Pa</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Adaptado de CETESB, 1995.

### 3.5.4 Coleta e Análise de Metais (Zn, Pb e Cd)

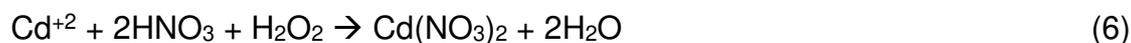
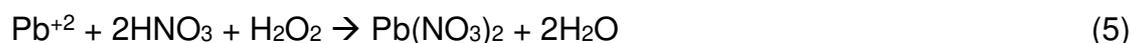
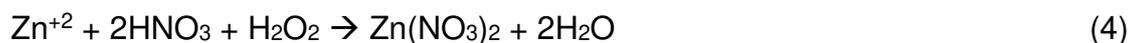
As condições para coleta de metais, de acordo com o Method 29 (EPA, 2017b), são:

- Tempo de coleta mínimo de 60 minutos;
- Tempo de coleta mínimo por ponto de 2 minutos;
- Temperatura do efluente de  $120 \pm 14^\circ\text{C}$ ;
- Temperatura de saída dos gases após o último borbulhador abaixo de  $20^\circ\text{C}$ ;
- Vazão de amostragem: 21 litros/minuto (volume total de  $1,25 \text{ m}^3$ ).

Para a execução da técnica, além das vidrarias e instrumentos empregados, foram necessários os seguintes materiais: HNO<sub>3</sub> 10%, solução absorvente de metais (5% HNO<sub>3</sub> + 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), acetona 50%, água deionizada e sílica gel.

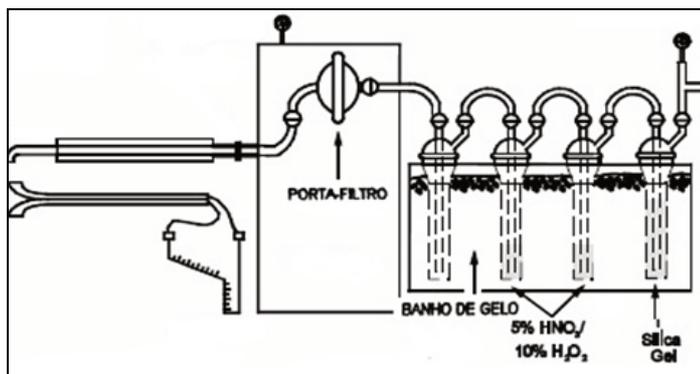
A preparação do material utilizado nesta etapa incluiu a lavagem das vidrarias com detergente neutro extran, ambientação em solução de HNO<sub>3</sub> 10% por 4 horas, enxágue com água e posteriormente com acetona e secagem natural.

O sistema de condensação do Method 29 (EPA, 2017b) consistiu de quatro borbulhadores conectados em série, com acessórios de vidro esmerilhado. O primeiro borbulhador estava vazio em função de reter a umidade da amostra. O segundo e o terceiro continham cada um 100 ml da solução absorvente. O ácido e o peróxido foram utilizados a fim de manter os íons metálicos em solução através da conversão em seus sais de nitrato, que são altamente solúveis, reduzindo dessa forma sua precipitação e evitando perdas. As equações 4, 5 e 6 demonstram as reações gerais finais.



O quarto e último borbulhador foi preenchido com 200 a 300g de sílica gel, que age como dessecante. O tempo de coleta foi de uma hora a partir do início da temperatura do patamar de queima, sendo realizado duplicatas a cada fornada. A substituição das soluções após a primeira coleta foi realizada em área limpa, minimizando a possibilidade de contaminação do ambiente. A baixa temperatura condicionada pelo banho de gelo proporcionou o aumento da solubilidade dos gases em solução. A Figura 27 representa o sistema descrito.

Figura 27 - Trem de amostragem para coleta de metais



Fonte: Adaptado de EPA, 2017b.

Os metais foram determinados através do filtro de coleta e das soluções de absorção e lavagem. As amostras coletadas e enviadas ao laboratório foram divididas da seguinte forma:

- Frasco 1: solução absorvente dos borbulhadores e lavagem dos borbulhadores e conexões com HNO<sub>3</sub> 0,1N;
- Frasco 2: solução de acetona 50% utilizada na lavagem da sonda e parte frontal do porta-filtro;
- Frasco 3: solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 N utilizado na lavagem da sonda e parte frontal do porta-filtro;
- Frasco 4: placa com filtro usado para retenção de partículas.

Semanalmente, ou ainda, a cada preparo de uma nova solução, separou-se os brancos da solução absorvente, acetona, HNO<sub>3</sub> e filtro para análise.

Para avaliação das emissões atmosféricas, as amostras do conjunto de amostragem foram digeridas e analisadas para por ICP-OES em laboratório terceirizado. O Quadro 22 traz as equações utilizadas no cálculo de concentração.

Quadro 22 - Fórmula para cálculo de concentração individual de metais no fluxo gasoso

$C = \frac{M_t}{V_{m \text{ (std)}}$ <p><b>Legenda</b>  C – concentração de metal no fluxo gasoso, mg/Nm<sup>3</sup>  M<sub>t</sub> – massa total do metal coletado, mg  V<sub>m (std)</sub> – volume de amostra de gás, base seca, Nm<sup>3</sup></p>	$M_t = (MFS - MFS_B) + (MB - MB_B)$ <p><b>Legenda</b>  MFS – massa total de metal (filtro + solução de lavagem), mg  MFS<sub>B</sub> – massa total de metal do branco (filtro + solução de lavagem), mg  MB – massa total de metal (borbulhadores)  MB<sub>B</sub> – massa total de metal do branco (borbulhadores)</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Adaptado de EPA, 2017b.

Os resultados das coletas foram expressos em base seca nas condições normais de temperatura e pressão na unidade mg/Nm<sup>3</sup>.

### 3.5.5 Coleta e Análise de Compostos Clorados Inorgânicos (cloro livre e HCl)

As condições para coleta de cloro livre e HCl, de acordo com a L 9.231 (CETESB, 1994), são:

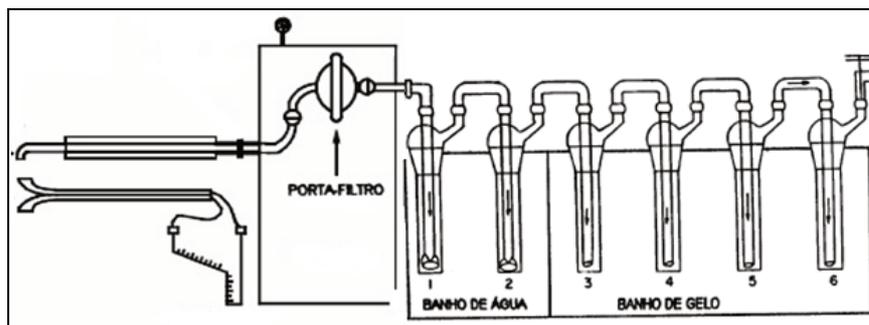
- a) Tempo de coleta mínimo de 60 minutos;
- b) Tempo de coleta mínimo por ponto de 2,5 minutos;
- c) Temperatura do efluente de 120 ± 10°C;
- d) Temperatura de saída dos gases após o último borbulhador abaixo de 20°C;
- e) Vazão de amostragem: 14 litros/minuto.

Para a execução da técnica, além das vidrarias e instrumentos empregados, foram necessários os seguintes materiais: solução absorvente de cloro (NaOH 0,1N), água deionizada e sílica gel.

A preparação do material utilizado nesta etapa incluiu a lavagem das vidrarias com detergente neutro extran e enxágue com água deionizada.

O sistema de condensação (Figura 28) possui 6 borbulhadores conectados em série.

Figura 28 - Trem de amostragem para coleta de compostos clorados inorgânicos



Fonte: Adaptado de CETESB, 1994.

O princípio da técnica consiste na coleta do HCl e parte do cloro livre nos dois primeiros borbulhadores, contendo cada um 100 ml de água destilada e deionizada (a temperatura ambiente), segundo equações 7 e 8.



O restante do cloro livre é absorvido em 100 ml de solução de NaOH 5% em peso no terceiro e quarto borbulhadores (em banho de gelo), conforme equação 9.



O quinto borbulhador fica vazio para retenção da umidade e o sexto contém de 200 a 300g de sílica gel (em gelo). Da mesma forma que o método para metais, o tempo de coleta foi de uma hora a partir do início da temperatura do patamar de queima, sendo realizado duplicatas a cada fornada. A substituição das soluções absorventes após a primeira coleta foi realizada em área limpa.

O cloro livre e o HCl foram determinados através das soluções de absorção e lavagem. As amostras coletadas e enviadas ao laboratório de análise foram divididas da seguinte forma:

- a) Frasco 1: água destilada e deionizada;
- b) Frasco 2: solução de NaOH 5% utilizada na lavagem da sonda, filtro e conexões;

Semanalmente, ou ainda, a cada preparo de uma nova solução, separou-se os brancos da água e da solução de NaOH 5% para análise.

Para avaliação das emissões atmosféricas, o HCl coletado foi determinado por alcalimetria, método de titulação de espécies químicas ácidas com uma solução padrão alcalina. O cloro livre, por sua vez, foi determinado através de iodometria, técnica de titulação do iodo gerado em uma reação. O Quadro 23 traz as equações utilizadas no cálculo de concentração.

Quadro 23 - Fórmula para cálculo de concentração de compostos clorados inorgânicos (cloro livre e HCl) no fluxo gasoso

<p><b>Cloro livre</b></p> $C = \frac{M_{Cl}}{V_{m (std)}}$	<p><b>Legenda</b></p> <p>C – concentração de cloro livre no fluxo gasoso, mg/Nm<sup>3</sup></p> <p>M<sub>Cl</sub> – massa total do cloro livre coletado, mg</p> <p>V<sub>m (std)</sub> – volume de amostra de gás, base seca, Nm<sup>3</sup></p>
<p><b>Ácido clorídrico</b></p> $C = \frac{M_{HCl}}{V_{m (std)}}$	<p><b>Legenda</b></p> <p>C – concentração de ácido clorídrico no fluxo gasoso, mg/Nm<sup>3</sup></p> <p>M<sub>HCl</sub> – massa total do ácido clorídrico coletado, mg</p> <p>V<sub>m (std)</sub> – volume de amostra de gás, base seca, Nm<sup>3</sup></p>
$M_{HCl/Cl} = (MSB - MSB_B)$ <p><b>Legenda</b></p> <p>MSB – massa total de cloro (solução de lavagem e borbulhadores), mg</p> <p>MSB<sub>B</sub> – massa total de cloro do branco, mg</p>	

Fonte: Adaptado de CETESB, 1994.

Os resultados das coletas foram expressos em base seca nas condições normais de temperatura e pressão na unidade mg/Nm<sup>3</sup>. Tanto para os metais quanto para os compostos clorados inorgânicos avaliados, a concentração média foi calculada pela relação entre a quantidade do analito determinada na análise química, em mg, e o volume de gás coletado, em Nm<sup>3</sup>, informado no gasômetro do equipamento. A correção para 7% de O<sub>2</sub> foi realizada através do cálculo previsto no CONSEMA n° 009 (RIO GRANDE DO SUL, 2000b), considerando 20% de O<sub>2</sub> nas coletas. Essa correção padroniza os valores de emissão permitindo sua comparação, dispensando a necessidade de diluição dos produtos de combustão após a saída do forno para produzir valores mais baixos de concentração dos poluentes de interesse. (JÚNIOR e LACAVA, 2003). Por fim, a taxa de emissão em kg/h foi obtida pela multiplicação entre a concentração média, em kg/Nm<sup>3</sup>, e a vazão, em Nm<sup>3</sup>/h, também utilizada na comparação com normas aplicáveis.

### 3.5.6 Validação da Amostragem

Dentre os procedimentos de validação da amostragem, é realizado o teste de vazamento pós-coleta, já mencionado anteriormente, não excedendo o valor de 0,006 L/min. Também se utiliza o cálculo do percentual isocinético, cujos valores devem se enquadrar na faixa de 90 a 110%, calculados de acordo com a norma L 9.225 (CETESB, 1995). A fórmula utilizada é apresentada no Quadro 24.

Quadro 24 - Fórmula para cálculo do percentual isocinético

<p><b>Isocinética</b></p> $I = \frac{1,667 (V_{g\ c\ n} + V_{a\ g\ c\ n})}{V\ e\ A_b}$ <p><b>Legenda</b></p> <p>I – isocinética, %</p> <p><math>V_{g\ c\ n}</math> - volume de vapor de água coletado nos borbulhadores, na condição normal, em m<sup>3</sup></p> <p><math>V_{a\ g\ c\ n}</math> - volume gás seco medido no gasômetro, na condição normal, em m<sup>3</sup></p> <p>V – velocidade média do gás no duto, m/s</p> <p>e – tempo total de coleta, min</p> <p><math>A_b</math> – área da boquilha, m<sup>2</sup></p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Adaptado de CETESB, 1995.

As condições isocinéticas para a amostragem em campo são obtidas pela equação descrita no Quadro 25, que fornece o delta H calculado a partir da constante de proporcionalidade e a pressão de velocidade dos gases no duto no ponto de coleta.

Quadro 25 - Fórmula para cálculo de obtenção das condições isocinéticas

<p>Constante de proporcionalidade <math>\Delta H = K \cdot \Delta P</math></p> $K = 8,035 \times 10^5 \frac{\Delta H @ \text{Cp}^2 \text{Db}^4 \text{MM}_s \text{Tg}}{\text{MM}_u \text{T} \text{Pg}} \frac{P}{(1 - \text{Bag})^2}$ <p>Legenda</p> <p>K – constante de proporcionalidade</p> <p><math>\Delta H</math> – pressão no orifício necessária para se ter a condição isocinética, Pa</p> <p><math>\Delta P</math> – pressão de velocidade dos gases no duto no ponto de coleta</p> <p><math>\Delta H @</math> – média aritmética das pressões no orifício, obtidas na calibração, mmH<sub>2</sub>O</p> <p>Cp – coeficiente do pitot</p> <p>Db – diâmetro da boquilha, mm</p> <p>MM<sub>s</sub> - massa molecular do gás, base seca, g/g mol</p> <p>MM<sub>u</sub> – massa molecular do gás, base úmida, g/g mol</p> <p>Tg – média das temperaturas do gás na entrada e saída do gasômetro, K</p> <p>T – temperatura absoluta média do gás no duto, K</p> <p>P – pressão absoluta do gás no duto, mmHg</p> <p>Pg - pressão absoluta do gasômetro, mmHg</p> <p>Bag – unidade dos gases, expressa em termos de proporção em volume, do vapor dos gases no duto</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Adaptado de CETESB, 1995.

O delta H deve ser mantido durante toda a coleta, regulando seu valor no equipamento.

### 3.6 ENSAIOS TÉCNICOS E AMBIENTAIS NOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova sinterizados foram submetidos à avaliação técnica e ambiental a partir dos ensaios descritos no Quadro 26.

Quadro 26 - Ensaios de avaliação técnica e ambiental dos corpos cerâmicos sinterizados

Ensaio	Aplicação
Retração linear	Análise física e térmica para avaliação da redução de volume x temperatura.
Absorção de água	Determinação do nível de porosidade.
Resistência à flexão	Análise de resistência mecânica.
Lixiviação/solubilização	Análise química ambiental para classificação do produto.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O parâmetro de retração linear foi definido através da medição dos corpos de prova após sua extrusão e, posteriormente, sua sinterização. A diferença encontrada foi calculada conforme a ASTM C – 210/95 (ASTM, 2014) e expressa em % pela fórmula do Quadro 27.

Quadro 27 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de retração linear nos corpos de prova sinterizados

<p><b>Retração linear</b></p> $RL = \left( \frac{Le - Ls}{Le} \right) 100$ <p><b>Legenda</b></p> <p>RL – retração linear de sinterização, %</p> <p>Le – comprimento após extrusão, mm</p> <p>Ls – comprimento após sinterização, mm</p>	
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Nos corpos de prova a 0, 10 e 20% de PAE, realizou-se a marcação de uma faixa de 60 mm com o paquímetro, medindo-se a diminuição de comprimento através deste espaço. Para a formulação com 30% de PAE, devido às irregularidades formadas na superfície das amostras, esta foi excluída da avaliação de retração linear.

O método de ensaio de absorção de água foi orientado pela NBR 15270:2 (ABNT, 2017b). O ensaio foi executado pesando-se os corpos de prova sinterizados após secagem em estufa por 24 horas e, após, em sua condição saturada após imersos em água a temperatura ambiente pelo mesmo período. A fórmula aplicada está demonstrada no Quadro 28.

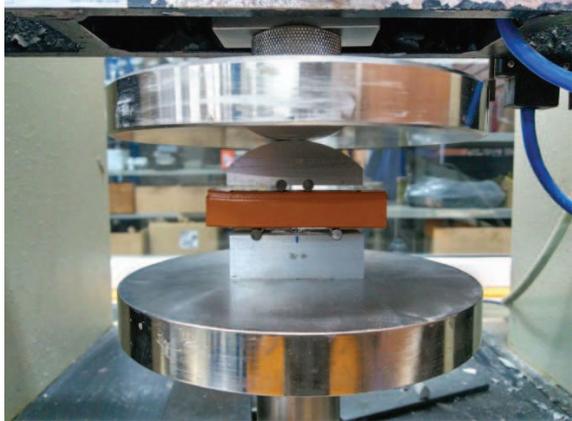
Quadro 28 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de absorção de água nos corpos cerâmicos sinterizados

<p><b>Absorção de água</b></p> $AA = \left( \frac{Pu - Ps}{Ps} \right) 100$ <p><b>Legenda</b></p> <p>AA – absorção de água, %</p> <p>Pu – peso úmido, g</p> <p>Ps – peso seco, g</p>	
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A resistência mecânica foi avaliada por flexão em 4 pontos, na condição saturada das amostras. Para isso, os corpos de prova foram mantidos 24 horas submersos em água a temperatura ambiente. O cálculo de obtenção da resistência é dado pela equação demonstrada no Quadro 29, adaptada da norma ASTM C – 1161. (ASTM, 2018).

Quadro 29 - Fórmula para cálculo e registro de ensaio de resistência mecânica a flexão nos corpos de prova sinterizados

<p><b>Resistência mecânica</b></p> $TR = \frac{3 P (L - l)}{4 b d^2}$ <p><b>Legenda</b></p> <p>TR – tensão máxima de ruptura, MPa</p> <p>P – carga máxima aplicada, N</p> <p>L – distância entre os apoios inferiores, mm</p> <p>l – distância entre os apoios superiores, mm</p> <p>b – base do corpo de prova, mm</p> <p>d – altura do corpo de prova, mm</p>	
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados dos testes de retração linear, absorção de água e resistência a flexão foram submetidos ao teste de Anova e comparados pelo teste *post hoc* de

Duncan, admitindo-se uma significância de 0,05. As referidas análises estatísticas foram realizadas no programa SPSS for Windows (versão 24.0).

A avaliação ambiental quanto à lixiviação e solubilização de elementos foi conduzida com os corpos de prova com 0 e 20% de PAE processados a 750°C, seguindo os procedimentos previstos pelas normas NBR 10005 (ABNT, 2004b) e NBR 10006 (ABNT, 2004d). A amostra de material cerâmico com 20% de PAE foi escolhida em função do teor máximo de adição no qual foi possível moldar os corpos de prova sem deformações em sua superfície (a 30% a moldagem provocou irregularidades, impossibilitando o uso industrial). A temperatura de 750°C foi selecionada por ser a menor entre as testadas. Logo, esta seria a condição na qual as forças de compactação exercidas sobre as partículas da massa cerâmica são menores, reduzindo também o efeito de imobilização de elementos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se e discutem-se os resultados encontrados nos ensaios descritos pela etapa metodológica desta pesquisa.

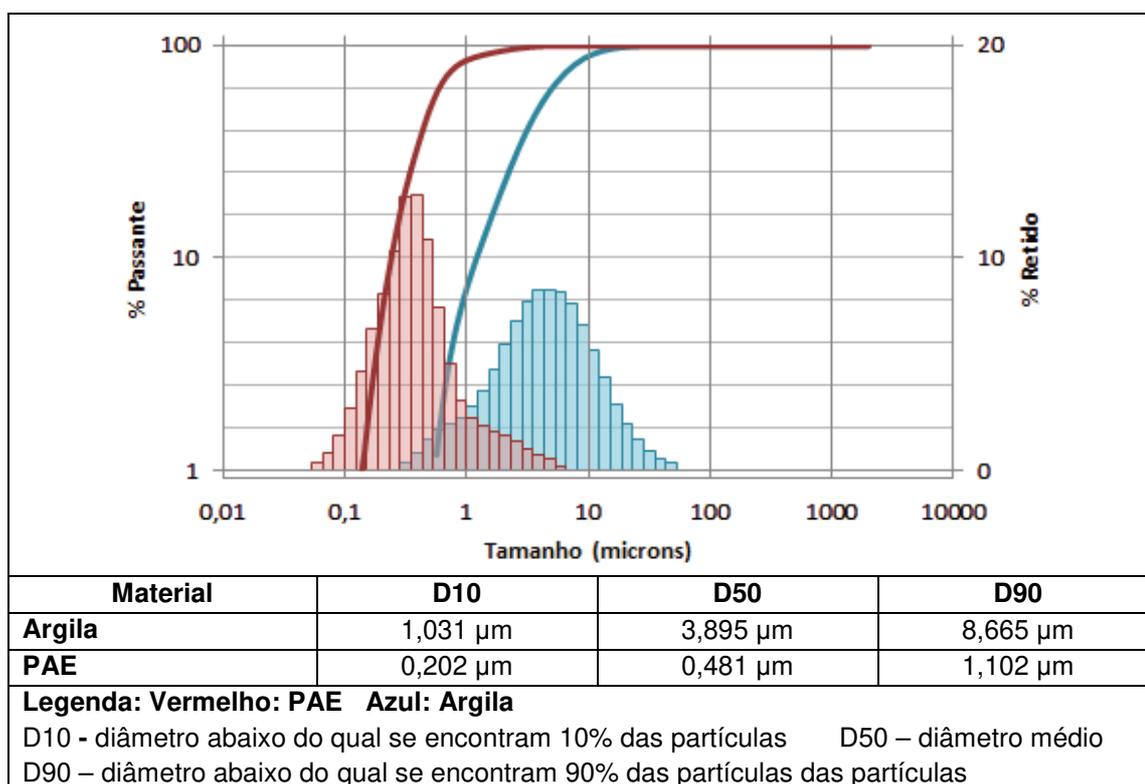
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização das matérias-primas é abordada mediante as análises da argila e do PAE usados na composição das massas cerâmicas estudadas.

#### 4.1.1 Granulometria a Laser

O ensaio de granulometria a laser foi realizado em duplicata com a argila e o PAE e o gráfico das médias obtidas é exibido na Figura 29. As tabelas com a distribuição granulométrica podem ser consultadas no Apêndice A.

Figura 29 - Distribuição granulométrica da argila e do PAE



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Segundo o gráfico ilustrado na Figura 29, observa-se que o PAE e a argila possuem frações de partículas com tamanhos coincidentes (local onde os gráficos se sobrepõem), que correspondem às partículas entre 0,409  $\mu\text{m}$  e 5,5  $\mu\text{m}$ . A argila apresenta partículas com tamanho entre 0,409  $\mu\text{m}$  a 31,11  $\mu\text{m}$ . O PAE, por sua vez, apresenta variação de diâmetro de 0,102  $\mu\text{m}$  a 5,5  $\mu\text{m}$ . Ao comparar ambos os materiais, percebe-se que o PAE possui uma fração de partículas inferior a 0,409  $\mu\text{m}$ , ou seja, tamanhos menores não encontrados nas partículas de argila. Da mesma forma, a argila possui uma fração de partículas superior a 5,5  $\mu\text{m}$ , tamanhos superiores não atingidos pelas partículas do PAE. Além disso, é possível verificar para o PAE que 90% de suas partículas têm diâmetro entre 0,202 e 1,102  $\mu\text{m}$ . Em comparação com a argila, 10% de suas partículas possui diâmetro abaixo de 1,031  $\mu\text{m}$ , enquanto que 90% concentra-se abaixo de 8,665  $\mu\text{m}$ . Essas informações comprovam que o PAE é constituído por partículas menores que o caracterizam como um material de “granulometria mais fina”, apontado também por autores como Florêncio et al (2003), Pureza (2004), Silva (2006), Vieira et al (2013), Stathopoulos et al (2013).

Para estabelecer um comparativo bibliográfico, a Tabela 9 traz um compilado de resultados de autores que também avaliaram a granulometria do PAE.

Tabela 9 - Comparativo bibliográfico de distribuição granulométrica de PAE

Estudos	PAE (diâmetro em $\mu\text{m}$ )			
	Ano	D10	D90	50
<b>Dissertação</b>	2018	0,20	1,10	0,48
Brehm et al	2001	-	3,60	0,83
Pureza	2004	0,14	11,03	3,50
Silva	2006	0,20	8,63	3,32
Telles	2010	0,67	8,21	-
Sobrinho	2012	0,67	17,07	2,28
Metz	2016	0,22	1,76	0,69

**Legenda:**  
D10 - diâmetro abaixo do qual estão 10% das partículas  
D90 - diâmetro abaixo do qual estão 90% das partículas  
D50 - diâmetro médio das partículas

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Pelos valores de distribuição granulométrica apresentados na Tabela 9, verifica-se no PAE analisado neste estudo a predominância de partículas pequenas, sendo 90% delas com diâmetro inferior a 1,10  $\mu\text{m}$ . Em outros estudos com PAE, a

faixa de variação de tamanho é mais ampla, com a distribuição de 90% da amostra em diâmetros de até 17,07  $\mu\text{m}$ , no caso de Sobrinho (2012). Ao avaliar os resultados de Brehm et al (2001) e Metz (2016), cujo PAE foi originado na mesma empresa que o PAE desta dissertação (amostras coletadas em um intervalo de 15 anos), percebe-se que tanto o D90 (3,60  $\mu\text{m}$  e 1,76  $\mu\text{m}$ , respectivamente) quanto o D50 (0,83  $\mu\text{m}$  e 0,69  $\mu\text{m}$ , respectivamente) foram decrescendo cronologicamente, o que indica uma diminuição do tamanho de partícula ao longo do tempo. A diminuição do tamanho de partículas foi associada por Cahill e Newland (1982) ao aumento da concentração dos metais As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Zn e Se nas cinzas volantes. Considerando a composição do PAE de Brehm et al (2001) e de Metz (2016), observa-se a presença de Cd, Pb e Zn dentre os elementos mencionados, sendo que destes apenas Zn apresentou aumento da concentração neste período de 2001 a 2015. Este resultado corrobora com o aumento do uso de sucata galvanizada pela indústria siderúrgica, que contém alto teor de Zn devido à sua aplicação no aço para a prevenção à corrosão. Logo, tem-se a partir de sua volatilização e captação pelo sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco maiores teores de Zn na composição do PAE. (BUIRAGO et al, 2016). A partir da análise química do PAE da presente dissertação pode-se avaliar se o teor de Zn também justifica a diminuição do tamanho de partícula observado de 2016 a 2018.

Partindo-se das informações obtidas na análise granulométrica, pode-se afirmar que o efeito de empacotamento das partículas de argila é afetado pela sua irregularidade e ampla faixa de tamanhos, o que acarreta na formação de inúmeros espaços entre os grãos. Já as partículas de PAE, predominantemente esféricas e menores, permitem o preenchimento dos vazios formados, contribuindo para uma melhor compactação da massa cerâmica. Logo, a adição de PAE para a fabricação de materiais cerâmicos tende a aumentar a densidade do material sinterizado e, conseqüentemente, sua resistência mecânica. Esse efeito é confirmado por autores como Machado et al (2005), Silva (2006), Sikalidis e Mitrakas (2006) e Karayannis (2014).

#### 4.1.2 Massa Específica

A massa específica apresentada para o PAE foi de 4,2429 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que para a argila o valor foi de 2,6116 g/cm<sup>3</sup>. Verifica-se assim que o PAE possui massa específica superior à argila, neste caso, aproximadamente 1,6 vezes mais denso. Os resultados de ambos estão de acordo com as demais referências bibliográficas nesta área. Cardoso (2009) e Colatto (2010) determinaram para argila valores na faixa de 2,63 a 2,75 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que Brehm et al (2001), Souza et al (2010) e Metz (2016) observaram para PAE valores entre 4,08 a 4,44 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

No Quadro 30, mostra-se o resultado da análise química qualitativa da argila e do PAE.

Quadro 30 - Análise química qualitativa da argila e do PAE por FRX (% em massa)

	Elementos majoritários > 50%	Menor quantidade: 50 - 5%	Elementos traços < 5%
Argila	Si	Al, Fe, K	Ti, Ca, Mn, Zr, Sr, Ta, Rb, Zn, Y
PAE	-	Zn, Fe	Cl, Mn, Ca, Pb, Si, K, S, Cr, Cu, Sn, Br, Ni

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme a FRX apontada no Quadro 30, a argila possui Si como elemento majoritário, ou seja, acima de 50% na composição química. Os elementos Al, Fe e K aparecem em seguida, entre 5 e 50%. Quanto aos elementos eleitos neste trabalho como indicadores de emissão atmosférica (Zn, Pb, Cd, Cl), apenas Zn foi detectado na análise de FRX da argila, em teores inferiores a 5%. Além de Zn, dentre os elementos traços estão Ti, Ca, Mn, Zr, Sr, Ta, Rb e Y.

Verificando-se novamente o Quadro 30 para o PAE, verifica-se que este possui Zn e Fe como elementos predominantes, em quantidades entre 5 e 50% na composição química. Ambos também se encontram na argila, no entanto, o resultado encontrado para o Zn é superior no caso do PAE. Com relação aos demais elementos indicadores de emissão atmosférica, o resultado da análise de FRX não

apresentou Cd na composição química, mas apontou Pb e Cl em até 5%. Os elementos traços incluem ainda Mn, Ca, Si, K, S, Cr, Cu, Sn, Br e Ni, sendo que Ca e K são considerados fundentes para a argila segundo os autores Lengler, Vicenzi e Bergmann (2009), uma vez que integram a classe de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Os resultados da análise química podem ser comparados com a FRX de outros autores, de acordo com o Quadro 31.

Quadro 31 - Comparativo de FRX de diferentes PAE's avaliados entre 2003 e 2013

	Dissertação	Montedo et al, 2003	Pureza, 2004	Silva, 2006	Machado et al, 2006a	Souza et al, 2010	Telles, 2010	Grillo et al, 2013	Ramos, 2013
Fe									
Zn									
Ca									
Si									
Mn									
Mg									
Cl									
K									
Pb									
P									
Cu									
Cr									
Ti									
Br									
Sn									
Cd									
S									
Al									
Co									
C									
Mo									
Ni									
Na									
Ba									
Sr									
Zr									
V									
Ag									
<b>Legenda</b>	Elementos majoritários		Menor quantidade		Elementos traços				
<b>Observação:</b> Para efeito de comparação, as quantidades informadas pelos autores foram transformadas para as faixas de composição química dos resultados analíticos deste trabalho									

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Pelo Quadro 31, percebe-se que os elementos encontrados na análise do PAE do presente trabalho bem como suas quantidades são semelhantes aos resultados de outros pesquisadores.

Os elementos Fe e Zn também foram identificados na faixa de 50 a 5% com exceção de Telles (2010), para o qual Fe ficou em teor acima de 50%.

Dentre os indicadores de emissões atmosféricas, tanto Cl quanto Pb e Cd foram encontrados pela maioria dos autores em até 5% na composição química do PAE. O elemento Cl está em geral presente nas tintas, borrachas e polímeros presentes na sucata, como afirmam Buzin, Heck e Vilela (2016). Os elementos Pb e Cd estão entre os elementos cuja variação é associada por Brehm (2004) às diversas qualidades de aço e tipos de sucatas utilizadas como matéria-prima pela indústria siderúrgica.

Os elementos Si, Ca e Mn destacam-se por serem comuns entre argila e PAE no presente trabalho e foram frequentemente encontrados pelos autores descritos no Quadro 35. Por outro lado, elementos como Ag, V, Zr, Sr, Ba, Mo, C e Co quase não foram detectados em mais de um estudo. Sua presença foi apontada pelos autores Montedo et al (2003), Silva (2006), Machado et al (2006a), Souza et al (2010), Telles (2010). Fatores como o já mencionado uso da sucata, escorificantes e refratários e ainda injeção de finos de coque contribuem para esta diversidade de elementos apontada no PAE. (SILVA, OGASAWARA e ANDRADE, 2002; VIGANO ET AL, 2004; BREHM, 2004; SILVA et al, 2008).

Dentre os metais alcalinos e alcalinos terrosos, apontados por Lengler, Vicenzi e Bergmann (2009) como fundentes, foram identificados apenas Ca, Mg, K, Na, Ba e Sr.

A partir dos resultados encontrados e com base nos indicadores de emissão atmosférica, cuja possibilidade de volatilização foi estudada por autores como Youcai, Lijie e Guojian (2002), foram escolhidos os elementos para quantificação via análise química por ICP-OES.

#### 4.1.4 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Os resultados da análise química quantitativa do PAE pela técnica de ICP-OES são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise química quantitativa via ICP-OES do PAE

Elementos	PAE (%)
Fe	33,04
Zn	23,72
Cl	3,60
Ca	1,98
Pb	0,75
Cr	0,34
Cd	0,02

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Comparando-se os valores encontrados por ICP-OES com os da técnica de FRX, confirmam-se Fe e Zn como elementos principais na composição do PAE. Na FRX, ambos se apresentaram em teores entre 5 e 50%, o que foi confirmado pelos resultados da Tabela 10, uma vez que Fe foi detectado a 33,04% e Zn a 23,72%.

O elemento Ca também foi apontado tanto na FRX quanto no ICP-OES em teores compatíveis, uma vez que na análise qualitativa, via FRX, foi detectado em uma faixa de até 5% e na análise quantitativa, via ICP-OES, o resultado encontrado foi de 1,98%. Sua avaliação é importante na medida em que, como metal alcalino terroso, contribui para o efeito fundente associado ao PAE em massas cerâmicas. (LEGLER, VICENZI e BERGMANN, 2009).

O elemento Cr, que está entre os elementos responsáveis por atribuir periculosidade ao PAE, foi detectado em níveis baixos, a 0,34% na composição. Sua presença também foi confirmada através da FRX, com um teor de até 5%.

Em relação aos elementos Cl e Pb, estes foram observados em ambas as técnicas, sendo apontados na FRX abaixo de 5% e no ICP-OES nas quantidades de 3,60% e 0,75%, respectivamente. O elemento Cd foi o único elemento não verificado na FRX em função de sua quantidade mínima, constatado via ICP-OES de 0,02%.

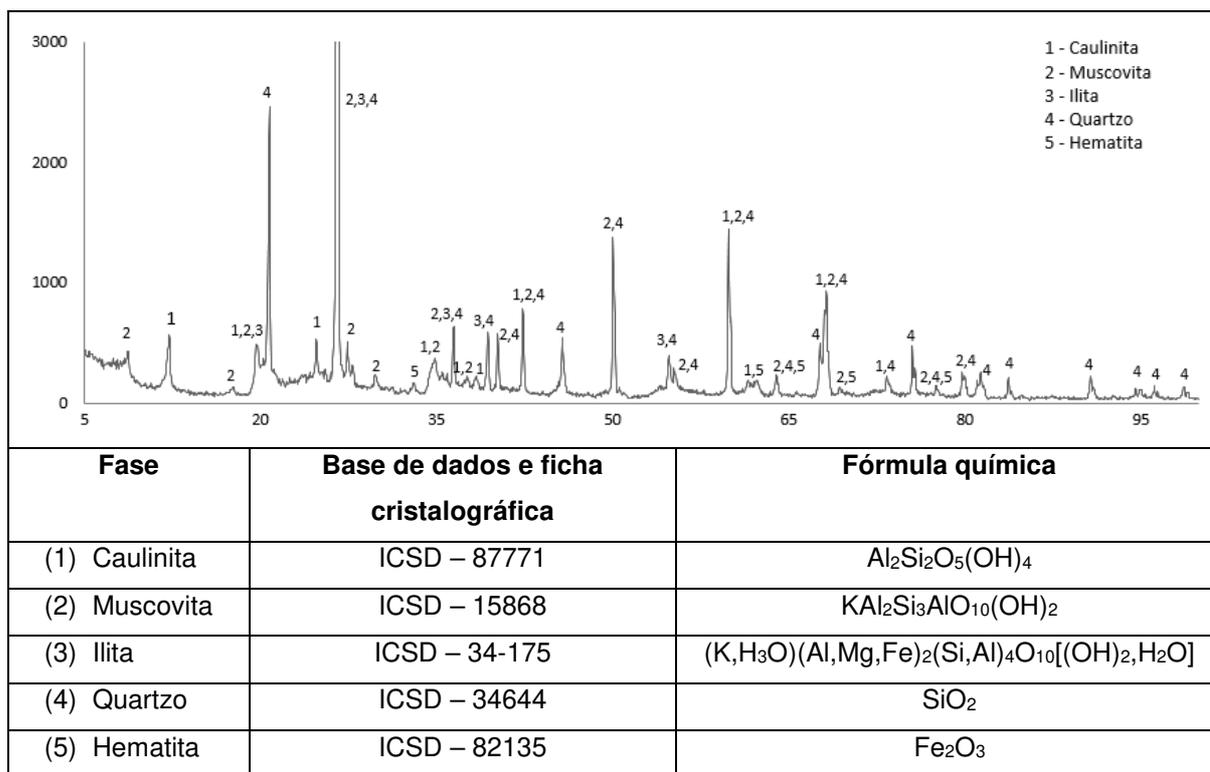
Considerando os teores verificados dos elementos indicados para monitoramento de emissões atmosféricas, esperam-se quantidades baixas ou não detectáveis de Pb, Cd e Cl nas amostras coletadas, verificando-se, no entanto, maior possibilidade de detecção de Zn durante a sinterização de massas cerâmicas com PAE.

Em uma avaliação geral, o resultado de ICP-OES do presente PAE apresenta-se semelhante ao de Metz (2016), que determinou 31,30% de Fe e 24,06% de Zn no PAE. Portanto, é possível perceber que a diminuição no tamanho das partículas observada nos resultados deste trabalho, não é devida exclusivamente ao aumento de teor de Zn na composição química do PAE, como observado por Buitrago et al (2016). Em relação aos outros elementos, as quantidades também se aproximam, sendo identificados pelo autor valores inferiores aos da presente dissertação para Cr (0,29%), Cd (0,01%), Ca (1,89%) e Cl (2,60%), e apenas Pb detectado em teor superior (0,98%). Uma vez que ambos os estudos trabalharam com PAE de mesma fonte geradora, sendo uma diferença de aproximadamente 2 anos entre os estudos, pode-se excluir o processo como variável e atribuir as diferenças encontradas, principalmente, ao tipo de aço produzido no período de coleta do PAE, o que está diretamente associado à qualidade das matérias-primas empregadas. (BREHM, 2004).

#### **4.1.5 Difração de Raios X (DRX)**

A análise de DRX das amostras de argila e PAE encontram-se registradas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Figura 30 - Difratoograma da argila e fases cristalinas encontradas na análise de DRX



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme a Figura 30, as fases cristalinas encontradas na argila analisada são caulinita, muscovita, ilita, quartzo e hematita.

Observa-se pelo resultado que o elemento Si está presente em 4 das 5 fases apontadas, o que confere com a FRX na qual é indicado como elemento majoritário na argila (acima de 50%). Segundo Rosa (2001) e Kazmierczak (2010), o Si está presente nos silicatos, que formam os argilominerais em composição com outros elementos como Al, Fe e K. De fato, isso pôde ser constatado ao se observar a combinação de tais elementos nas fases cristalinas caulinita, muscovita e ilita.

A sobreposição de picos se faz presente, especialmente para a ilita, que não aparece de forma isolada em nenhum pico, o que coloca em dúvida sua existência na amostra de argila. No entanto, sabe-se que a ilita aparece normalmente em mistura íntima com outros argilominerais. Seu ponto de amolecimento é entre 1050 e 1150°C devido ao alto teor de K. O Fe presente em sua estrutura é liberado como hematita a 900°C e contribui para a coloração avermelhada. (PUREZA, 2004).

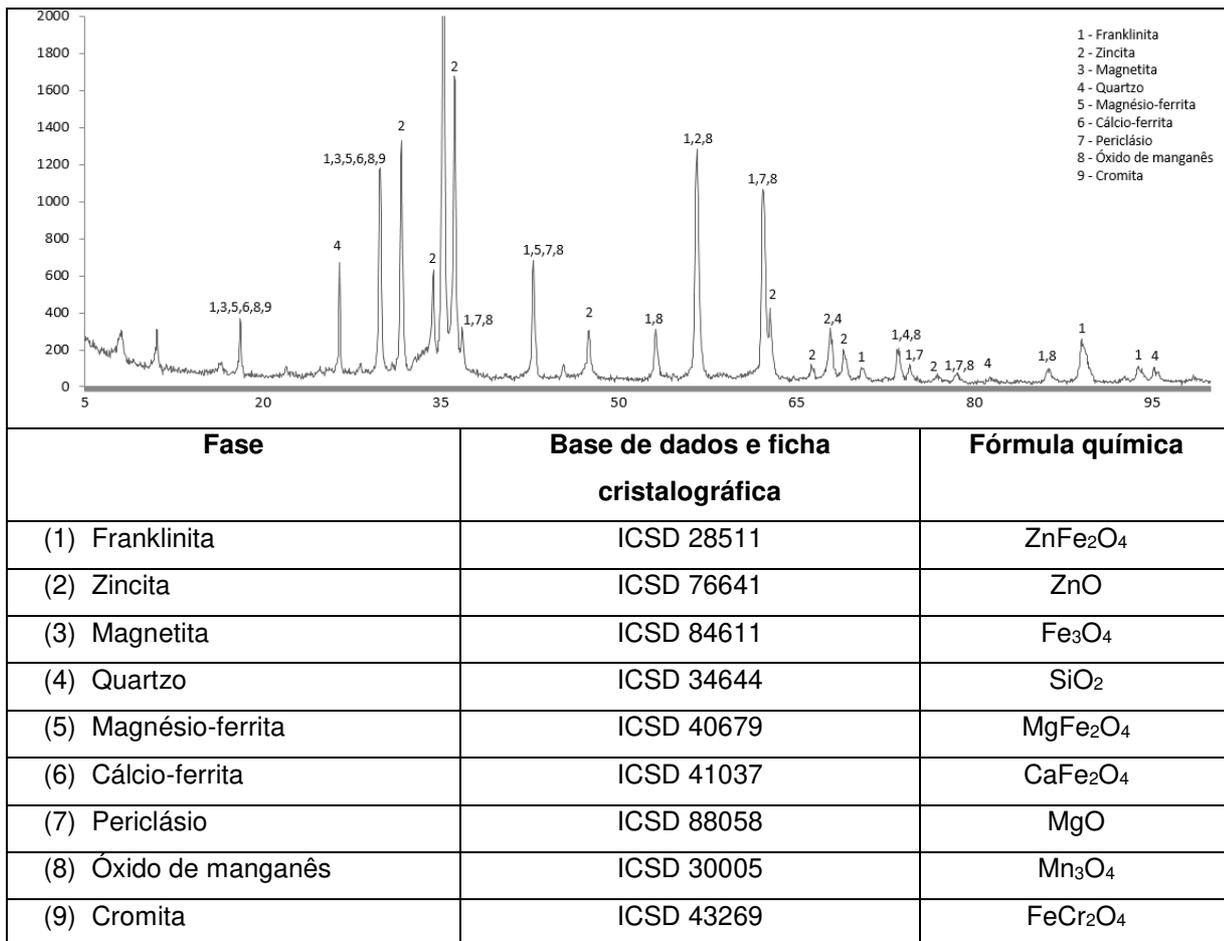
Quanto aos demais argilominerais, caulinita e muscovita, sua composição leva os elementos Al, Si e K, confirmados pela análise via FRX. Segundo Lucas et al (2007) e Soares (2008), a caulinita tem comportamento refratário e menor

quantidade de óxidos fundentes, promovendo a formação da fase líquida na sinterização de modo mais lento e em menor quantidade, enquanto a muscovita se comporta como fundente devido ao K, que atua na formação da fase líquida a temperaturas superiores a 1100°C.

Outras fases encontradas na DRX foram quartzo e hematita, as formas óxidas de silício e ferro, respectivamente. O quartzo favorece a estabilidade do material quanto a alterações volumétricas, enquanto que a hematita influencia na coloração do material. (MOTTA et al, 2002, JUNIOR et al, 2005, PUREZA, 2004).

Na Figura 31, apresenta-se o difratograma e as fases para o PAE do presente trabalho.

Figura 31 - Difratograma do PAE e fases cristalinas encontradas na análise de DRX



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A análise de DRX do PAE, apontada pela Figura 31, identificou 9 fases diferentes.

O elemento Fe, que constitui um dos elementos principais do PAE, quantificado por ICP-OES em 33,04%, está presente na forma de franklinita, magnetita, magnésio-ferrita, cálcio-ferrita e ainda cromita. O elemento Zn, que também está dentre os elementos majoritários, sendo determinado por ICP-OES em 23,72%, foi encontrado na forma de franklinita e zincita.

O elemento Ca, quantificado em 1,98% via ICP-OES, está associado à cálcio-ferrita.

Além das fases mencionadas, ainda foram identificados óxidos de Si, Mg e Mn, e magnésio-ferrita, sendo estes elementos apontados na análise química por FRX do PAE, no entanto, não analisados por ICP-OES.

Fases com os indicadores de emissão atmosférica Cl, Cd e Pb não foram detectadas na DRX, possivelmente devido ao seu baixo teor no PAE, como indicado nas análises químicas realizadas, especialmente, via ICP-OES, cuja quantificação apontou: Cl em 3,60%, Cd em 0,02% e Pb em 0,75%.

Comparando-se os resultados obtidos com os demais autores que estudaram PAE foram verificadas diversas semelhanças, apresentadas no Quadro 32.

Quadro 32 - Relação das fases e elementos encontrados na literatura de DRX - PAE de diferentes origens

	Dissertação	Pureza (2004)	Silva (2006)	Machado et al, (2006a)	Sikalidis e Mitrakas (2006)	Telles (2010)	Ramos (2013)	Vieira et al (2013)	Metz (2016)
Zincita									
Hematita									
Quartzo									
Franklinita									
Magnetita									
Cromita									
Magnésio-ferrita									
Pirolusita (MnO <sub>2</sub> )									
Óxido de manganês									
Óxido de chumbo (PbO)									
Hidrozincita Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>									
Laurionita Pb(OH)Cl									
Periclásio									
Cálcio-ferrita									
Silvina (KCl)									
Grafita (C)									
Silicato de chumbo (Pb <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> )									
Óxido de ferro (FeO)									

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme o Quadro 32, percebe-se que a zincita foi determinada por todos os autores. Seguido da franklinita, cuja presença também foi apontada pela maioria dos estudos, pode-se concluir que ambas as fases são comuns do Zn na composição. Quartzo foi listado pela maioria das referências bibliográficas, enquanto que magnetita, se faz presente em todos os estudos comparativos considerados com exceção de Sikalidis e Mitrakas (2006). A incidência de Ca como cálcio-ferrita é menos comum, mas observada igualmente por Machado et al (2006a) e Metz (2016), que avaliaram PAE de mesma origem. Mg foi encontrado em formas distintas no presente trabalho, como magnésio-ferrita e periclásio. De ambas, magnésio-ferrita foi a forma detectada com maior frequência dentre os autores. Apenas Machado et al (2006a) e Metz (2016) encontraram as duas fases simultaneamente, o que é coerente tratando-se do PAE proveniente da mesma fonte geradora. Quanto ao Mn, Silva (2006) identificou pirolusita, no entanto, esta fase não ocorre na

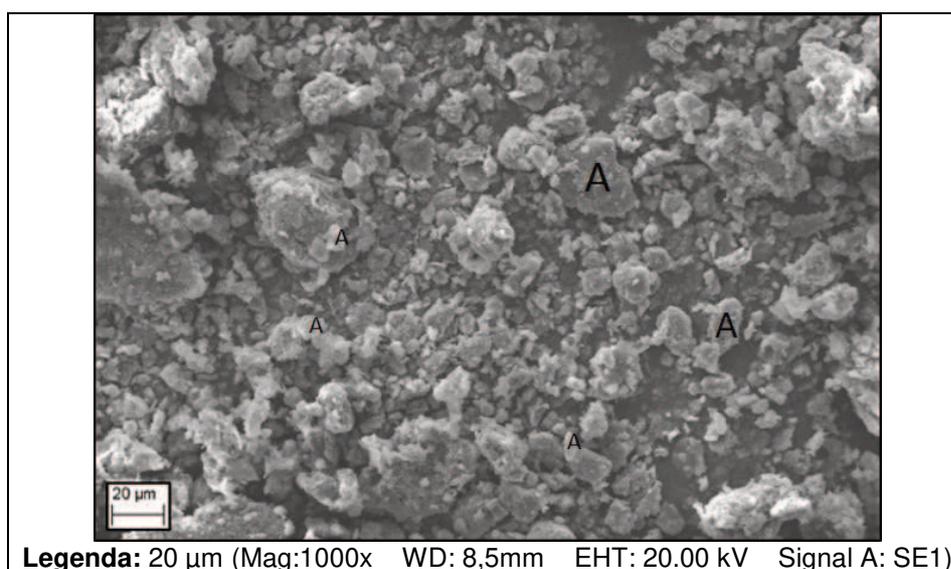
amostra avaliada nesta dissertação, apenas óxido de manganês. O aparecimento de Cr como cromita foi detectado no presente trabalho, assim como nos de Silva (2006) e Machado et al (2006a). Conforme mencionado anteriormente, não foi possível identificar fases com os indicadores de emissão atmosférica, Cl, Cd e Pb. Todavia, outros autores detectaram formas cristalinas de Cl e Pb, embora em minoria dentre os estudos. O elemento Cl foi encontrado por Telles (2010) e Ramos (2013) na forma de silvina enquanto que o elemento Pb aparece como óxido e silicato para Sikalidis e Mitrakas (2006), Ramos (2013) e Telles (2010).

É importante mencionar que dentre as fases verificadas na DRX do presente trabalho, apenas franklinita, zincita e quartzo apresentam picos sem sobreposição. As demais fases cristalinas possuem sobreposição de picos, colocando em dúvida sua determinação.

#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 32 apresenta a imagem obtida pelo MEV-EDS com elétrons secundários para a amostra de argila estudada nesta dissertação.

Figura 32 - MEV-EDS da argila via elétrons secundários – A: forma irregular

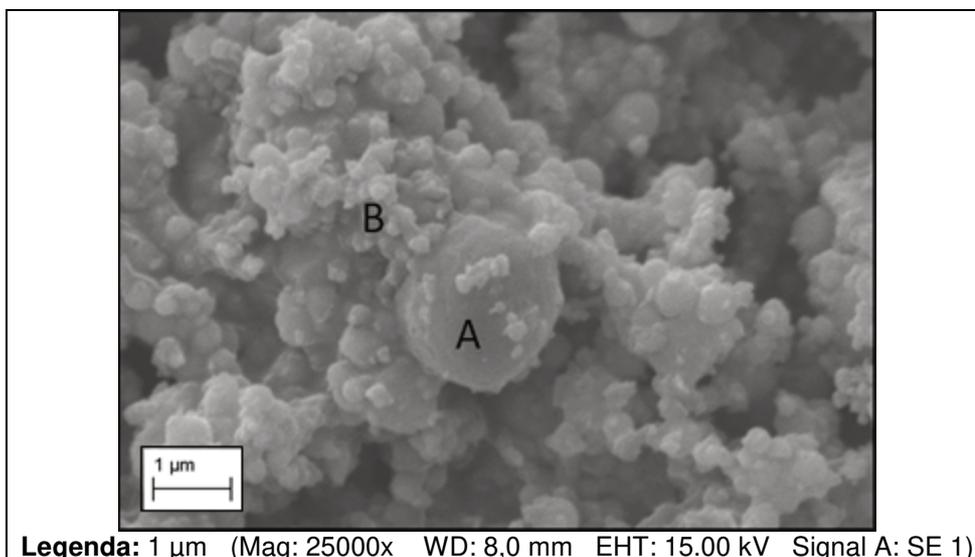


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Pela Figura 32, percebe-se a variedade de tamanhos e formas de partículas na argila, refletida também em sua análise granulométrica, que revelou diâmetros entre 0,409 a 31,11  $\mu\text{m}$ . Segundo estudo de Silva (2006), a morfologia da argila é composta de partículas irregulares, o que pode ser confirmado na Figura 32 através das regiões indicadas pela letra “A”. Esta característica é uma das responsáveis por promover a formação de vazios na massa cerâmica, como já mencionado. Outra característica é o fato de que argilominerais são compostos lamelares, no qual Si ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices se ligam a átomos de oxigênio e compostos bidimensionais de Al – ou Mg – O – hidroxila, formando octaedros. Sob altas temperaturas ocorre a desoxidilação destes argilominerais, com a perda de água, o que por sua vez promove a formação de porosidade. (PUREZA, 2004).

Em relação às partículas do PAE, estas são detalhadas pela Figura 33.

Figura 33 - MEV-EDS do PAE via elétrons secundários – A: forma esférica B: aglomerados



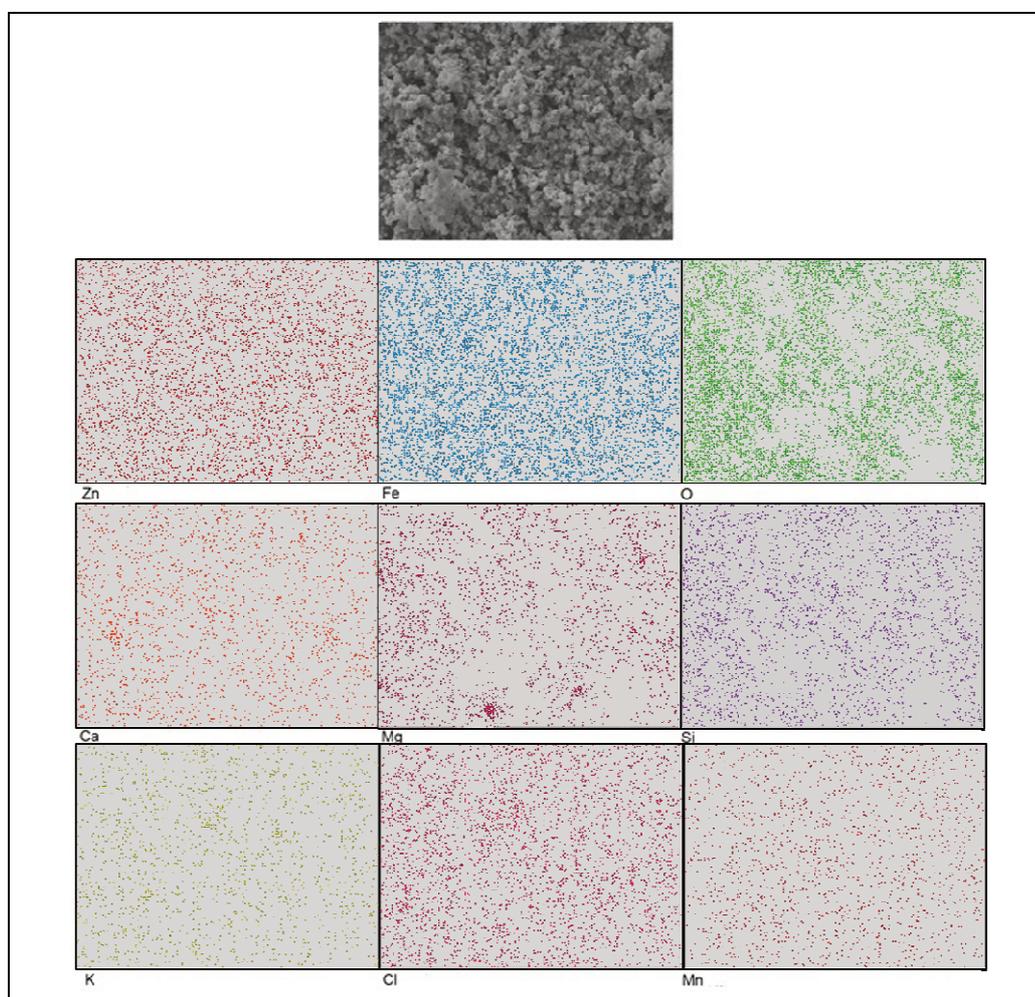
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na Figura 33, constatam-se partículas esféricas, como as que estão representadas pela letra “A”, além da formação de aglomerados, representados pela letra “B”. Silva (2006) aponta o formato arredondado como predominante entre as partículas devido à sua ejeção do banho metálico durante a formação do PAE no forno elétrico a arco. Partículas irregulares se fazem presentes, mas em menor quantidade, cuja visualização se torna difícil pela tendência de aglomeração,

destacada por Telles (2010) e Ramos (2013), devido à reunião de partículas menores ao redor das maiores, atuando como nucleantes. Autores como Machado et al (2006a), Souza et al (2010) e Stathopoulos et al (2013) também evidenciaram estes resultados. Segundo Alves (2006), a forma das partículas de um material define seu comportamento físico, o que no caso da argila irá criar espaços vazios entre os grãos enquanto o PAE conseguirá preenchê-los.

A Figura 34 traz o mapeamento de raios X característicos de uma região da amostra de PAE.

Figura 34 - Mapeamento de raios X característicos em amostra de PAE



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

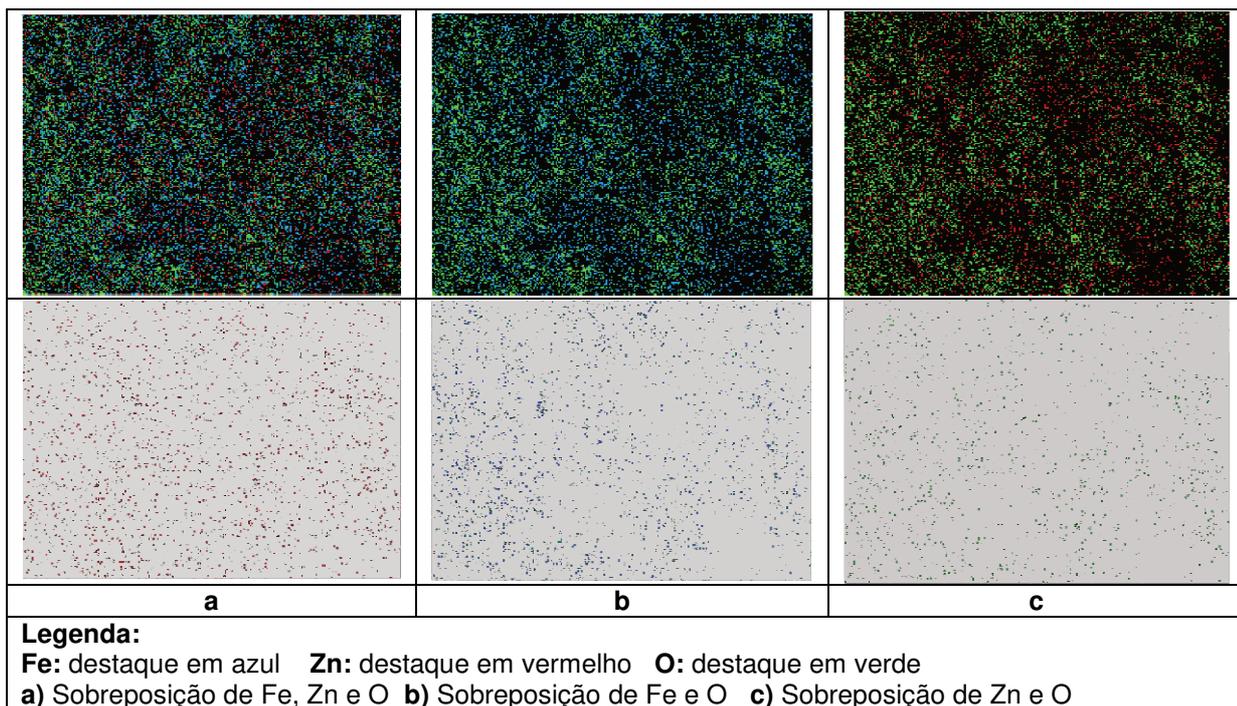
Através da Figura 34, é possível visualizar os elementos Zn, Fe, O, Ca, Mg, Si, K, Cl e Mn conforme sua distribuição na área analisada. De modo geral, é possível verificar uma concentração mais elevada e homogênea de Fe e Zn, que

assim como a análise química quantitativa via ICP-OES, confirmou ambos como elementos majoritários no PAE. Dentre os elementos eleitos como indicadores de emissões atmosféricas, além de Zn, detectou-se Cl. No entanto, Pb e Cd não foram identificados na região analisada por MEV-EDS, da mesma forma que foram apontados em baixos teores, inferiores a 1% via ICP-OES.

Considerando-se os resultados da DRX do PAE, procedeu-se a sobreposição das imagens dos elementos a fim de se confirmar a incidência das fases cristalinas dos elementos majoritários apontados.

Na Figura 35, são comparadas as distribuições de Fe, Zn e O na região da amostra avaliada.

Figura 35 - Sobreposição das imagens de mapeamento por raios X característicos de Fe, Zn e O no PAE



Fonte: Elaboradora pela autora, 2018.

Segundo a Figura 35, a imagem identificada pela letra “a” apresenta a sobreposição dos elementos Fe, Zn e O, na qual é possível observar áreas com incidência dos três elementos. A fase associada à esta combinação de elemento é a franklinita, apontada na análise de DRX. Nas imagens “b” e “c” estão as combinações entre Fe e O, seguida de Zn e O, respectivamente. Observa-se que o

elemento O está concentrado apenas em algumas áreas e algumas delas coincidem com Zn e Fe. Sendo assim, a imagem “b” indicaria a presença de óxido de ferro, possivelmente magnetita, identificada na DRX, enquanto que a imagem “c”, por sua vez, seria referente à zircita, também identificada na DRX.

É importante ressaltar que, embora os elementos Zn, Fe e O coincidam em determinadas regiões, também são visualizados separadamente, revelando fases onde estariam combinados aos outros elementos indicados no mapeamento.

A partir de uma perspectiva geral das análises químicas realizadas até o momento, é possível prever um incremento dos teores de Zn e Fe na massa cerâmica a partir da adição de PAE, que possui ambos como elementos predominantes na composição. Devido em especial ao Fe, são esperadas alterações de cor e um incremento do efeito fundente durante a sinterização.

#### 4.1.7 Perda ao Fogo

O resultado da análise de perda ao fogo da argila e do PAE é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado de perda ao fogo da argila e do PAE nas temperaturas de 100, 550 e 950°C

Materiais x temperaturas	Argila (%)	PAE (%)
100°C	3,2501	0,5709
550°C	3,6220	4,1277
950°C	5,2116	8,1729

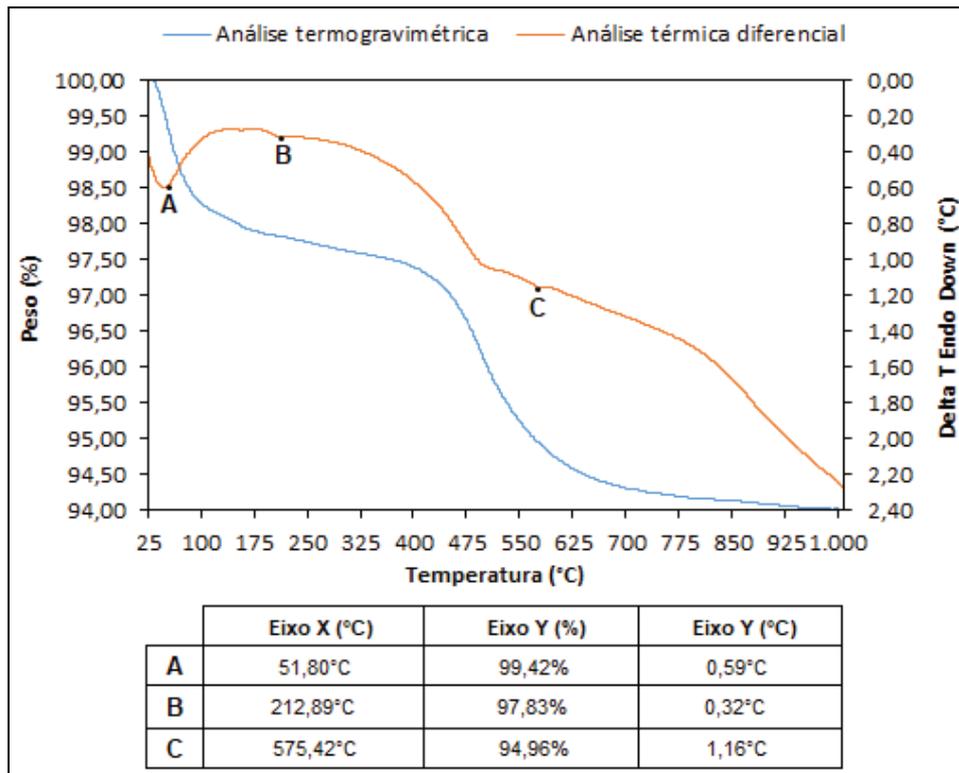
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme a Tabela 11, o valor de perda ao fogo da argila a 950°C equivale a 5,21%, enquanto que para o PAE o valor encontrado foi de 8,17%. Apenas a 100°C, verificou-se uma perda de massa menor para o PAE do que para a argila. Nesta temperatura, a perda é relacionada à umidade, portanto, pode-se afirmar que o PAE possui menos umidade que a argila. (BAUER, 1994; PUREZA, 2004). Outro fator que contribui para a perda de massa, no caso da argila, é a eliminação da água de hidroxilas dos argilominerais, explicado no próximo subcapítulo.

#### 4.1.8 Análise Térmica

Os gráficos gerados a partir da análise térmica da argila são mostrados na Figura 36.

Figura 36 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da argila



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na análise térmica diferencial da argila, destacada na Figura 36 pela linha em vermelho, foram identificados picos endotérmicos a 51,80°C, 212,89°C e 575,42°C.

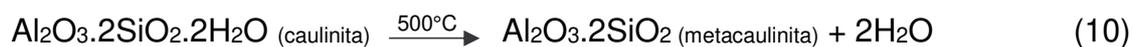
O pico a 51,80°C pode ser associado à evaporação de água livre e adsorvida da argila, responsável pelo preenchimento dos poros e a que está aderida à superfície das partículas coloidais. Segundo Pureza (2004) a perda desta água ocorre até 200°C. Este fenômeno também é associado à perda ao fogo de 3,25% obtido a 100°C.

O segundo pico, que ocorre a 212,89°C, corresponde à perda de água adsorvida, que costuma ocorrer entre 200 e 400°C. (SOUZA SANTOS, 1989). A eliminação desta parcela de massa contribui no valor de perda ao fogo obtido na temperatura de 550°C, de 3,62%.

O último pico a 575,42°C confere com a perda de hidroxilas da illita e caulinita encontradas na argila segundo a DRX, provocando o colapso dos argilominerais, perda de massa e contração. (BAUER, 1994; PUREZA, 2004).

A perda de massa total, obtida pela análise termogravimétrica e indicada na Figura 38 pela linha em azul, foi de 6% a 1000°C. Comparando-se este valor ao obtido na análise de perda ao fogo, de 5,21% a 950°C, verifica-se a conformidade entre os resultados de ambas as técnicas.

Algumas considerações finais a respeito do comportamento térmico da argila são realizadas através da DRX de Pureza (2004) ao longo de várias temperaturas de sinterização, de 800 a 1100°C. O autor avaliou a evolução das fases cristalinas de uma argila com caulinita, muscovita e quartzo - mesmas fases encontradas para a argila do presente trabalho – conforme o aumento de temperatura. A presença de quartzo foi detectada após a sinterização em todas as temperaturas de 800 a 1100°C. Muscovita se manteve até 800°C, enquanto que a caulinita não foi identificada em nenhum dos materiais sinterizados. Ambas se transformam com o aquecimento, no entanto, caulinita sofre colapso de sua estrutura em temperaturas menores que a muscovita, que é acima de 800°C. Algumas das alterações que ocorrem são explicadas por Souza Santos (1989), conforme as equações a seguir.



Segundo o autor, entre 450 e 600°C inicia-se a reação de desoxidrilação da caulinita, condição na qual forma-se a metacaulinita, conforme equação 10. Esta transformação justifica o pico endotérmico encontrado no presente trabalho a 575°C.

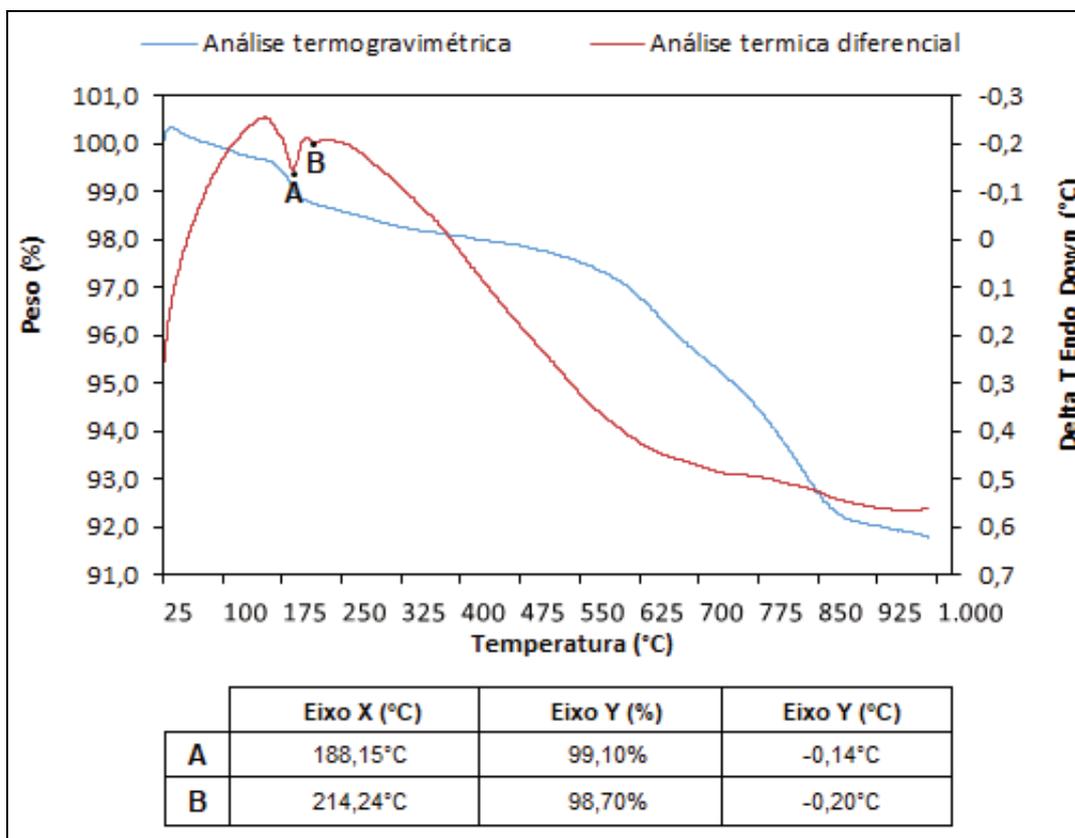
Na equação 11, por volta de 950°C, a metacaulinita se altera formando um tipo de espinélio de Al e Si. Nessa temperatura, a retração da argila caulinitica atinge seu valor máximo.

Apesar da análise térmica ter sido conduzida até o limite de 1000°C, acima desta temperatura ainda ocorrem transformações importantes, o que é demonstrado pela equação 12. Isso porque em torno de 1100°C, a partir do espinélio formam-se a mulita e a cristobalita. A liberação da cristobalita, que reagirá com óxidos metálicos livres (em especial os alcalinos, alcalinos-terrosos e Fe), dá início à vitrificação. Uma

vez que é a fase vítrea a responsável por englobar as partículas menos fusíveis e aglutinar os elementos, pode-se afirmar que o surgimento das fases mulita e cristobalita é que define as propriedades de resistência e compactação do produto. (PUREZA, 2004).

Em relação a análise térmica do PAE, os gráficos obtidos na análise térmica são apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do PAE



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na análise térmica diferencial do PAE, destacada na Figura 37 pela linha em vermelho, foram identificados picos endotérmicos a 188,15°C e 214,24°C. Os picos podem ser relacionados à perda de água na amostra, indicada por Silva (2006) na faixa de 150 a 200°C.

O comportamento apresentado durante a análise termogravimétrica é delineado na Figura 39 em azul e pode ser relacionado ao ensaio de perda ao fogo para a explicação dos fenômenos físicos e químicos associados. Segundo Silva (2006), as perdas de massa do PAE ao longo do aumento de temperatura estão

relacionadas à umidade e volatilização de elementos na amostra. A perda de umidade, neste caso, está relacionada ao resultado de perda ao fogo de 0,57% a 100°C. A 550°C, observou-se uma perda de 4,13% no total, enquanto que a 950°C o valor finaliza em 8,17% no total. Esse último resultado está próximo ao obtido na análise termogravimétrica, cujo valor totalizou 8,2% a 1000°C. As perdas de massa observadas a 550 e a 950°C podem estar relacionadas à volatilização de elementos como Zn, Pb, Cd e Cl, escolhidos para o monitoramento de emissões atmosféricas. No entanto, a volatilização depende da forma como tais elementos se encontram combinados no PAE, bem como de seu comportamento sob a elevação de temperatura em ambiente inerte, no qual foi conduzido a análise térmica. Logo, para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, torna-se necessário um aprofundamento do estudo a partir da complementação com demais técnicas como a DRX, a ser aplicada ao PAE após o tratamento térmico realizado. Além disso, é importante destacar que o PAE possui em sua composição elementos fundentes, como K e Ca encontrados na FRX. Estes elementos são passíveis de fusão durante as temperaturas de aquecimento utilizadas, o que pode se refletir nos resultados da análise térmica.

#### 4.1.9 Limites de Atterberg

Os limites de Atterberg foram determinados para as formulações de massa cerâmica com 0, 10, 20 e 30% de PAE, segundo valores indicados na Tabela 12.

Tabela 12 - Limites de Atterberg e umidade das massas cerâmicas formuladas com PAE

Formulação	Liquidez - L (%)	Plasticidade - P (%)	Índice de plasticidade (L - P)	Umidade média (%)
0% PAE	33	22	11	27,5
10% PAE	33	23	10	28,0
20% PAE	33	20	13	26,5
30% PAE	33	23	10	27,5

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Verifica-se na Tabela 12 para o limite de liquidez que todas as composições apresentaram o valor de 33%, indicando o teor acima do qual a massa cerâmica atinge um estado líquido no qual não é possível extrudá-la. No limite de plasticidade, os valores apresentaram-se próximos, entre 20 e 23%, sendo este o percentual mínimo de umidade necessário para permitir a extrusão. A partir das quantidades obtidas, o teor ideal foi calculado pela umidade média, situada na faixa de 26 a 28% de água para as 4 formulações.

A umidade necessária para as massas cerâmicas está relacionada ao método de conformação a ser adotado e à sua aplicação. Para prensagem, por exemplo, utiliza-se em torno de 7% de umidade, enquanto que na extrusão o valor em geral é de 25%. (PUREZA, 2004). Considerando o produto a ser obtido, no caso de tijolos e blocos, a umidade pode ser de até 40% dependendo do processo adotado; para telhas, o teor é de até 25%. (ALVES, 2006).

## 4.2 AVALIAÇÃO TÉCNICA DA CERÂMICA

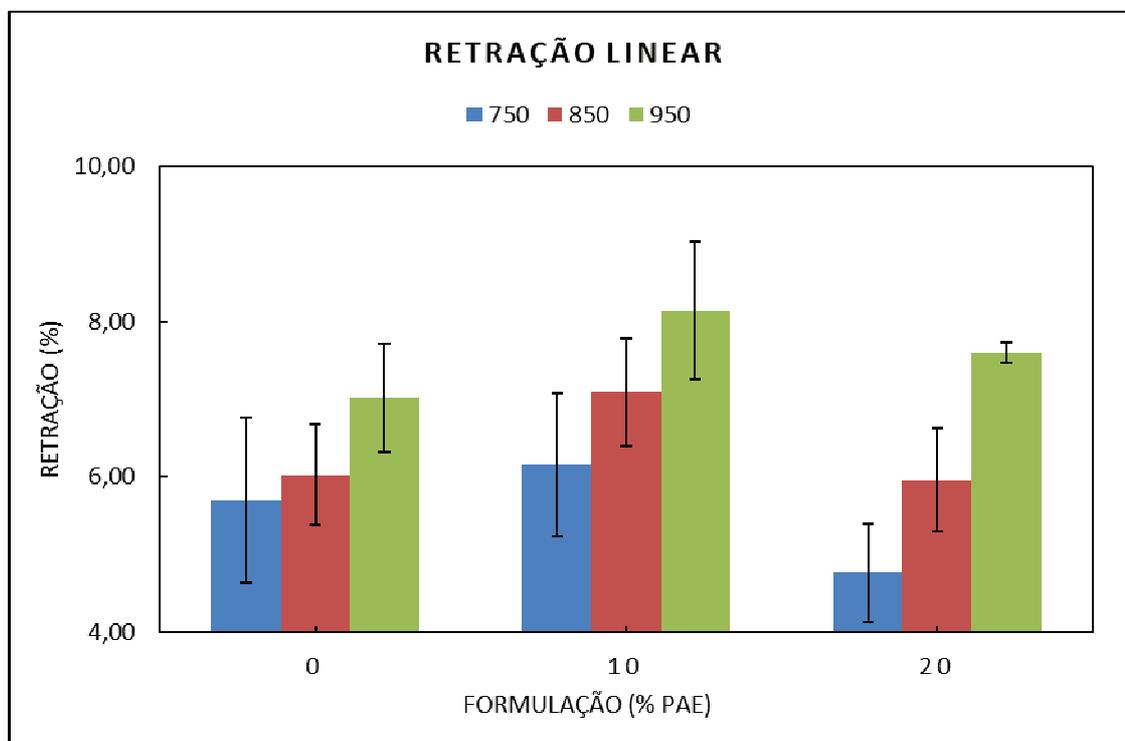
A viabilidade técnica e ambiental dos produtos cerâmicos formulados a partir da adição de PAE foi determinada com base na aplicação de ensaios de retração linear, absorção de água, resistência mecânica, lixiviação e solubilização de elementos e análise de emissões atmosféricas. Os resultados foram comparados aos obtidos nos seguintes trabalhos nesta linha de pesquisa: Montedo et al (2003); Pureza (2004); Machado et al (2005); Silva (2006); Sikalidis e Mitrakas (2006); Stathopoulos et al (2013); Karayannis et al (2014).

### 4.2.1 Retração Linear

A avaliação da retração linear por sinterização foi realizada em 1 lote com 24 corpos de prova de cada combinação de teor e temperatura. A formulação a 30% foi excluída da avaliação, pois conforme apontado na etapa metodológica, os corpos de prova extrudados com este teor apresentaram muitas irregularidades em sua superfície, dificultando adequada demarcação com paquímetro. A partir dos

resultados encontrados para todos os corpos de prova, elaborou-se o gráfico das médias, apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Gráfico de retração linear (%) com as médias do lote



Através da Figura 38, observa-se uma tendência de aumento na retração linear na medida em que se elevam as temperaturas de sinterização. Também se observa em todas as temperaturas que a adição de 10% de PAE contribui para um acréscimo na retração em relação às amostras de referência. Ao se elevar o teor de PAE em 20%, segue-se uma queda na retração dos corpos de prova.

A análise estatística Anova e teste *post hoc* de Duncan é detalhada na Tabela 13. O menor valor de retração foi de 4,77%, obtido para o teor de 20% de PAE a 750°C. O maior valor corresponde a 8,14%, obtido com 10% a 950°C. Ao observar a análise estatística para comparação dos resultados em relação à variação de temperatura, algumas afirmações podem ser feitas para o lote estudado. Na formulação a 0% de PAE, o aumento de temperatura de 750 para 850°C não produziu diferenças significativas no resultado, ao contrário do que ocorre ao se elevar para 950°C. Nas formulações com 10 e 20% de PAE, todas as variações de

temperatura acarretaram em diferenças significativas nos resultados de retração linear.

Tabela 13 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de retração linear

Corpos de prova % PAE	Temperatura (°C)					
	750	850	950			
	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP			
0	5,70 ± 1,06 aA	6,03 ± 0,65 aA	7,02 ± 0,70 aB			
10	6,15 ± 0,91 aA	7,09 ± 0,69 bB	8,14 ± 0,89 bC			
20	4,77 ± 0,63 bA	5,96 ± 0,66 aB	7,60 ± 0,14 cC			
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra (teor)	43,89716	2	21,94858	33,38344	2,72E-13	3,039508
Colunas (temperatura)	152,9903	2	76,49515	116,3479	1,37E-34	3,039508
Interações	14,3177	4	3,579425	5,444249	0,000346	2,415267
Dentro	136,0961	207	0,657469			
Total	347,3013	215				

**Legenda:** Valores seguidos de mesma letra não apresentam diferença estatística pelo teste *post hoc* de Duncan ( $p=0,05$ ). Letras minúsculas são utilizadas para comparação entre linhas e letra maiúsculas para colunas.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

De modo geral, o aumento da temperatura favoreceu a sinterização, com maior aproximação das partículas, o que se traduziu em maior retração linear. Esse aumento também pôde ser evidenciado por autores como Pureza (2004), Silva (2006) e Sikalidis e Mitrakas (2006).

Por outro lado, a partir da análise estatística apresentada na Tabela 13, também podem ser feitas considerações quanto à variação da quantidade de PAE adicionada à formulação. Na temperatura de 750°C, a retração se mantém estatisticamente a mesma entre 0 e 10% de PAE, no entanto, na adição de 20% sofre uma diminuição. Na temperatura de 850°C, verifica-se que entre 0 e 10% de PAE há um aumento significativo da retração, enquanto que a 20% ela passa a decair. As formulações com 0 e 20% para esta temperatura não apresentam variações significativas entre si. Na temperatura de 950°C, todas as variações na quantidade de PAE adicionada acarretaram em diferenças significativas nos resultados de retração linear. Ou seja, há um aumento significativo na retração a partir da adição de 10% de PAE e uma diminuição significativa na adição de 20%.

O aumento de retração provocado pela adição de 10% de PAE também foi constatado por Montedo et al (2003), em matriz cerâmica processada a 970°C. Esse comportamento é justificado por Montedo et al (2003) e Pureza (2004) em função do aporte de elementos Ca, K e Fe pela adição de PAE à massa cerâmica. Tais elementos atuam como fundentes e facilitam a sinterização, desencadeando como um dos efeitos a retração. (MONTEDO et al, 2003). A análise química via ICP-OES para o PAE do presente trabalho indicou Fe e Ca nos percentuais de 33,04% e 1,98%, respectivamente. O elemento K não foi avaliado quantitativamente, mas teve sua presença confirmada em até 5% via FRX.

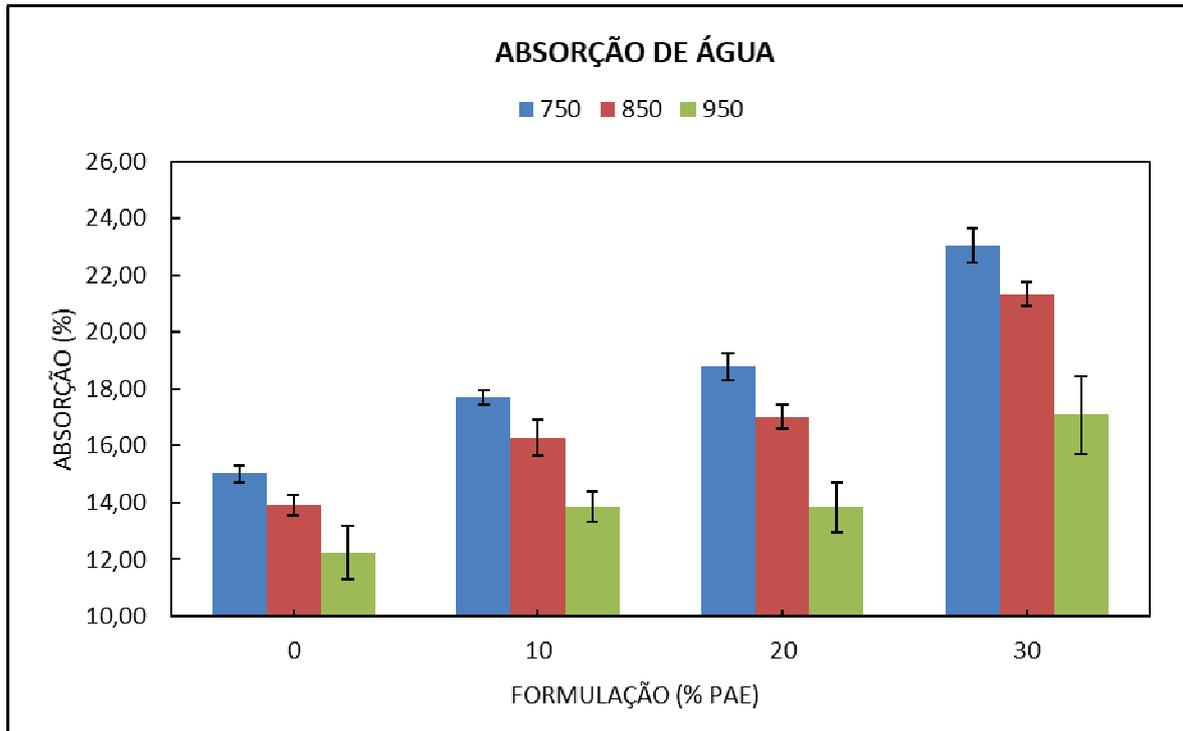
Uma hipótese para a diminuição da retração observada a partir da adição de 20% é embasada na semelhança evidenciada nos estudos de Silva (2006) e Sikalidis e Mitrakas (2006). Silva (2006) verificou nos corpos de prova sinterizados a 950°C um aumento de retração com adição de até 5% de PAE, passando a decair a partir de maiores percentuais, cujo limite testado foi de 30%. Da mesma forma, Sikalidis e Mitrakas (2006) avaliaram formulações com PAE processadas entre 850 e 1050°C, sendo que a retração aumentou gradualmente em todas as temperaturas com a adição de PAE até 15% e, a partir de 20%, os valores sofreram decaimento. Em ambos os estudos, justifica-se a inversão de comportamento como o ponto no qual um determinado teor de adição representa uma quantidade maior do que a necessária para a ação fundente do PAE.

Com base nos resultados de retração linear observados, a expectativa é de que haja uma diminuição da absorção de água nos corpos de prova com 10% de PAE devido à maior retração, assim como um aumento da absorção para as formulações a 20%, cuja retração foi menor.

#### **4.2.2 Absorção de Água**

A avaliação da absorção de água foi realizada nos mesmos corpos de prova submetidos ao ensaio de retração linear. A partir dos resultados encontrados para todos os corpos de prova, elaborou-se o gráfico das médias dos resultados, apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Gráfico de absorção de água (%) com as médias do lote



Através da Figura 39, observa-se uma tendência de aumento da absorção de água na medida em que se elevam os teores de adição de PAE e uma redução na medida em que se elevam as temperaturas de sinterização.

A análise estatística Anova e teste *post hoc* de Duncan é detalhada na Tabela 14. O menor valor de absorção foi de 12,24%, obtido para o teor de 0% de PAE a 950°C. O maior valor corresponde a 23,04%, para 30% de PAE a 750°C.

Tabela 14 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de absorção de água

Corpos de prova % PAE	Temperatura (°C)					
	750	850	950			
	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP			
0	15,02 ± 0,29 aA	13,91 ± 0,36 aB	12,24 ± 0,94 aC			
10	17,70 ± 0,23 bA	16,30 ± 0,63 bB	13,86 ± 0,52 bC			
20	18,79 ± 0,47 cA	17,02 ± 0,44 cB	13,84 ± 0,88 bC			
30	23,04 ± 0,62 dA	21,33 ± 0,43 dB	17,07 ± 1,37 cC			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra (teor)	1707,733	3	569,2443	1251,296	2,7E-160	2,637311
Colunas (temperatura)	952,1654	2	476,0827	1046,511	1,4E-129	3,028485
Interações	76,94926	6	12,82488	28,19126	3,23E-26	2,131502
Dentro	125,559	276	0,454924			
Total	2862,406	287				

**Legenda:** Valores seguidos de mesma letra não apresentam diferença estatística pelo teste *post hoc* de Duncan ( $p=0,05$ ). Letras minúsculas são utilizadas para comparação entre linhas e letra maiúsculas para colunas.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Ao observar a análise estatística para comparação dos resultados em relação à temperatura, pode-se afirmar que para todas as formulações as variações de temperatura acarretaram diferenças significativas.

A queda na absorção de água com o aumento da temperatura de sinterização está relacionada ao aumento das forças de aproximação entre as partículas, promovendo maior densificação do material e com isso a diminuição dos espaços vazios. Essa redução também pôde ser evidenciada por autores como Silva (2006), Sikalidis e Mitrakas (2006), Pureza (2004), Machado et al (2005).

Por outro lado, também são feitas considerações quanto à quantidade de PAE adicionada à formulação. Nas temperaturas de 750 e 850°C, todas as variações no teor de PAE acarretaram diferenças significativas nos resultados. Já a 950°C, houve diferença na absorção de água a partir da adição de 10% de PAE. De 10 para 20%, não houve diferença entre os resultados obtidos; por outro lado a 30% foi constatada novamente variação significativa.

Conforme mencionado anteriormente, com base nos resultados de retração linear, a expectativa era de um decréscimo na absorção de água dos corpos de prova que retraíram mais e um acréscimo nos que retraíram menos. Esse comportamento, evidenciado por autores como Montedo et al (2003), era esperado em vista de uma maior retração indicar um maior fechamento dos poros, diminuindo assim o volume de água penetrado nos corpos de prova. No entanto, no presente trabalho, essa tendência não foi observada em todos os casos. Na formulação com

10% de PAE, teve-se maior retração seguida de um aumento na absorção de água. Uma possível hipótese é a de que a retração tenha provocado a formação de microfissuras, que por sua vez aumentaram a permeabilidade do material. Nos corpos de prova a 20%, o aumento da absorção era esperado em virtude de uma menor retração observada. Apesar da formulação com 30% de PAE não ter sido avaliada em termos de retração, também se previa o aumento da absorção, uma vez que na extrusão dos corpos de prova foram formadas irregularidades em sua superfície, promovendo assim mais canais para a entrada de água.

Altos valores de absorção podem ser explicados a partir do grau de sinterização atingido pelo material, que depende de fatores como a composição da argila, e no caso deste estudo, do PAE e, a temperatura de processamento, pois estas determinam a dinâmica das reações de sinterização.

A respeito da composição da argila utilizada no presente trabalho, esta contém caulinita e muscovita como argilominerais, conforme indicado pela DRX. A caulinita tem menor quantidade de óxidos fundentes, logo, promove a formação da fase líquida de modo mais lento e em menor quantidade. A muscovita, por sua vez, age como fundente devido ao K, mas sua atuação na formação da fase líquida se dá em temperaturas superiores a 1100°C. (LUCAS et al, 2007; SOARES, 2008). Logo, baseando-se no comportamento térmico destes argilominerais, supõe-se que nas temperaturas testadas no presente trabalho a formação da fase vítrea tenha ocorrido lentamente e em quantidade insuficiente para o preenchimento dos poros.

Sendo assim, uma hipótese a ser discutida é a de que sob maiores temperaturas de sinterização haja um melhor fechamento dos poros do material, levando à redução dos valores de absorção de água. Essa afirmação é sustentada por autores como Machado et al (2005), que afirmam com base em seu estudo que o início da ação fundente do PAE se dá a 1100°C. Nesta temperatura, a diminuição da porosidade ocorre em função da combinação de sinterização por fase sólida (com forte redução de área superficial) e fase vítrea (com o fornecimento de íons de Fe aos silicatos líquidos formados). (PUREZA, 2004). A fase líquida formada flui para os poros, dificultando a penetração de água na matriz cerâmica.

Ainda é importante mencionar que tanto Sikalidis e Mitrakas (2006) quanto Silva (2006) e, mais recentemente, Karayannis et al (2014) indicam a limitação de adição de PAE acarretando em uma inversão do comportamento de absorção de água do material. Sikalidis e Mitrakas (2006) observaram, em temperaturas entre

850 e 1050°C, redução da absorção somente para adições de até 15% de PAE, sendo que a 20% passou a obter um aumento dos valores. Silva (2006) constatou a 950°C uma redução da absorção nas formulações com até 10% de PAE, apresentando a 20 e 30% um aumento nos valores. A 1050°C, a autora constatou o mesmo comportamento, todavia, a inversão da tendência ocorreu na adição de 30% de PAE. Já Karayannis et al (2014) notaram que a 1050°C até 10% de PAE a absorção tende a diminuir, no entanto, acima deste teor decorre-se um aumento dos valores. Logo, o simples aumento da temperatura de sinterização não torna por si só a atuação do PAE mais eficiente, pois esta depende ainda do teor adicionado, sendo necessário se conhecer o limite cujo efeito é satisfatório em termos de absorção de água.

A porosidade, apesar de representar um fator crítico, é uma característica desejável nos materiais que receberão argamassa para assentamento e revestimento, pois permite melhor aderência. No entanto, em excesso torna o material cerâmico higroscópico. (BAUER, 1994). Portanto, devem-se utilizar as referências normativas aplicáveis.

Finalmente, ao comparar os resultados de absorção obtidos aos requisitos de absorção de água padronizados pela NBR 15270-1 (ABNT, 2017a) e NBR 15310 (ABNT, 2009), pode-se concluir que apenas a formulação de 30% de PAE sinterizada a 750 e 850°C apresenta restrições quanto à sua aplicação. Para blocos e tijolos para alvenaria racionalizada em parede vazada ou maciça, cujo valor de absorção deve estar entre 8 e 21%, bem como para telhas, cujo valor é de no máximo 20%, o material produzido nas condições apontadas não atende à especificação. Demais tipos de blocos e tijolos citados na norma NBR 15270-1 (ABNT, 2017a) podem ser fabricados a partir deste teor e temperaturas.

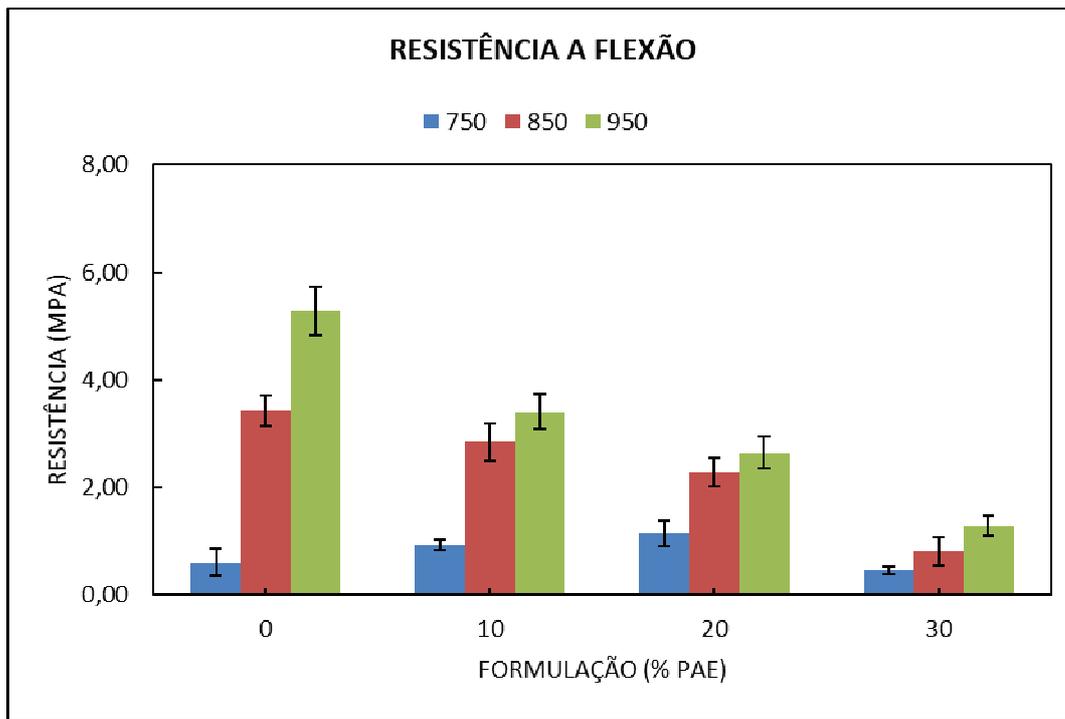
Com base nos resultados de absorção de água observados, a expectativa é de que haja uma diminuição da resistência a flexão na medida em que se adicionam maiores teores de PAE e um acréscimo nos valores para maiores temperaturas.

#### **4.2.3 Resistência a Flexão em 4 Pontos**

Para a avaliação da resistência a flexão em 4 pontos, foram utilizados 10 corpos de prova de cada combinação de teor e temperatura, submetidos aos

ensaios de retração linear e absorção de água. A partir dos resultados encontrados para todos os corpos de prova, elaborou-se um gráfico com as médias, apresentado na Figura 40.

Figura 40 - Gráfico da resistência a flexão (mPa) com as médias do lote



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através da Figura 40, observa-se aumento na resistência a flexão na medida em que se elevam as temperaturas de sinterização. A 750°C, a tendência verificada é o crescimento gradual da resistência com a adição de maiores teores de PAE, no limite de até 20%. Já a 850°C e 950°C, a adição de PAE não melhorou a resistência.

A análise estatística Anova e teste *post hoc* de Duncan é detalhada na Tabela 15. A maior resistência obtida foi de 5,27 MPa com 0% de PAE a 950°C. A menor resistência foi de 0,45 MPa com 30% de PAE a 750°C.

Tabela 15 - Análise estatística ANOVA e post hoc de Duncan para os resultados de resistência a flexão

Corpos de prova % PAE	Temperatura (°C)		
	750	850	950
	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP

0	0,61 ± 0,25 aA	3,43 ± 0,29 aB	5,27 ± 0,45 aC			
10	0,92 ± 0,09 bA	2,84 ± 0,35 bB	3,41 ± 0,33 bC			
20	1,14 ± 0,24 bA	2,27 ± 0,26 cB	2,64 ± 0,30 cC			
30	0,45 ± 0,07 aA	0,81 ± 0,26 dB	1,28 ± 0,19 cC			
<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
Amostra (teor)	79,81021	3	26,6034	351,0499	1,59E-55	2,688691
Colunas (temperatura)	116,0017	2	58,00085	765,3603	1,67E-64	3,080387
Interações	43,94164	6	7,323606	96,63993	4,19E-41	2,183657
Dentro	8,1845	108	0,075782			
Total	247,938	119				

**Legenda:** Valores seguidos de mesma letra não apresentam diferença estatística pelo teste *post hoc* de Duncan ( $p=0,05$ ). Letras minúsculas são utilizadas para comparação entre linhas e letra maiúsculas para colunas.

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Ao observar a análise estatística para comparação dos resultados em relação à temperatura, pode-se afirmar que em todas as formulações testadas as variações de temperatura acarretaram diferenças significativas entre os resultados.

O aumento de resistência a flexão mediante a elevação das temperaturas era esperado, com base nas maiores retrações e menores absorções de água obtidos. Esse resultado está relacionado à maior densificação do material e foi constatado por Pureza (2004), Machado et al (2005) e Silva (2006).

Por outro lado, também são feitas considerações quanto à quantidade de PAE adicionada à formulação. Na temperatura de 750°C, houve diferença na resistência a flexão a partir da adição de 10% de PAE. De 10 para 20% de adição de PAE, não houve diferença entre os resultados obtidos; por outro lado a 30% de adição foi constatada novamente variação significativa. A 850°C, todas as variações no teor de PAE acarretaram diferenças significativas. Já a 950°C, até 20% de adição de PAE os resultados obtidos foram estatisticamente diferentes, mas entre 20 e 30%, não se constatou variação significativa.

Conforme mencionado anteriormente, com base nos resultados de absorção de água, a expectativa era de um decréscimo na resistência mecânica com a adição de maiores teores de PAE, o que de fato foi comprovado.

Durante a discussão dos resultados de absorção de água, uma hipótese levantada foi a de que temperaturas de processamento maiores que as testadas promoveriam um efeito fundente mais eficiente do PAE, sendo possível observar melhor desempenho. Pureza (2004) explica que o aumento da resistência mediante adição de PAE, para maiores temperaturas, é atribuído ao fato de que os silicatos

líquidos formados nas argilas promovem a dissolução dos grãos do PAE, aumentando a densificação do material cerâmico. Segundo o autor, isso ocorre de forma mais intensa a partir de 950°C. Em um outro estudo, Machado et al (2005) verificaram que nas temperaturas de 800 e 950°C, a adição de PAE (em diferentes teores entre 5 e 90%) não contribuiu para o aumento da resistência em relação à amostra de referência, sendo obtidos resultados satisfatórios somente no processamento a 1100°C. Os baixos valores obtidos a 800 e 950°C foram associados ao aumento da porosidade do material com a adição de PAE. Esse comportamento é esclarecido por Holanda e Pinheiro (2010), que afirmam que o material sinterizado até cerca de 950°C é constituído basicamente de metacaulinita e partículas de quartzo, com uma pequena quantidade de fase líquida e, portanto, poros em quantidade significativa. Devido a isso, os valores de absorção tendem a ser maiores e, conseqüentemente, os de resistência menores. Com a temperatura a 1050°C, inicia-se o processo de vitrificação, na qual é formada a fase líquida que entra nos poros entre as partículas mais refratárias. O quartzo presente na argila tende a ser parcialmente dissolvido e ocorre também o aparecimento de novas fases cristalinas, sendo que estes processos contribuem para a redução da porosidade, aumentando consideravelmente a resistência a flexão.

Outra hipótese mencionada para o comportamento de absorção e igualmente aplicável à resistência a flexão é a do limite de adição de PAE para resultados satisfatórios. Estudos como os de Montedo et al (2003) e Karayannis et al (2014) sustentam esta teoria. Montedo et al (2003) avaliaram composições com 0 a 10% de PAE sinterizadas a 970°C, sendo que acima de 3% a adição implicou na redução da resistência mecânica. Karayannis et al (2014), por sua vez, consideraram corpos cerâmicos com até 15% de PAE a 1050°C e observaram que até 10% de PAE não ocorre mudança na resistência mecânica, mas a 15% os valores decaem.

Além disso, um condicionante de resistência não referido, mas igualmente importante, é a quantidade de água usada na moldagem, pois em excesso lava as partículas menores que mais facilmente se fundirão para formar a fase vítrea associada à alta resistência. (BAUER, 1994). Como a umidade adicionada manteve-se muito próxima para todas as formulações, este fator não se aplicaria para justificar os resultados encontrados no presente trabalho. Todavia, a formação de imperfeições na superfície dos corpos de prova durante a extrusão, conforme

informado na etapa metodológica, podem ter contribuído na diminuição da resistência, principalmente em relação à composição com 30% de PAE.

Os valores obtidos no ensaio de resistência a flexão podem ser comparados com Souza Santos (1989), segundo a Tabela 16, que recomenda as especificações para tensão de ruptura a flexão em argilas utilizadas na fabricação de componentes de cerâmica vermelha.

Tabela 16 - Valores sugeridos para tensão de ruptura a flexão em cerâmica vermelha

<b>Material</b>	<b>Tensão pós sinterização (mPa)</b>
Tijolos	≥ 2,0
Blocos	≥ 5,5
Telhas	≥ 6,5

Fonte: Adaptado de Souza Santos, 1989.

Frente a estes parâmetros, observa-se que dentre as formulações com PAE, testadas em termos de resistência mecânica a flexão, as seguintes combinações de teor e temperatura são indicadas para a produção de tijolos: 10% e 20% a 850°C e 10% e 20% a 950°C. Blocos e telhas não podem ser fabricados com este material partindo-se dos valores indicados, pois exigem maior resistência, não alcançada pelos corpos de prova.

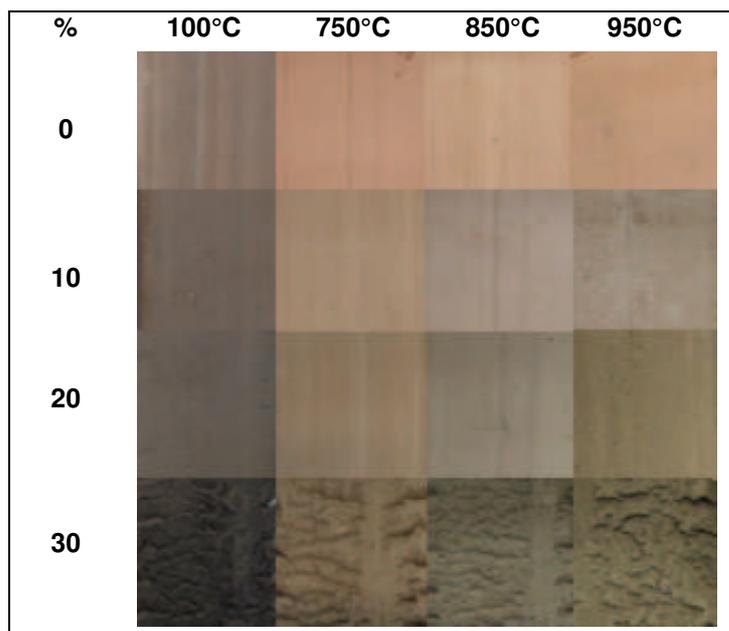
Alves (2006) complementa que para telhas seriam necessárias argilas ricas em illita e montomorilonita, com desejável resistência à flexão e baixa porosidade, usando-se para isso temperaturas de sinterização acima de 950°C, conforme indicam Holanda e Pinheiro (2010).

É importante, sobretudo, destacar que os valores sugeridos por Souza Santos (1989) se referem a corpos de prova, com base nos quais se indica uma possível aplicação tecnológica. No caso de tijolos, blocos e telhas a serem testados para verificação da conformidade, devem ser adotados os valores referidos na NBR 15270-1 (ABNT, 2017a) e na NBR 15310 (ABNT, 2009).

#### 4.2.4 Aspecto do Produto

A Figura 41 ilustra a evolução do aspecto dos corpos cerâmicos conforme adição de PAE e incremento na temperatura de sinterização.

Figura 41 - Evolução do aspecto do material cerâmico mediante tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na Figura 41, é possível constatar que antes da sinterização a argila apresentou coloração em tons de marrom mais escuros. Com o processo de sinterização, observaram-se mudanças de cor que, segundo Bauer (1994), ocorrem devido aos processos de decomposição da matéria orgânica e de mistura entre óxido de ferro e caulinita presentes na massa cerâmica.

Nos corpos de prova de referência, são observadas tonalidades mais avermelhadas, enquanto que a partir da adição de PAE percebeu-se o escurecimento da massa. Bauer (1994) justifica a alteração de cor pelo aumento de óxido de ferro que também está presente na composição do PAE. Ainda foi possível observar o aparecimento de manchas na superfície dos corpos de prova após o seu manuseio, logo que extrudadas, e após a sinterização.

Dentre os autores que avaliaram o aspecto de materiais cerâmicos produzidos com adição de PAE e encontraram resultados semelhantes, estão Montedo et al (2003), Sikalidis e Mitrakas (2006) e Pureza (2004). No primeiro

estudo, os pesquisadores notaram que um aumento progressivo no teor de óxido de ferro da massa cerâmica tende a escurecê-la. A presença de manchas foi percebida nas formulações a partir de 5% em massa de adição de PAE, sendo caracterizadas no estudo como eflorescências decorrentes dos sais solúveis da composição. Já para Sikalidis e Mitrakas, foi verificada a mudança na coloração vermelha para tons de marrom na medida em que adicionavam PAE à massa cerâmica bem como com o aumento na temperatura de sinterização. Segundo Pureza, a presença de cátions de metais de transição como o Fe, Mn e Cr irá determinar a cor de queima de corpos cerâmicos. A tonalidade mais forte de marrom para os corpos com PAE também foi associada pelo autor à presença elevada de óxido de ferro na composição da massa cerâmica. A alteração na coloração foi relacionada em seu estudo ao fenômeno de dissolução de diversos íons ferro na fase vítrea.

O aspecto do material cerâmico, embora seja uma medida estética, deve ser considerada no estudo de viabilidade, pois a cor é um requisito especificado pelo mercado. (KAZMIERCZAK, 2010).

#### **4.2.5 Avaliação Ambiental da Cerâmica**

Os corpos de prova com 0 e 20% de PAE, sinterizados a 750°C, bem como o PAE, foram testados quanto à lixiviação e solubilização de elementos. O comparativo entre PAE e corpos cerâmicos permite verificar a influência da matriz cerâmica na imobilização de elementos tóxicos, capacidade evidenciada por autores como Pureza (2004), Silva (2006), Sikalidis e Mitrakas (2006) e Stathopoulos et al (2013). O resultado do ensaio de lixiviação é mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 - Extrato lixiviado inorgânicos (mg/L) das amostras cerâmicas e PAE

	0% 750	20% 750	PAE	VMP	LQ
<b>As</b>	<0,01	<0,01	<0,01	1	0,01
<b>Ba</b>	0,88	0,49	1,55	70	0,01
<b>Cd</b>	<0,004	<0,004	8,2	0,5	0,004
<b>Pb</b>	<0,006	0,13	<0,006	1	0,006
<b>Cr</b>	<0,009	0,035	<0,009	5	0,009
<b>F<sup>-</sup></b>	1,421	1,748	<0,1	150	0,1
<b>Hg</b>	<0,1	<0,1	<0,1	100	0,1
<b>Ag</b>	<0,01	<0,01	<0,01	5	0,01
<b>Se</b>	<0,01	<0,01	<0,01	1	0,01

**Legenda:**  
VMP – Valor máximo permitido  
LQ – Limite de quantificação

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme resultados apresentados com relação ao PAE, este apresentou Cd em 8,2 mg/L, ou seja, acima do valor máximo permitido (0,5 mg/L). Assim sendo, confirma-se sua periculosidade, prevista na norma NBR 10004 (ABNT, 2004a). Ba também foi lixiviado, mas em concentração inferior ao máximo estabelecido pela referida norma (1,55 mg/L). Os demais parâmetros não foram detectados com base no limite de quantificação da técnica.

Quanto à amostra de material cerâmico com 0% de PAE, esta apresentou lixiviação de Ba e F<sup>-</sup>, porém, em nível tolerável conforme a norma NBR 10005 (ABNT, 2004b). Os demais parâmetros avaliados não foram detectados com base no limite de quantificação da técnica.

Observando-se os resultados para a amostra de material cerâmico com 20% de PAE, verifica-se que Ba, Pb, Cr e F<sup>-</sup> apresentaram quantidades lixiviáveis, mas todos em concordância com a legislação. Os demais parâmetros avaliados não foram detectados com base no limite de quantificação.

Dessa forma, é possível inferir que a adição de 20% de PAE em matriz cerâmica contribui para a imobilização de Ba, presente tanto na argila quanto no PAE. Com base nesse resultado, pode-se afirmar que o efeito de restrição da mobilidade ocorrerá também para temperaturas de processamento maiores que tendem a intensificar as forças de atuação da matriz cerâmica.

No caso de Pb, Cr e F<sup>-</sup>, foram observados maiores teores no material cerâmico com 20% PAE do que em relação ao próprio PAE. Isso pode indicar uma contaminação da amostra durante o procedimento de análise, no entanto, os

resultados apresentados ainda assim implicam em valores abaixo do limite de emissão da norma NBR 10005 (ABNT, 2004b). Para Yoshimura, Camargo e Portela (2005), a incorporação de Pb e Cr na massa cerâmica pode ser realizada em altos teores desde que haja um controle da temperatura de sinterização. Em geral, o teor de metal lixiviado diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, a mesma justificativa pode ser usada para F<sup>-</sup> a partir dos ensaios de lixiviação realizados por Pureza (2004), que observou uma queda nos valores aumentando a temperatura de sinterização de 950 para 1100°C, em amostras com 16,7% de PAE.

Elementos como As, Hg, Ag e Se não foram identificados em nenhum dos materiais, uma vez que não estão presentes na composição do PAE e da argila, conforme resultado da análise de FRX realizada.

Na Tabela 18, encontram-se os resultados dos ensaios de solubilização de elementos.

Tabela 18 - Extrato solubilizado (mg/L) das amostras cerâmicas e PAE

	0% 750	20% 750	PAE	VMP	LQ
Al	0,2	0,385	0,27	0,2	0,05
As	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Ba	<0,01	0,04	1,07	0,7	0,01
Cd	<0,004	<0,004	5,2	0,005	0,004
Pb	<0,006	<0,006	<0,006	0,01	0,006
CN <sup>-</sup> total	<0,02	<0,02	<0,02	0,07	0,02
Cl <sup>-</sup>	3,97	7,73	3025,68	250	0,1
Cu	<0,01	0,015	0,015	2	0,01
Cr	0,075	0,03	<0,009	0,05	0,009
Fenol	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Fe	<0,06	0,215	0,44	0,3	0,06
F <sup>-</sup>	0,291	<0,1	<0,1	1,5	0,1
Mn	<0,01	0,03	0,86	0,1	0,01
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	0,001	0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,212	0,219	0,255	10	0,1
Ag	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,01
Se	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Na	5,6	13,3	873,9	200	0,6
Substâncias*	<0,2	<0,2	0,34	0,5	0,2
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	10,174	186,684	174,326	250	2
Zn	<0,05	1,6	29,25	5	0,05

\*Substâncias que reagem ao azul de metileno - surfactante

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Conforme resultados apresentados com relação ao PAE, este apresentou solubilização de Al, Ba, Cd, Cl<sup>-</sup>, Fe, Mn, Na e Zn acima dos valores permitidos. Cu, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e surfactantes também lixiviaram, mas em quantidades toleráveis segundo a norma NBR 10006 (ABNT, 2004d). Os demais parâmetros não foram detectados com base no limite de quantificação.

Quanto à amostra de material cerâmico com 0% de PAE, esta apresentou solubilização de Cr acima dos valores permitidos. Al, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e Na também solubilizaram, porém, em nível tolerável conforme a norma NBR 10006 (ABNT, 2004d). Os demais parâmetros avaliados não foram detectados com base no limite de quantificação da técnica.

Observando-se os resultados para a amostra de material cerâmico com 20% de PAE, verifica-se que Al solubilizou acima do limite estabelecido, enquanto que Ba, Cl<sup>-</sup>, Cu, Cr, Fe, Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Na e Zn apresentaram quantidades solúveis, mas em concordância com a legislação. Os demais parâmetros avaliados não foram detectados com base no limite de quantificação da técnica.

A adição de 20% de PAE provocou o aumento do teor de Al, Ba, Cl<sup>-</sup>, Cu, Fe, Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Na e Zn no material cerâmico, sendo estes encontrados no extrato solubilizado em maiores concentrações que as do material com 0% PAE. Já F<sup>-</sup> aparece no extrato solubilizado da matriz cerâmica 0% PAE e a partir de sua adição a 20% não é mais detectado pela técnica, tendo, portanto, sua mobilidade reduzida através da atuação do PAE. Da mesma forma, Cd e substâncias surfactantes solubilizadas no PAE não se mostraram presentes após adição na matriz, logo, foram fixados na estrutura cerâmica.

O corpo de prova com 0% de PAE apresentou solubilização de Cr superior ao parâmetro máximo permissível. Em contrapartida, a amostra com 20% de PAE teve baixa solubilização deste elemento, bem como o próprio PAE não apresentou solubilização nos limites de detecção da técnica. Logo, diante destas informações, a possível conclusão é de que tenha ocorrido uma contaminação externa durante o processo analítico.

As, Pb, CN<sup>-</sup>, Fenol, Hg, Ag, Se não foram detectados no extrato solubilizado de nenhum dos materiais. Ao comparar este resultado à análise química realizada na argila e no PAE, de fato, tais elementos não foram detectados, com exceção de Pb, mas cuja concentração no PAE foi baixa, de 0,75% segundo resultado de ICP-OES.

Por fim, conforme os valores apresentados na Tabela 18, a amostra com 20% de adição de PAE apresentou Al acima do limite especificado pela norma NBR 10006 (ABNT, 2004d). Com base nisso, pode-se classificar o material cerâmico produzido com 20% de PAE e sinterizado a 750°C em Classe IIA não inerte (ABNT, 2004a).

Em temperaturas mais altas, é possível que a solubilização do Al ocorra dentro dos limites estabelecidos, o que nesse caso implicaria na classificação Classe IIB inerte. Pureza (2004), que testou lixiviação e solubilização em material cerâmico com 16,7% de PAE (relação argila/PAE de 5:1) observou a tendência de inertização com a elevação da temperatura, visto que a 950°C detectou Cr acima do limite estabelecido, no entanto, os valores diminuíram e se adequaram quando produzido a 1100°C.

#### 4.3 ANÁLISE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS – AVALIAÇÃO DE PROCESSE

Nos subcapítulos seguintes são abordados os resultados de análise das coletas isocinéticas de efluentes atmosféricos das sinterizações. Para cada fornada foram coletadas emissões atmosféricas referentes à sinterização de 10 corpos de prova.

##### 4.3.1 Metais

Os resultados das análises de emissões atmosféricas de Pb, Zn e Cd no processo de sinterização são apresentados neste subcapítulo. As coletas ocorreram durante a sinterização de materiais cerâmicos a 750, 850 e 950°C, com adição de 0, 10, 20 e 30% de PAE. Embora as coletas tenham sido realizadas em duplicada, em algumas condições não foi possível apresentar o valor médio desta duplicada devido a contratempos durante a coleta ou até mesmo no ensaio analítico. Em função do cronograma previsto, também não foi possível realizar uma reanálise.

A Tabela 19 apresenta os resultados das emissões atmosféricas de Pb coletado nos ensaios de sinterização realizados, bem como os valores da massa de Pb e volume de gás seco coletado durante as amostragens. A concentração média

refere-se aos valores médios das duplicadas, mas cabe ressaltar que nos ensaios de 10% de PAE a 950°C, 20% de PAE a 750°C e 30 % de PAE a 950°C o desvio padrão não foi calculado devido à ausência destas. Valores de desvio padrão acima da média (0% de PAE 750°C) indicam uma variação entre as duplicadas.

Tabela 19 - Concentrações atmosféricas de Pb segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização

PAE (%)	T (°C)	Pb (mg)	Volume gás (Nm <sup>3</sup> )	Concentração média ± dp (mg/Nm <sup>3</sup> )	Concentração ± dp (mg/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> 7%)	Limites de Emissão Atmosférica (1)
0	750	0,0377	1,1763	0,032 ±0,033	<b>0,449 ±0,460</b>	
0	850	0,0070	1,1621	0,006 ±0,001	0,084 ±0,019	
0	950	0,0173	1,1632	0,015 ±0,000	0,208 ±0,001	
10	750	0,0096	1,1583	0,008 ±0,005	0,116 ±0,075	
10	850	0,0152	1,1571	0,013 ±0,008	0,185 ±0,106	
10	950	0,0130	1,1668	0,011	0,156	
20	750	0,0050	1,2146	0,004	0,058	
20	850	0,0222	1,2005	0,018 ±0,000	0,258 ±0,002	
20	950	0,0183	1,1853	0,015 ±0,011	0,216 ±0,160	
30	750	0,0110	1,1994	0,009 ±0,005	0,128 ±0,070	
30	850	0,0334	1,2125	0,028 ±0,022	<b>0,386 ±0,314</b>	
30	950	0,0136	1,1570	0,012	0,165	

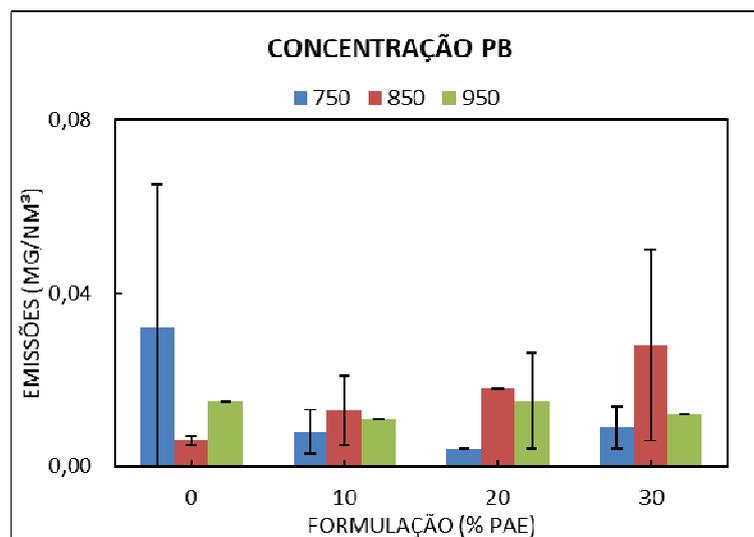
Legenda: dp = desvio padrão

(1) CONAMA n° 264 (BRASIL, 1999) e CONSEMA n° 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a)

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através das informações apresentadas na Tabela 19, verificam-se emissões atmosféricas de Pb coletadas durante a sinterização dos corpos de prova. A maior emissão atmosférica de Pb nas amostras com PAE, em termos de concentração média, foi relativa à amostra com 30% de PAE a 850°C, enquanto a menor à amostra com 20% de PAE a 750°C. Observa-se ainda, para a temperatura de 850°C, uma tendência de aumento nas emissões atmosféricas de Pb conforme o aumento no teor de PAE. Essa tendência é melhor visualizada conforme gráfico apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Gráfico da concentração atmosférica de Pb segundo condições avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Comparando-se as concentrações com as resoluções CONAMA n° 264 (BRASIL, 1999) e CONSEMA n° 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a), cujo limite de emissão atmosférica é de 0,35 mg/Nm<sup>3</sup> corrigido a 7% de O<sub>2</sub>, observa-se que a combinação de 30% PAE a 850°C não atende aos valores máximos estabelecidos nas resoluções. Cabe ressaltar que os valores das emissões atmosféricas de Pb do presente estudo não puderam ser comparados com a resolução CONAMA n° 316 (BRASIL, 2002), artigo 38, nem com a NESHAP (EPA, 2015), pois o limite expresso para o elemento considera a soma dos demais metais da Classe 3, dentre eles Cd, Cr, Cu, entre outros que não foram monitorados no presente estudo. Esses resultados eram esperados visto que a análise química da argila via FRX não revelou teores detectáveis de Pb, bem como no PAE foi determinado apenas a concentração de 0,75% via ICP-OES. Além disso, Verhulst et al (1996), que avaliaram a volatilização de metais em diferentes ambientes de tratamento térmico, indicam que o Pb pode volatilizar como cloreto a partir de 300°C ou óxido acima de 800°C. No entanto, nenhuma dessas fases foi detectada na análise de DRX do PAE.

Ao confrontar os resultados de emissão atmosférica da Tabela 19 aos de lixiviação e solubilização de Pb, observa-se que na fração do extrato lixiviado (Tabela 17), para a formulação com 20% de PAE a 750°C foi encontrado 0,13 mg/L, porém abaixo do valor máximo permitido pela NBR 10005 (ABNT, 2004b) que é de 1 mg/L. Dessa forma, é possível verificar que a estrutura cerâmica não o imobilizou por completo, tendo permitido sua liberação por volatilização e também lixiviação.

Em relação aos estudos de monitoramento de emissões atmosféricas de Pb, destaca-se Pureza (2004), que sinterizou massas cerâmicas com 0 e 16,7% de PAE e analisou as concentrações do elemento no líquido de captação. A amostra com 0% de PAE sinterizada a 1000°C apresentou 1,6 mg/L, enquanto que para a formulação com 16,7% de PAE a 1100°C se obteve 2,8 mg/L. Logo, a adição de PAE contribuiu para um incremento de Pb nas emissões atmosféricas do material. Além disso, ao sinterizar a formulação com 16,7% a 950°C, o autor encontrou 15,0 mg/L de Pb, indicando maiores emissões atmosféricas em uma temperatura de processamento mais baixa. Embora o elemento tenha apresentado volatilização, a matriz cerâmica conseguiu imobilizá-lo após a sinterização, pois não foram detectadas quantidades de Pb nos extratos lixiviado e solubilizado das amostras de material cerâmico com PAE.

A Tabela 20 apresenta os resultados de emissão atmosférica de Zn coletado para as diferentes formulações de PAE e temperaturas de sinterização. As concentrações médias de Zn resultam da média das duplicatas, porém cabe ressaltar que para os ensaios de 10% de PAE a 950°C, 20% de PAE a 750°C e 30% de PAE a 950°C, semelhante ao Pb, não se apresentam as duplicatas (devido a contratempos na coleta ou no ensaio analítico).

Tabela 20 - Concentrações atmosféricas de Zn segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização

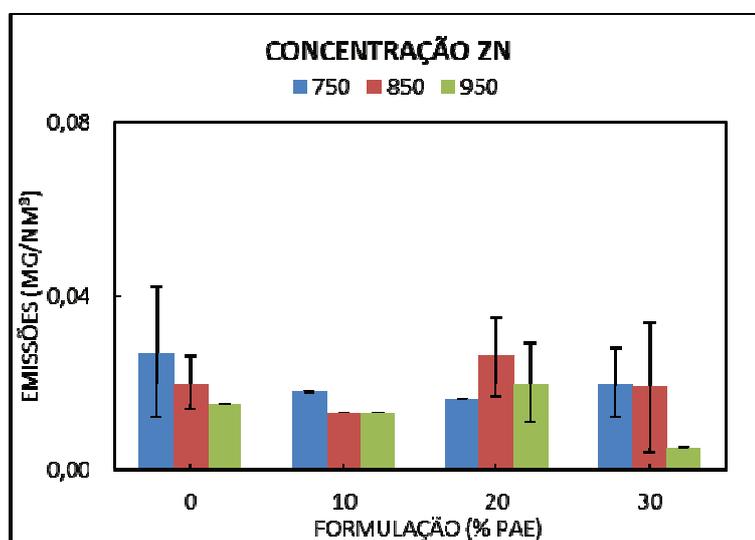
PAE (%)	T (°C)	Zn (mg)	Volume gás (Nm <sup>3</sup> )	Concentração média ± dp (mg/Nm <sup>3</sup> )	Concentração ± dp (mg/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> 7%)	Limites de Emissão Atmosférica
0	750	0,0323	1,1763	0,027 ± 0,015	0,384 ± 0,212	
0	850	0,0237	1,1621	0,020 ± 0,006	0,285 ± 0,081	
0	950	0,0171	1,1632	0,015 ± 0,000	0,205 ± 0,006	
10	750	0,0208	1,1583	0,018 ± 0,0001	0,251 ± 0,020	
10	850	0,0145	1,1571	0,013 ± 0,000	0,175 ± 0,001	
10	950	0,0155	1,1668	0,013	0,186	
20	750	0,0191	1,2146	0,016	0,220	
20	850	0,0308	1,2005	0,026 ± 0,009	0,359 ± 0,121	
20	950	0,0232	1,1853	0,020 ± 0,009	0,274 ± 0,130	
30	750	0,0236	1,1994	0,020 ± 0,008	0,275 ± 0,116	
30	850	0,0232	1,2125	0,019 ± 0,015	0,267 ± 0,214	
30	950	0,0056	1,1570	0,005	0,068	

**Legenda:** dp = desvio padrão

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através das informações mostradas na Tabela 20, verificam-se as emissões atmosféricas de Zn coletadas durante a sinterização dos corpos de prova. A maior emissão atmosférica nas amostras com PAE em concentração média foi relativa à amostra com 20% de PAE a 850°C e a menor à amostra com 30% de PAE a 950°C. É possível verificar ainda, para a temperatura de 750°C, uma tendência de redução nas emissões atmosféricas de Zn conforme o aumento no teor de PAE. Essa tendência é melhor visualizada conforme gráfico apresentado na Figura 43.

Figura 43 - Gráfico da concentração atmosférica de Zn segundo condições avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

As concentrações das emissões atmosféricas de Zn não podem ser comparadas com as resoluções CONAMA n° 264 (BRASIL, 1999) e CONSEMA n° 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a), nem com a NESHAP (EPA, 2015), pois o limite expresso para o elemento considera sua soma à demais metais cuja emissão atmosférica não foi monitorada no presente trabalho. Além disso, o CONAMA n° 316 (BRASIL, 2002) não traz referência para este elemento nos limites de emissão atmosférica descritos.

Combinando os resultados de emissão atmosférica do presente trabalho (Tabela 20) aos de solubilização (Tabela 18), observa-se que na fração do extrato solubilizado (Tabela 18), para a formulação com 20% de PAE a 750°C, Zn foi encontrado 1,6 mg/L, porém abaixo do valor máximo permitido pela NBR 10006 (ABNT, 2004d) que é de 5 mg/L. O elemento Zn foi detectado no PAE a 29,25 mg/L,

mas não apresentou solubilização no corpo de prova com 0% de PAE a 750°C. Dessa forma, é possível verificar que, embora o elemento não tenha volatilizado totalmente, a estrutura cerâmica não o imobilizou por completo, pois permitiu sua solubilização, mesmo que em baixas concentrações.

Pureza (2004) analisou as concentrações do elemento no líquido de captação. A amostra com 0% de PAE, sinterizada a 1000°C, apresentou 1,2 mg/L, enquanto que para a formulação com 16,7% de PAE a 1100°C se obteve 26,0 mg/L. Logo, a adição de PAE contribuiu para um incremento de Zn nas emissões atmosféricas do material cerâmico. Além disso, ao sinterizar a formulação com 16,7% a 950°C, o autor encontrou 1,6 mg/L de Zn, indicando maiores emissões atmosféricas em temperatura de processamento mais alta. Esses resultados são complementados pelos ensaios de solubilização que apontaram maior valor no extrato obtido para as amostras processadas a 950°C (0,04 mg/L) do que a 1100°C (0,02 mg/L), uma vez que nessa condição a emissão atmosférica de Zn foi menor.

Já Silva (2006), não menciona os valores, pois os apresenta na forma de gráfico, mas informa que para as formulações com até 20% em peso de PAE a 950°C a concentração de Zn na água de lavagem é praticamente nula, abaixo de 0,01 mg/L. De modo geral, ambos os autores constataram aumento das emissões atmosféricas de Zn com o aumento de temperatura, o que não pôde ser verificado no presente trabalho. Para Silva (2006), se observou ainda que a elevação da taxa de aquecimento também contribuiu para o aumento das emissões atmosféricas. No entanto, a autora não verificou um acréscimo significativo nas concentrações de Zn pela adição de PAE, da mesma forma que no presente trabalho não se estabeleceu uma relação entre o teor de PAE na formulação e a quantidade de Zn emitida. Esses resultados são complementados pelos ensaios de solubilização, que apontaram maior valor no extrato obtido para as amostras processadas a 950°C com 30% de PAE (0,10 mg/L) do que as amostras com 1% de PAE (0,01 mg/L), uma vez que nessa formulação o teor adicionado é maior.

Nos estudos de Silva (2006) e Pureza (2004), assim como nesta dissertação, se destaca a impossibilidade de se estabelecer um comparativo entre os valores com a resolução do CONAMA nº 316 (BRASIL, 2002), pois não são aplicáveis. Afirma-se que, embora o CONAMA forneça subsídios para controle de emissões atmosféricas por meio de suas resoluções, não é válida a comparação em vista de

não existir legislação específica para as emissões atmosféricas geradas durante o processo de sinterização do material cerâmico.

Em relação ao Cd, os valores de massa coletados, para todas as condições ensaiadas, apresentaram-se abaixo do limite de quantificação, ou seja, menores que 0,005 mg de Cd. Desta forma, utilizou-se o limite para se calcular as concentrações, cujo valor para todas as amostras ficou abaixo de 0,004 mg/Nm<sup>3</sup>. Sendo assim, não se verificam emissões atmosféricas deste elemento em nenhuma das amostragens, conforme o limite de detecção da técnica. Isto corrobora com os resultados de Cd nas frações de extrato lixiviado e solubilizado (Tabela 17 e Tabela 18), não sendo possível detectá-los nos corpos de prova mesmo com a presença de 0,02% de concentração de Cd no PAE, determinado por ICP-OES.

Ao se estabelecer um comparativo com Pureza (2004), o autor também verificou valores baixos de emissões atmosférica para Cd. A amostra com 0% de PAE, sinterizada a 1000°C, apresentou 0,02 mg/L, enquanto que para a formulação com 16,7% de PAE a 1100°C se obteve 0,24 mg/L. Logo, a adição de PAE contribuiu para um incremento de Cd nas emissões atmosféricas do material cerâmico. Além disso, ao sinterizar a formulação com 16,7% a 950°C, o autor encontrou 0,22 mg/L de Cd, indicando pouca diferença entre as concentrações conforme o aumento de temperatura. Diferente do presente trabalho, para Pureza (2004) Cd apresentou emissão atmosférica (0,22 mg/L) e lixiviação (0,02 mg/L) a 950°C, não sendo totalmente imobilizado nesta condição de processamento. Já a 1100°C, sua emissão atmosférica aumentou (0,24 mg/L) e sua presença passou a não ser mais detectada no extrato lixiviado. Salienta-se que neste estudo, a análise química do elemento Cd não foi realizada.

A carência de trabalhos publicados na área de emissões atmosféricas de materiais cerâmicos para se estabelecer um comparativo é ainda agravada pelas falhas metodológicas das pesquisas. Observando-se o procedimento utilizado por Pureza (2004), verifica-se que não é adequado para a coleta de emissões atmosféricas, pois o autor solubilizou os metais em água, sendo que o Method 29 (EPA, 2017b) traz a indicação do uso de solução absorvente com 5% de HNO<sub>3</sub> e 10% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além disso, a coleta de metais bem como demais parâmetros ocorreu conjuntamente, sendo que cada um tem seu método de coleta específico previsto pela EPA. A metodologia utilizada por Silva (2006) também tem limitações, pois a autora utilizou água deionizada como solução absorvente para Zn, sem adição de

ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, conforme previsto pela EPA no Method 29 (EPA, 2017b).

#### 4.3.2 Compostos Clorados Inorgânicos

Os valores médios da duplicata da coleta de emissões atmosféricas de cloro livre e HCl são apresentados neste subcapítulo. As coletas ocorreram durante a sinterização de materiais cerâmicos a 750, 850 e 950°C com adição de 0, 10, 20 e 30% de PAE.

Os resultados de emissões atmosféricas de cloro livre apresentam-se abaixo do limite de quantificação do método, que é de 2,54 mg, sendo utilizado este valor para calcular a concentração de cloro livre, que é  $<4,0 \text{ mg/Nm}^3$ . Além disso, as legislações referenciadas CONAMA nº 264 (BRASIL, 1999), CONSEMA nº 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a), CONAMA nº 316 (BRASIL, 2002) e NESHAP (EPA, 2015) não contemplam limites de emissão atmosférica para cloro livre.

A Tabela 21 apresenta os resultados de emissões atmosféricas para HCl coletado nas diferentes formulações e temperaturas de sinterização. Cabe ressaltar que foram detectados somente em 4 condições, 10% de PAE a 850°C, 20% de PAE a 850°C, 30% de PAE a 750°C e 30% de PAE a 950°C, sendo a maior emissão atmosférica referente à 30% de PAE a 950°C. Porém, na maioria destas condições, não se detectou emissão atmosférica para a duplicata, portanto, o desvio padrão não foi calculado. As taxas de emissão atmosférica para este parâmetro não foram incluídas na Tabela 21, pois apresentaram-se todas inferiores a  $3,67\text{E}^{-04} \text{ kg/h}$ .

Tabela 21 - Concentrações atmosféricas de HCl segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização

PAE (%)	T (°C)	HCl (mg)	Volume gás (Nm <sup>3</sup> )	Concentração ± dp (mg/Nm <sup>3</sup> )
0	750	<2,03	0,7133	<2,85
0	850	<2,03	0,7125	<2,85
0	950	<2,03	0,7037	<2,89
10	750	<2,03	0,7004	<2,90
10	850	2,67	0,7213	3,70 ±0,135
10	950	<2,03	0,7072	<2,87
20	750	<2,03	0,7058	<2,88
20	850	3,06	0,7035	4,35
20	950	<2,03	0,7043	<2,88
30	750	2,80	0,7052	3,97
30	850	<2,03	0,7061	<2,88
30	950	4,31	0,7047	6,12

**Legenda:** dp = desvio padrão

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Comparando-se as concentrações com as normas CONAMA n° 264 (BRASIL, 1999) e CONSEMA n° 02 (RIO GRANDE DO SUL, 2000a), cujo limite de emissão atmosférica para HCl é de 1,8 kg/h, observa-se que todas as combinações de formulação e temperatura testadas atendem à especificação, pois conforme mencionado, ficam abaixo de 3,67E<sup>-04</sup> kg/h.

Por outro lado, podem ser feitas comparações com a NESHAP (EPA, 2015), equivalente a 25,85 kg/h também para a soma de compostos clorados inorgânicos. Os resultados das somas das taxas são apresentados na Tabela 22 e encontram-se de acordo com a referida norma em todas as condições de formulação e temperatura testadas.

Tabela 22 - Soma das taxas de emissão atmosférica dos compostos inorgânicos clorados segundo teores de PAE na formulação e temperaturas de sinterização

PAE (%)	T (°C)	Taxa (kg/h) cloro livre	Taxa (kg/h) HCl	Soma dos compostos inorgânicos clorados (kg/h)
0	750	<2,11 E <sup>-04</sup>	<1,69 E <sup>-04</sup>	<3,79 E <sup>-04</sup>
0	850	<2,12 E <sup>-04</sup>	<1,69 E <sup>-04</sup>	<3,81 E <sup>-04</sup>
0	950	<2,15 E <sup>-04</sup>	<1,72 E <sup>-04</sup>	<3,88 E <sup>-04</sup>
10	750	<2,16 E <sup>-04</sup>	<1,72 E <sup>-04</sup>	<3,88 E <sup>-04</sup>
10	850	<2,10 E <sup>-04</sup>	2,21 E <sup>-04</sup>	<4,31 E <sup>-04</sup>
10	950	<2,14 E <sup>-04</sup>	<1,71 E <sup>-04</sup>	<3,84 E <sup>-04</sup>
20	750	<2,15 E <sup>-04</sup>	<1,72 E <sup>-04</sup>	<3,87 E <sup>-04</sup>
20	850	<2,17 E <sup>-04</sup>	2,62 E <sup>-04</sup>	<4,79 E <sup>-04</sup>
20	950	<2,13 E <sup>-04</sup>	<1,70 E <sup>-04</sup>	<3,84 E <sup>-04</sup>
30	750	<2,17 E <sup>-04</sup>	2,39 E <sup>-04</sup>	<4,56 E <sup>-04</sup>
30	850	<2,16 E <sup>-04</sup>	<1,73 E <sup>-04</sup>	<3,89 E <sup>-04</sup>
30	950	<2,16 E <sup>-04</sup>	3,67 E <sup>-04</sup>	<5,84 E <sup>-04</sup>

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Combinando os resultados de emissão atmosférica do presente trabalho aos de lixiviação e solubilização, referente às amostras preparadas com 20% de PAE a 750°C (Tabela 17 e 18), é possível verificar que os compostos inorgânicos clorados não são emitidos como efluente atmosférico em quantidades superiores aos valores estabelecidos na NESHAP (EPA, 2015), mas a estrutura cerâmica não os imobiliza por completo, visto que cloro foi detectado no extrato solubilizado em concentração de 7,73 mg/L.

Pureza (2004) também estudou emissões atmosféricas de Cl em massas cerâmicas com 0 e 16,7% de PAE. A amostra com 0% de PAE, sinterizada a 1000°C, apresentou 34,0 mg/L, enquanto que para a formulação com 16,7% de PAE a 1100°C se obteve 279,0 mg/L. Além disso, ao sinterizar a formulação com 16,7% a 950°C, o autor encontrou 88,0 mg/L de Cl. Logo, a adição de PAE elevou a concentração de Cl nas emissões atmosféricas coletadas, assim como o aumento de temperatura também contribuiu para aumentar as mesmas. Uma vez que o autor expressou o parâmetro em cloro total e não analisou o teor de Cl no PAE, não é possível fazer uma comparação entre os estudos. Esses resultados são complementados pelos ensaios de solubilização, que apontaram maior valor no extrato obtido para as amostras processadas a 950°C (5,6 mg/L) do que a 1100°C (4,1 mg/L), uma vez que nessa temperatura a emissão atmosférica do elemento foi menor.

No entanto, observando-se a metodologia utilizada por Pureza (2004), verifica-se que esta não é adequada para a coleta de emissões atmosféricas de

cloro, uma vez que utilizou somente água como solução absorvente. A água é eficiente para coleta de HCl e parte do cloro livre, sendo a outra parte absorvida através de uma solução de NaOH 5% em peso, segundo indicado pela L 9.231 (CETESB, 1994).

Em um panorama completo das emissões atmosféricas monitoradas, em função dos resultados apresentados para Pb, cujo limite foi excedido em algumas das condições avaliadas, o processamento do material cerâmico se restringe ao teor máximo de adição de 30% de PAE na temperatura de 750°C. Ressalta-se ainda que neste estudo foram adotados métodos de coleta adequados aos parâmetros que se desejam analisar, a fim de se obter resultados confiáveis que possam embasar outras pesquisas e, posteriormente, a evolução do estudo para escala industrial.

Por fim, destaca-se a importância da caracterização de emissões atmosféricas em diferentes condições operacionais, pois, segundo Gonçalves et al (2011), permite identificar as circunstâncias na qual ocorrem as principais emissões atmosféricas bem como estabelecer as ações para sua redução.



## 5 CONCLUSÃO

A partir da discussão dos resultados de caracterização realizados na argila e no PAE, em atendimento ao primeiro objetivo específico proposto neste trabalho, pode-se concluir que:

- a argila possui como elementos majoritários Al e Si, além de K em maior quantidade, associados aos argilominerais caulinita e muscovita. Possui também hematita que confere cor avermelhada ao material sinterizado. Seu tamanho de partícula é superior ao do PAE, com formato irregular, possuindo massa específica inferior.

- o PAE possui como elementos majoritários Fe e Zn, associados às fases cristalinas zincita, franklinita e magnetita. Possui metais alcalinos que promovem o efeito fundente em temperatura acima de 1100°C. Sua granulometria é fina e as partículas possuem, em geral, formato arredondado e tendem a se aglomerar.

Como efeitos do tratamento térmico das massas cerâmicas formuladas com a argila e o PAE estudados, observaram-se variações de volume, porosidade, resistência mecânica e aspecto físico. As comparações realizadas entre as diferentes formulações e temperaturas atendem ao segundo objetivo específico deste trabalho, podendo-se concluir em uma avaliação geral das propriedades tecnológicas que:

- a adição de 10 e 20% de PAE a 850 e 950°C produz material indicado para fabricação de tijolos em termos de resistência a flexão e absorção de água.

- a adição de PAE em matriz cerâmica, de modo geral, promoveu maior absorção de água e decaimento da resistência mecânica quando comparado à formulação de referência, com retração variável dependendo do percentual de PAE.

Em cumprimento aos demais objetivos específicos definidos, em termos ambientais de avaliação, pode-se concluir que:

- os corpos de prova com PAE testados nos ensaios de lixiviação e solubilização demonstram que adições de até 20% de PAE e temperatura de 750°C produzem materiais classificados em função do teor de Al como Classe IIA não inerte, conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004d).

- quanto às emissões atmosféricas, com exceção do teor de 30% de PAE produzido a 850°C e 0% de PAE a 750°C, as demais combinações de formulação e

temperatura testadas estão de acordo com as normas de referência, não havendo legislação específica para reciclagem e coprocessamento em fornos de olaria.

- ao avaliar e interpretar as análises em conjunto, verifica-se que o Cd, presente em baixo teor no PAE, não apresenta emissão atmosférica, lixiviação ou solubilização em valores detectáveis para formulações com 20% de PAE processadas a 750°C. Pb e Zn, por sua vez, apresentaram lixiviação (para Pb), solubilização (para Zn) e emissão atmosférica, não sendo completamente imobilizados pela estrutura cerâmica. Cloro solubilizou como cloreto, no entanto, nestes mesmos corpos de prova não houve emissão atmosférica detectável como cloro livre ou mesmo HCl.

Considerando todos os resultados de desempenho técnico e ambiental, o aspecto final do material cerâmico em termos de cor e a presença de deformações na superfície, além da facilidade de processamento, indica-se o uso de até 10% de PAE para fabricação de tijolos cerâmicos a partir de 850°C, prevendo-se assim sua conformidade com os parâmetros exigidos pela legislação e pelo mercado.

Por fim, ao abordar a perspectiva de emissões atmosféricas, destaca-se o diferencial desta pesquisa, cujo público-alvo se estende para além da comunidade acadêmica, buscando a conscientização, em especial, das empresas envolvidas nos processos de reciclagem de resíduos perigosos. A tendência é de que alternativas de negócios baseadas nos pilares da sustentabilidade econômica, social e ambiental conquistem cada vez mais espaço em nossa sociedade, de modo que a adaptação de processos produtivos para viabilizar o uso de novas matérias-primas, como o PAE, seja uma prática comum entre as empresas futuramente. Para tanto, o investimento em pesquisas e tecnologias desenvolvidas por profissionais multidisciplinares se faz necessário, com vistas a se encontrar o ponto de equilíbrio entre as metas estabelecidas pelas organizações, as exigências do mercado e a conformidade com a legislação e demais requisitos regulamentares aplicáveis.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

- a) a avaliação em temperaturas de sinterização a partir de 1100°C para verificação de possíveis alterações pela formação de fase vítrea, o que pode acarretar em resistências adequadas para a produção de telhas e em uma classificação do material em Classe IIB inerte;
- b) a avaliação de menores teores de adição de PAE à formulação;
- c) a análise das fases cristalinas formadas nas amostras do material após a sinterização para melhor compreensão dos fenômenos associados ao tratamento térmico;
- d) a inclusão de novos parâmetros para monitoramento das emissões atmosféricas, tais como material particulado, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, visando o avanço da pesquisa para a escala industrial;
- e) a análise térmica simulando a sinterização do corpo cerâmico para assim verificar mudanças de massa e fases com a temperatura;
- f) a realização de balanço de massa do processo de sinterização, focando em alguns elementos importantes como Fe e Zn;
- g) a realização de modelagem termodinâmica via *factsage* para buscar informações sobre formação e estabilidade de compostos nas temperaturas de trabalho da sinterização.



## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **CEMP 120 Materiais para fundição – Determinação da perda ao fogo**. 2015

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **O setor ceramista e o meio ambiente: guia prático para o licenciamento ambiental**. Recife: CPRH, 2010. 17 p.

AGRA, A. A.; FERREIRA; F. B.; FLORES, B. D.; VILELA, A. C. F. **Avaliação da autorredução de misturas de pó de aciaria elétrica e coque de petróleo por perda de massa e difração de raios x**. 71º Congresso Anual da ABM – Internacional e 16º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas 2016, Rio de Janeiro, RJ.

ALVES, J. D. **Materiais de Construção**. Editora da UFG e Editora da UCG. 8 ed. Goiânia. 2006. 256 p.

AMBRÓSIO, M. C. R. **Obtenção de blocos cerâmicos leves utilizando argilas caulínicas do Estado do Rio de Janeiro com adição de agentes formadores de poros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTC C 210/95 – Standart Test Method for Reheat Change of Insulating Firebrick**. 2014.

\_\_\_\_\_. **ASTC C 1161/18 – Standart Test Method for Flexural Strenght of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). **Informações Técnicas – Processos de Fabricação**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>. Acesso em: 28 out. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). \_\_\_\_\_. NBR 7180: **Solo** – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2016a.

\_\_\_\_\_. NBR 10004. **Resíduos sólidos** – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

\_\_\_\_\_. NBR 10004: **Resíduos sólidos** – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

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

\_\_\_\_\_. NBR 10007: **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

\_\_\_\_\_. NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004d.

\_\_\_\_\_. NBR 15270-1: **Componentes cerâmicos**: Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2017a.

\_\_\_\_\_. NBR 15270-2: **Componentes cerâmicos**: Blocos e tijolos para alvenaria estrutural. Parte 2: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2017b.

\_\_\_\_\_. NBR 15310: **Componentes cerâmicos**: Telhas. Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

BALATON V. T., GONÇALVES P. S., FERRER L. M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, 2002.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. Matérias-primas para la fabricación de suportes de baldosas cerâmicas. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE. **Faenza Editrice Iberica**, Espanha, 292 p., 1997.

BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994. 935 p.

BERND, M. G. S. **Estudo da lixiviação e da mobilidade de metais contidos no pó de aciaria elétrica: avaliação de normas de lixiviação**. 2005. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BERSCH, R. A. **Avaliação da ação da fluorescência em cerâmica vermelha com adição de lodo de fosfatização**. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2011.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 03, de 28 de junho de 1990. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>.

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999. **Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=262>>.

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA nº 316, de 29 de outubro de 2002. **Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31602.html>>.

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006. **Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.**

Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>

\_\_\_\_\_. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12305 de 02 de agosto de 2010.

BREHM, F. A. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil.**

2004. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

BREHM, F. A.; GRAFFITTI, D. F.; VILELA, A. C. F.; MORAES, C. A. M.; MAFALDO, I. **Caracterização química, térmica e estrutural de pós de aciaria elétrica.**

SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, 13., Salvador, 2001. Anais... Salvador: ABM, 2001.

BUITRAGO, L. J. H.; BENEDUCE, F.; PRADA, I. D.; SILVA, G. F. B. L. **Avaliação microestrutural, termoquímica e mecânica do comportamento de pelotas autorredutoras a base de poeira de aciaria elétrica contendo zinco para o processo Waelz.**

46º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 17º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 4º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. Rio de Janeiro, 2016.

BUZIN, P. J. W. K.; HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. **J. Mater. Res. Technol.**, 2016.

CAHILL, C. A.; NEULAND, L. W. Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. **Environ. Anal. Chem.**, v. 11, 227, 1982.

CAMPOS, L. F. A., MACEDO, R. S., KIYOHARA, P. K., FERREIRA, H. C.

Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, 1999.

CARDOSO, M. D. **Reciclagem de escória de forno panela de aciaria elétrica em material cerâmico.**

São Leopoldo, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.

CASTRO, T. M. **Solidificação/Estabilização de Lodo Gerado no Tratamento de Efluente de Lavanderia Industrial Têxtil em Blocos Cerâmicos Acústicos e Seu Desempenho em Câmara Reverberante.**

86 f. Maringá, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) -- Escola de Engenharia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Siderurgia no**

**Brasil 2010 – 2025: subsídios para tomada de decisão.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

COLATTO, D. **Utilização de resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes de indústria de papel como matéria-prima na fabricação de cerâmica vermelha.** Porto Alegre, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **L 9.221 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação dos Pontos de Amostragem: Procedimento.** CETESB, São Paulo, SP, 1990.

\_\_\_\_\_. **L 9.222 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação da Velocidade e Vazão dos Gases: Método de Ensaio.** CETESB, São Paulo, SP, 1992a.

\_\_\_\_\_. **L 9.223 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação da Massa Molecular Seca e do Excesso de Ar do Fluxo Gasoso: Método de Ensaio.** CETESB, São Paulo, SP, 1992b.

\_\_\_\_\_. **L 9.224 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação da Umidade dos Efluentes: Método de Ensaio.** CETESB, São Paulo, SP, 1993.

\_\_\_\_\_. **L 9.225 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação de Material Particulado: Método de Ensaio.** CETESB, São Paulo, SP, 1995.

\_\_\_\_\_. **L 9.231 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação de Cloro Livre e Ácido Clorídrico – Método de Ensaio.** CETESB, São Paulo, SP, 1994.

\_\_\_\_\_. **E 16.030 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Calibração dos Equipamentos Utilizados na Amostragem de Efluentes Gasosos.** CETESB, São Paulo, SP, 2009.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). Instituto Aço Brasil. **A indústria do aço no Brasil.** Brasília: CNI, 2012. 48 p.

CURTO, K. A. S. R.; TEIXEIRA, V. F.; BURATTO, M. C.; FREDEL, D. H. **Comparação entre métodos de plasticidade em materiais argilosos, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT,** Porto Alegre RS, 28/11 a 02/12 de 2004, CD-ROM.

DA SILVA, P. L. B. **Obtenção e caracterização de cerâmica vermelha utilizando na matéria-prima resíduo argiloso do rerrefino de óleos minerais.** Porto Alegre, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DIAS, C. A. C. M. **Reciclagem de lama de alto-forno em cerâmica vermelha.** 142 f. Campos dos Goytacazes, 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2011.

ENERGÉTICA Qualidade do Ar. **CIPA Coletor Isocinético para Poluentes Atmosféricos – Manual de Operação**. Disponível em:

<[http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1\\_manual-cipa\\_rev\\_01.pdf](http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-cipa_rev_01.pdf)>. Rio de Janeiro, 2013.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 1A – Small Ducts**, U.S. E.P.A., Washington, DC. 2017a.

\_\_\_\_\_. **Method 29 – Metals Emissions from Stationery Sources**, U.S. E.P.A., Washington, DC. 2017b.

\_\_\_\_\_. **Method 1 – Sample and Velocity Traverses for Stationery Sources**, U.S. E.P.A., Washington, DC. 2017c.

\_\_\_\_\_. **NESHAP for Brick and Structural Clay Products Manufacturing; and NESHAP for Clay Ceramics Manufacturing**, U.S. E.P.A., Washington, DC. 2015.

\_\_\_\_\_. **Onsite Engineering Report for Waterways Experiment Station for K061**, U.S. E.P.A., Washington, DC. 1988.

EUROPEAN STANDARD. **EN 12457-2**. 2002. Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).

EVANS, L. J. Chemistry of metals retention by soils. **Environ.Sci.Technol.**, v. 23, n. 9, p. 1046 – 1056, 1989.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG); FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (FEAM). **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Vermelha**. Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_ceramica.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_ceramica.pdf)>. Acesso em: 28 out. 2016.

FIGUEIREDO, J. D. C.; TUBINO, R. M. C. **Aplicação de uma fração do resíduo do Shredder na fabricação de tijolos**. 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre, 2016.

FIGUEIREDO, S. C. **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha**. 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Limpas no Processo Produtivo) -- Programa de Pós-graduação em Gerenciamento e Tecnologias Limpas no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2008.

FLORÊNCIO R. S. V.; GOUVÊA, D.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. **Fabricação de Tijolos com Matérias Primas Argilosas do Município de Salto e Indaiatuba e com pó de aciaria elétrica**. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, jul. 2003.

GALÁN-ARBOLEDAS, R. J.; DIEGO, J. A.; DONDI, M.; BUENO, S. Energy, environmental and technical assessment for the incorporation of EAF stainless steel slag in ceramic building materials. **Journal of Cleaning Production**, v. 142, p. 1778 – 1788, 2017.

GERDAU. **Relatório anual 2007**. 2007. Porto Alegre. Disponível em: <[http://www.gerdau.com/upload/pt-BR/gerdau\\_ra\\_2007.pdf](http://www.gerdau.com/upload/pt-BR/gerdau_ra_2007.pdf)>.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; FERNANDES, A. P.; MONTEIRO, C.; TARELHO, L.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4533 – 4545, 2011.

GRILLO, F. F.; SOBRINHO, V. P. M.; OLIVEIRA, J. R.; SAMPAIO, R. A.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa líquido. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 1 -7. 2013.

GRUPO VOTORANTIM. **Relatório Comercial 2012**. Material interno do Grupo Votorantim, 2012.

GUÉZENNEC, A-G.; HUBER, J-C.; PATISSON, F.; SESSIECQ, P.; BIRAT, J-P.; ABLITZER, D. **Dust formation in Electric Arc Furnace**: Birth of the particles. *Powder Technology*. n. 157, p. 2–11, 2005.

HAVLIK, T.; TURZAKOVA, M.; STOPIC, S.; FRIEDRICH, B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 77, p. 41–50, 2005.

HOLANDA, J. N. F.; PINHEIRO, B. C. A. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 237-243, 2010.

HUBER, J. C.; PATISSON, F.; ROCABOIS, P.; BIRAT, J. P.; ABLITZER, D. Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 2., 1999, San Sebastián. **Proceedings of the “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology”**. San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p. 1483-1491.

INSTITUTO AÇO BRASIL (IAB). **Aço & sustentabilidade**. (folder). Rio de Janeiro, 2017.

\_\_\_\_\_. **Relatório de sustentabilidade**. 2016. 10<sup>a</sup> ed. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>>. Acesso em: 9 out. 2016.

JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A.; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; SOUZA, C. M.; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; FURIATTI, L. E. **Controle ambiental das indústrias de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002. 302p.

JÚNIOR, J. A. C.; LACAVAL, P. T. **Emissões em Processos de Combustão**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

JUNIOR, M. C.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L. C. **Argilas para cerâmica vermelha**. In: LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. (Orgs.). Rochas e minerais industriais: usos e especificações. 1 ed. Rio de Janeiro, 2005.

KARAYANNIS, V. 2014. **Extruded and sintered clay ceramics containing steelmaking dust**. ICAMS 2014 – 5th International Conference on Advanced Materials and Systems. Bucharest, 2014.

KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2010. v. 1, cap. 18, p. 565-588.

KOT, A.; NAMIESNIK, J. The role of speciation in analytical chemistry. TrAC Trends in **Analytical Chemistry**, v. 19, n. (2-3), p. 69-79, 2000.

KUKURUGYA, F.; HAVLIK, T.; KEKKI, A.; FORSÉN, O. Characterization of dusts from three types of stainless steel production equipment. **Metall**, v. 67, n. 4, p. 154 – 159, 2013.

KULAKOWSKI, M. P.; BREHM, F. A.; KAZMIERCZAK, C. S.; MACIEL, E. F.; LUNCKES, M. **Avaliação Ambiental de Produtos e Sistemas Construtivos Inovadores com Resíduos: Lixiviação e Solubilização**. In: Claudio de Souza Kazmierczak, Márcio Minto Fabrício. (Org.). Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Materiais e Sustentabilidade. 1ed. São Carlos: Editora Scienza, 2016, p. 37-76.

LENGLER, H. C. M.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 14, n. 4, p.14-23, Jul./Ago. 2009. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v14n4/v14n4a03.pdf>>.

LOBATO, N. C. C. **Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria siderúrgica**. 2014. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

LUCAS, E. F. A.; CARANASSIOS, A.; BORLINI, M. C. **Estudos preliminares de caracterização da argila do Vale do Mulembá – ES**. XV Jornada de Iniciação Científica CETEM. 2007.

MACHADO, A. T.; MATOS, J. R.; MACHADO, S. L.; VELENZUELA-DIAZ, F. R.; SOUZA, C. A. **Solidification of the electric steel dust in ceramics**. In: Ptech 2005, 2005, Salvador. Ptech 2005, 2005. p. 01-06.

MACHADO, J. G. M. S.; BREHM, F. A.; MORAES, C. A. M.; SANTOS, C. A.; VILELA, A. C. F. Characterization study of electric arc furnace dust phases. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 41-45. 2006a.

MACHADO, J. G. M. S.; BREHM, F. A.; MORAES, C. A. M.; SANTOS, C. A.; VILELA, A. C. F.; CUNHA, J. B. M. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 953 – 960, 2006b.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo de caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

MATSUURA, H.; YAJIMA, K.; TSUKIHASHI, F. Chlorination and evaporation behaviours of zinc and lead at chlorinating and oxidising atmosphere. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 120, n. 4, p. 235 – 239, 2011.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. A Curva de Gresificação: Parte I. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 1, n. 4, p. 30-31, ago./dez. 1996. Disponível em: <[http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v01n45/v1n45\\_5.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v01n45/v1n45_5.pdf)>.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos com matérias-primas cerâmicas alternativas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v.6, n.2, p.303-313, 2002.

METZ, J. C. **Avaliação do uso combinado de pó de aciaria elétrica (PAE) com resíduo de forno de cal (RFC) no tempo de pega da pasta de cimento**. 2016. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio soa Sinos, São Leopoldo, 2016.

MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Utilização de Pó de Aciaria em Massa de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v.8 n. 5/6, p. 14-17, 2003.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Effect of oil waste addition to clay ceramic. **Ceramics International**, V. 31, p. 353-358, 2005.

MORCALI, M. H.; YUCEL, O.; AYDIN, A.; DERIN, B. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of Waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. **J. Min. Metall.**, v. 48, n. 2, p. 173 – 184, 2012.

MORENO, M. M. T. **Argilas**: Composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas. Tese (Livre-Docente para Argilas em Cerâmicas). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rio Claro, 2012.

MORETE, G. F., PARANHOS, R.P.R., HOLANDA, J.N.F. Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem. **Revista Matéria**, p. 232-237. 2006.

MOTTA, J. M.; JR, M. C.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.7, n. 1, p 33-40, jan./fev. 2002. Disponível em: <[http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v07n01/v7n1\\_4.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v07n01/v7n1_4.pdf)>.

MOURÃO, M. B. (coord.). **Introdução à siderurgia**. São Paulo, ABM, 2011.

MYMRIN, V.; NAGALLI, A.; CATAI, R. E.; IZZO, R. L. S.; ROSE, J.; ROMANO, C. A. Structure formation process of composites on the base of hazardous electric arc furnace dust for production of environmentally clean ceramics. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 888 – 894, 2016.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Ed da Universidade de São Paulo, 1973. 325 p.

NYRENDA, R. The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. **Minerals Engineering**, v. 4, n. 7-11, p. 1003-1025, 1991.

OLIVEIRA, G. E., HOLANDA, J. P. F. Análise do impacto ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, p. 185 – 189, 2004.

OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P. E.; KATSIAPI, A.; AGATZINI-LEONARDOU. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, 2010, p. 1-7.

PAULA, L. N.; GIUSTO, L. A. R.; FILHO, R. C. R.; CASTILHO, L. R.; MAGALHÃES, F.; ROSMANINHO, M. G.; LIMA, D. Q. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1332 – 1337, 2013.

PAULINO, M. A. S. **Caracterização da poeira de aciaria elétrica e estudo termodinâmico visando a recuperação da ferrita de zinco  $ZnFe_2O_4$** . 2013. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) -- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

POLSILAPA, S.; SADEDIN, D. R.; GRAY, N. B. **Treatment of EAF dust and zinc ferrite – Thermodynamics and Kinetics**. European Metallurgical Conference 2009.

PRACIDELLI, S.; F. G. MELCHIADES. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n.1, p. 31-35, 1997.

PUREZA, J. C. C. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha**: aspectos tecnológicos e ambientais. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

QUINA, M. M. J. **Processos de inertização e valorização de cinzas volantes: Incineração de resíduos sólidos urbanos**. 2005. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) -- Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2005.

RAMOS, R. A. **Caracterização do pó de aciaria elétrica e estudo da viabilidade de processos de aproveitamento**. 2013. 54 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) -- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

RANITOVIĆ, M. KAMBEROVIĆ, Ž., KORAC, M., GAVRILOVSKI, M., ISSA, H., ANĐIĆ, Z. Investigation of possibility for stabilization and valorization os electric arc furnace dust and glass from electronic waste. **Science of Sintering**, v. 46, p. 83 – 93, 2014.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual de Meio Ambiente. Resolução CONSEMA nº 02/2000. **Dispõe de norma sobre o licenciamento ambiental para coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer**. 2000a.

\_\_\_\_\_. Conselho Estadual de Meio Ambiente. Resolução CONSEMA nº 009/2000. **Dispõe de norma sobre o licenciamento ambiental para coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer**. 2000b.

\_\_\_\_\_. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM). Portaria FEPAM nº 01/2018. **Diretriz Técnica que estabelece condições e os limites máximos e emissão de poluentes atmosféricos a serem adotados pela FEPAM para fontes fixas e dá outras providências**.

\_\_\_\_\_. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM). Portaria FEPAM nº 029/2017. **Estabelece a exigência de Acreditação ou Reconhecimento para os laboratórios de análises ambientais no âmbito do território do Estado do Rio Grande do Sul**.

ROCHA, G. P.; MONTEIRO, M. I. C.; CARNEIRO, M. C. **Determinação de metais-traço por ICP-OES em amostras de minério**. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM. Anais. 2007

ROCHA, M. SENAI do Ceará vence competição de metalurgia entre profissionais das Américas. **Agência CNI de Notícias**, 15 jan. 2015. Disponível em: <<http://www.portaldaindustria.com.br/cni/imprensa/2015/01/1,54830/senai-do-ceara-vence-competicao-de-metalurgia-entre-profissionais-das-americas.html>>.

ROSA, M. A. **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto à imobilização de cromo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SALADO, G. C.; SICHIERI, E. P. Metodologias para Avaliação da Estabilização/Solidificação (Encapsulação) de Resíduos Industriais para Uso em Matrizes Cimentícias, Poliméricas e Cerâmicas e para Desenvolvimento de Produtos para a Construção Civil. In: KAZMIERCZAK; C. S.; FABRICIO, M. M. (Org.).

**Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Materiais e Sustentabilidade.** Porto Alegre: ANTAC, 2016. P. 7-36.

SIKALIDIS, C.; MITRAKAS, M. Utilization Arc Furnace Dust as Raw Material for the Production of Ceramic and Concrete Building Products. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A: Toxic/Hazardous Substances and environmental Engineering, v. 41, n. 9, p. 1943 - 1954, 2006.

SILVA, F.T.; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M.C. **Avaliação da viabilidade termodinâmica da lixiviação de ferritas de zinco em poeiras de fornos elétricos a arco.** In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2002, Recife-PE. Anais do XIX ENTME. São Paulo-SP: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. 1. p. 146-151, 2002.

SILVA, M. A. R. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais:** estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, M. C. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos:** controle das emissões atmosféricas de zinco. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SILVA, M.C.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Characterisation of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 35, p. 315-320, 2008.

SOARES, R. A. L. **Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais.** 2008. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOBRINHO, V. P. F. M. **Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro gusa líquido.** 2012. 106 p. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2012.

SOBRINHO, V. P. F. M.; OLIVEIRA, J. R.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de poeira de aciaria elétrica.** In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão, SP, p. 7361 – 7368, 2010.

SOFILIC, T.; MIOC, A. R.; STEFANOVIC, S. J.; RADOVIC, V. N.; JENKO, M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, p. 59 – 70, 2004.

SOUZA, C. A. C.; MACHADO, A. T.; LIMA, L. R. P. A.; CARDOSO, R. J. C. Stabilization of electric-arc furnace dust in concrete. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 513 – 519. 2010.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Edgard Blucher: São Paulo, 1989).

SOUZA, V. P.; TOLEDO, R.; VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S. C.; VARGAS, H.; JR, R. T. F. Avaliação de gases poluentes oriundos da queima de argila com adição de escória de aciaria. **Cerâmica**, v. 54, p. 472 – 475, 2008.

STATHOPOULOS, V. N.; PAPANDREOU, A.; KANELLOPOULOU, D.; STOURNARAS, C. J. Structural ceramics containing electric arc furnace dust. **Hazard. Mater.**, v. 262, p. 91–99, 2013.

TECNAL. **Manual de Instruções ISOTEC Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos TE-753**. Paricicaba, SP, 2017.

TEIXEIRA, S. R. **Caracterização de argilas usadas para produção de cerâmica vermelha e estudo das alterações nas suas propriedades pela adição de resíduos**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2006.

TELLES, V. B. **Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco**. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TELLES, V. B.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Produção de sínter de minério de ferro utilizando poeira de aciaria elétrica como matéria-prima. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. São Paulo, v. 10, n. 1, p. 72 – 77, jan - mar, 2013.

TELOEKEN, A. C. **Utilização de lodo galvânico como em matéria-prima em cerâmica vermelha: obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais**. Porto Alegre, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VARGAS, A. S. **Estudo da viabilidade do uso do pó de aciaria elétrica a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

VARGAS, A. S.; MASUERO, A. B.; VILELA, A. C. F. Estudo microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de cimento Portland com pó de aciaria elétrica (PAE). **Ambiente Construído**, v. 4, n. 2, p. 7 – 18, 2004.

VENTURELLI, C.; PAGANELLI, M. Sintering behaviour of clays for the production of ceramics. **cfi/Berichte der DKG**, v. 84, n. 5, p. E1–E3, 2007.

VERHULST, D. et al. Thermodynamics behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. **Environ. Sci. Techn.**, v. 30, p. 50-56, 1996.

VERÇOSA, E. J. **Materiais Cerâmicos**. In: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, 5, 1994, Rio de Janeiro, 526-570.

VICENZI, J. **Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha**. Dissertação de Mestrado em Engenharia – PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 1999.

VIEIRA, C. M. F. et al. Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. **J. Mater. Res. Technol**, v. 2, n. 2, p. 88 – 92, 2013.

VIGANO, J. B.; WILBERG, K. Q.; KAUTZMANN, R. M.; LENZ, D. M. Recuperação de zinco do pó de exaustão de indústria siderúrgica em meio alcalino. **Revista Matéria** (UFRJ), Rio de Janeiro, v. 9, n.4, p. 437-444, 2004.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5a edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1992.

WIENERBERGER. **The world of brick production. 2016**. Disponível em: <<http://clay-wienerberger.com/expertise/the-world-of-brick-production->>.

YOO, J. M.; KIM, B. S.; LEE, J.; KIM, M. S.; NAM, C. W. Kinetics of the Volatilization Removal of Lead in Electric Arc Furnace Dust. **Materials Transactions**, v. 46, n. 2, p. 323 – 328, 2005.

YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 2: Lixiviação. **Cerâmica industrial**, v. 10, n. 4, p. 35-40, 2005.

YOUCAI, Z., LIJIE, S., GUOJIAN, L., Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. **J. Haz. Mater.**, v. 95, n. (1-2), p. 47-63, 2002.

ZABETT, A.; LU, W.-K. Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. **Elsevier**, v. 32, p. 535 – 542, 2008.



## APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA ARGILA					
Φ peneira mm	Análise 1	Análise 2	Média retida	% retida acumulada	% passante
2000	0	0	0	0,00	100,00
1674	0	0	0	0,00	100,00
1408	0	0	0	0,00	100,00
1184	0	0	0	0,00	100,00
995,5	0	0	0	0,00	100,00
837,1	0	0	0	0,00	100,00
703,9	0	0	0	0,00	100,00
591,9	0	0	0	0,00	100,00
497,8	0	0	0	0,00	100,00
418,6	0	0	0	0,00	100,00
352	0	0	0	0,00	100,00
296	0	0	0	0,00	100,00
248,9	0	0	0	0,00	100,00
209,3	0	0	0	0,00	100,00
176	0	0	0	0,00	100,00
148	0	0	0	0,00	100,00
124,4	0	0	0	0,00	100,00
104,6	0	0	0	0,00	100,00
87,99	0	0	0	0,00	100,00
73,99	0	0	0	0,00	100,00
62,22	0	0	0	0,00	100,00
52,32	0	0	0	0,00	100,00
44	0	0	0	0,00	100,00
37	0	0	0	0,00	100,00
31,11	0	0	0	0,00	100,00
26,16	0,37	0,36	0,365	0,37	99,64
22	0,56	0,56	0,56	0,93	99,08
18,5	0,88	0,91	0,895	1,82	98,18
15,55	1,38	1,44	1,41	3,23	96,77
13,08	2,11	2,19	2,15	5,38	94,62
11	3,08	3,18	3,13	8,51	91,49
9,25	4,29	4,36	4,325	12,84	87,17
7,78	5,63	5,61	5,62	18,46	81,55
6,54	6,91	6,77	6,84	25,30	74,71
5,5	7,92	7,68	7,8	33,10	66,91
4,62	8,51	8,29	8,4	41,50	58,51
3,89	8,57	8,43	8,5	50,00	50,01
3,27	8,5	8,51	8,505	58,50	41,50
2,75	7,91	8,03	7,97	66,47	33,53
2,312	6,97	7,13	7,05	73,52	26,48
1,944	5,84	5,98	5,91	79,43	20,57
1,635	4,71	4,81	4,76	84,19	15,81
1,375	3,74	3,78	3,76	87,95	12,05
1,156	2,98	2,99	2,985	90,94	9,07
0,972	2,47	2,46	2,465	93,40	6,60
0,817	2,15	2,13	2,14	95,54	4,46
0,687	1,88	1,84	1,86	97,40	2,60
0,578	1,44	1,4	1,42	98,82	1,18
0,486	0,85	0,82	0,835	99,66	0,34
0,409	0,35	0,34	0,345	100,00	0,00
0,344	0	0	0	100,00	0,00
0,289	0	0	0	100,00	0,00
0,243	0	0	0	100,00	0,00
0,204	0	0	0	100,00	0,00
0,172	0	0	0	100,00	0,00
0,145	0	0	0	100,00	0,00
0,122	0	0	0	100,00	0,00
0,102	0	0	0	100,00	0,00
0,086	0	0	0	100,00	0,00
0,072	0	0	0	100,00	0,00
0,061	0	0	0	100,00	0,00
0,051	0	0	0	100,00	0,00
0,043	0	0	0	100,00	0,00
0,036	0	0	0	100,00	0,00
0,03	0	0	0	100,00	0,00
0,0255	0	0	0	100,00	0,00
			100	100,00	

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO PAE					
Φ peneira (mm)	Análise 1	Análise 2	Média retida	% retida acumulada	% passante
2000	0	0	0	0,00	100,00
1674	0	0	0	0,00	100,00
1408	0	0	0	0,00	100,00
1184	0	0	0	0,00	100,00
995,5	0	0	0	0,00	100,00
837,1	0	0	0	0,00	100,00
703,9	0	0	0	0,00	100,00
591,9	0	0	0	0,00	100,00
497,8	0	0	0	0,00	100,00
418,6	0	0	0	0,00	100,00
352	0	0	0	0,00	100,00
296	0	0	0	0,00	100,00
248,9	0	0	0	0,00	100,00
209,3	0	0	0	0,00	100,00
176	0	0	0	0,00	100,00
148	0	0	0	0,00	100,00
124,4	0	0	0	0,00	100,00
104,6	0	0	0	0,00	100,00
87,99	0	0	0	0,00	100,00
73,99	0	0	0	0,00	100,00
62,22	0	0	0	0,00	100,00
52,32	0	0	0	0,00	100,00
44	0	0	0	0,00	100,00
37	0	0	0	0,00	100,00
31,11	0	0	0	0,00	100,00
26,16	0	0	0	0,00	100,00
22	0	0	0	0,00	100,00
18,5	0	0	0	0,00	100,00
15,55	0	0	0	0,00	100,00
13,08	0	0	0	0,00	100,00
11	0	0	0	0,00	100,00
9,25	0	0	0	0,00	100,00
7,78	0	0	0	0,00	100,00
6,54	0	0	0	0,00	100,00
5,5	0	0	0	0,00	100,00
4,62	0,42	0	0,21	0,21	99,79
3,89	0,58	0,42	0,5	0,71	99,29
3,27	0,8	0,64	0,72	1,43	98,57
2,75	1,1	0,94	1,02	2,45	97,55
2,312	1,42	1,29	1,355	3,81	96,20
1,944	1,69	1,6	1,645	5,45	94,55
1,635	1,86	1,83	1,845	7,30	92,71
1,375	2,04	2,05	2,045	9,34	90,66
1,156	2,43	2,46	2,445	11,79	88,22
0,972	3,29	3,33	3,31	15,10	84,91
0,817	4,95	5	4,975	20,07	79,93
0,687	7,61	7,67	7,64	27,71	72,29
0,578	10,83	10,85	10,84	38,55	61,45
0,486	13,04	12,89	12,965	51,52	48,49
0,409	13,03	12,65	12,84	64,36	35,65
0,344	10,36	10,21	10,285	74,64	25,36
0,289	8,18	8,43	8,305	82,95	17,06
0,243	6,49	6,88	6,685	89,63	10,37
0,204	4,43	4,79	4,61	94,24	5,76
0,172	2,79	3,06	2,925	97,17	2,84
0,145	1,52	1,71	1,615	98,78	1,22
0,122	0,78	0,89	0,835	99,62	0,39
0,102	0,36	0,41	0,385	100,00	0,00
0,086	0	0	0	100,00	0,00
0,072	0	0	0	100,00	0,00
0,061	0	0	0	100,00	0,00
0,051	0	0	0	100,00	0,00
0,043	0	0	0	100,00	0,00
0,036	0	0	0	100,00	0,00
0,03	0	0	0	100,00	0,00
0,0255	0	0	0	100,00	0,00
			100	100,00	