UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LUANA CECHIN

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DE MINÉRIO DE FERRO DA BARRAGEM DO FUNDÃO E ESCÓRIA DE ALTO-FORNO À CARVÃO VEGETAL

TESE

CURITIBA

LUANA CECHIN

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DE MINÉRIO DE FERRO DA BARRAGEM DO FUNDÃO E ESCÓRIA DE ALTO-FORNO À CARVÃO VEGETAL

Analysis of ceramic composite production's technical viability using iron ore residues from the Fundão Dam and slag from charcoal blast furnace

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Orientador: Prof. Dr. Vsévolod Mymrine

CURITIBA

2021



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Curitiba



LUANA CECHIN

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS UTILIZANDO RESÍDUOS DE MINÉRIO DE FERRO DA BARRAGEM DO FUNDÃO E ESCÓRIA DE ALTO-FORNO À CARVÃO VEGETAL

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutora Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Construção Civil.

Data de aprovação: 31 de Março de 2021

Prof Vsevolod Mymrine, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Alfredo Iarozinski Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Andre Nagalli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Andressa Antunes Bortoti, Doutorado - Universidade da Região de Joinville (Univille)

Prof.a Maria Jose Jeronimo De Santana Ponte, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/04/2021.

AGRADECIMENTOS

Neste momento é gratificante olhar para trás e lembrar as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas, portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem ter certeza que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a minha família pelo apoio ao longo desta jornada, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis, por todo o auxílio e incentivo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Vsévolod Mymrine (Seva) pela oportunidade, incentivo, compreensão e ajuda durante o desenvolvimento da pesquisa. Agradeço também aos demais Professores que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, em especial a Professora Karina, por toda ajuda, paciência e conselhos.

Agradeço aos participantes da banca de defesa, Professora Dr^a Andressa Antunes Bortoti, Professora Dr^a Maria Jose Jeronimo De Santana Ponte, Professor Dr. André Nagalli e Professor Dr. Alfredo Iarozinski Neto que aceitaram compor a banca, além de contribuírem com sugestões muito valiosas.

Agradeço ao Técnico dos laboratórios da UTFPR, Felipe, pela ajuda e tempo disponibilizado para que a realização dos ensaios fosse possível.

Agradeço ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR do Departamento de Geologia da UFPR.

Agradeço ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM da UTFPR campus Curitiba por ter permitido a realização das análises de MEV e EDS.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ da UTFPR campus Curitiba pelas análises de lixiviação e solubilidade.

Agradeço a Central de Análise – CA da UTFPR campus Pato Branco pelas análises de DTA e TGA.

Agradeço a todos os amigos e colegas do PPGEC, as amigas Ana, Alessandra, Aryane, Jéssica e Rosângela por toda a amizade, atenção e amadurecimento. Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa, expresso aqui os meus agradecimentos. E principalmente a Deus, por ter me proporcionado essa experiência.

RESUMO

CECHIN, Luana. Análise da viabilidade técnica da produção de compósitos cerâmicos utilizando resíduos de minério de ferro da Barragem do Fundão e escória de alto-forno à carvão vegetal. 2021. 150 f. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

As atividades industriais acabam por gerar resíduos que podem ser reaproveitados. Como exemplo destes tem - se a escória de alto-forno e a areia de fundição. Além disso, tem - se a extração do minério de ferro, que seu beneficiamento acaba por produzir resíduos que são depositados em barragens. Em 2015 ocorreu o rompimento da Barragem de Fundão, localizada em Mariana (MG), este acarretou no lançamento de milhões de metros cúbicos de resíduos do beneficiamento de minério de ferro, causando um desastre ambiental. Com isso, este trabalho tem por objetivo analisar a viabilidade técnica de produção de compósitos cerâmicos à base de resíduos de minério de ferro da Barragem de Fundão, escória de alto-forno a carvão vegetal e areia de fundição para a aplicação na construção civil. As matérias-primas foram coletadas, secas em estufa e caracterizadas guanto sua composição guímica, mineralógica, morfológica, granulométrica, análise térmicas, lixiviação e, densidade. Com as matérias-primas caracterizadas, foram desenvolvidos 25 compósitos variando-se o teor das matérias-primas. Estes foram queimados em temperaturas variando de 900°C a 1250°C. Os compósitos cerâmicos foram submetidos a ensaios de módulo de resistência à flexão, absorção de água, retração linear e densidade. Após a caracterização destes, foram adotados os compósitos 2, 21 e 24 de modo a analisar de forma individual a atuação de cada matéria-prima por meio de análise química, térmica, mineralógica, morfológica e lixiviação. Os compósitos 21 e 24 destacaram-se, visto que atendem ao mínimo referente ao módulo de resistência à flexão de 12 MPa. O aumento dos valores das propriedades mecânicas observadas ocorre em função do aumento da temperatura, ocasionando a síntese de novas formações amorfas e cristalinas. Os resultados permitem concluir que estes resíduos associados entre si podem ser utilizados em materiais de construção civil, contribuindo para diminuir a extração de recursos naturais, além de permitir a destinação correta destes, reduzindo os impactos ao ambiente e melhorando a qualidade de vida da sociedade que vive em seu entorno.

Palavras-chave: Resíduos de minério de ferro. Escória de alto-forno a carvão vegetal. Compósitos cerâmicos.

ABSTRACT

CECHIN, Luana. Analysis of ceramic composite production's technical viability using iron ore residues from the Fundão Dam and slag from charcoal blast furnace. 2021. 150 f. Thesis. (Graduate Program in Civil Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

Industrial activities generate waste that can be reused, such as blast furnace slag and foundry sand. Besides, we have the extraction of iron ore, whose processing produces waste deposited in dams. In 2015, the Fundão Dam, located in Mariana (MG), collapsed, resulting in the pouring of million cubic meters of waste from the iron ore processing, causing a environmental disaster. Thus, this work aims to analyze the technical feasibility of producing ceramic composites based on iron ore residues from the Fundão Dam, charcoal blast furnace slag, and foundry sand for civil construction application. The raw materials were collected, oven-dried, and morphological, mineralogical, characterized by chemical, aranulometric composition, thermal analysis, leaching, and density. After the raw materials' characterization, 25 composites were developed varying the raw materials' content. These were burned at temperatures ranging from 900°C to 1250°C. The ceramic composites were submitted to module tests of flexural strength, water absorption, linear shrinkage, and density. After characterizing them, composites 2, 21, and 24 were selected to individually analyze each raw material's performance through thermal. mineralogical, morphological, and leaching chemical. analvses. Composites 21 and 24 stood out since they met the minimum value regarding the flexural strength module of 12 MPa. The increase in the obtained mechanical properties values occurs due to the temperature rise, causing the synthesis of new amorphous and crystalline formations. The results allow us to conclude that these residues associated with each other can be used in civil construction materials. contributing to decrease the extraction of natural resources, in addition to allowing their correct destination, reducing the impacts on the environment, and improving the quality of life of the society that lives in their surroundings.

Palavras-chave: Iron ore waste. Charcoal blast furnace slag. Ceramic composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos documentos nas três áreas de assunto: Materials
Science, Environmental Science e Engineering
Figura 2 - Interligações dos artigos científicos e suas co-citações gerados pelo
software VOSviewer para as três áreas 24
Figura 3 - Interligações dos artigos científicos e suas co-citações gerados pelo
software VOSviewer
Figura 4 - Etapas do processo de mineração do ferro
Figura 5 - Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos 45
Figura 6 - Etapas da pesquisa49
Figura 7 – Confecção dos corpos de prova51
Figura 8 – Procedimentos para obtenção do extrato lixiviado, segundo a NBF
10005 (ABNT, 2004)
Figura 9 - Curva granulométrica da areia de fundição, escória de alto forno, argila
e do resíduo de minério de ferro62
Figura 10 – Difratograma de Raios X do Resíduo de minério de ferro66
Figura 11 Difratograma de Raios X da escória de alto forno a carvão vegetal 67
Figura 12 - Difratograma de Raios X da areia de fundição68
Figura 13 - Difratograma de Raios X da argila69
Figura 14 – MEV e EDS do resíduo de minério de ferro com diferentes ampliações
Figura 15 – Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra do
resíduo de minério de ferro71
Figura 16 - MEV e EDS da escória de alto forno a carvão vegetal com diferentes
ampliações72
Figura 17 - Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra da
escória de alto forno a carvão vegetal74
Figura 18 - MEV e EDS da areia de fundição com diferentes ampliações
Figura 19 - Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra da areia
de fundição
Figura 20 - MEV e EDS da argila com diferentes ampliações

Figura 21 - Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra da argila
Figura 22 – Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro 80
Figura 23 - Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição 81
Figura 24 - Curva DTA, TGA E DTG da argila 82
Figura 25 - Compósito 1 em diferentes temperaturas de queima. a) Vista frontal b)
Vista superior
Figura 26 - Compósito 2 em diferentes temperaturas de queima. a) Vista frontal b)
Vista superior
Figura 27 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima. a) Compósito 24
b) Compósito 25
Figura 28 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima. a) Compósito 3 b)
Compósito 4 c) Compósito 5 d) Compósito 6 88
Figura 29 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 7 b)
Compósito 8 c) Compósito 9 90
Figura 30 - Compósitos 10,11 e 12 em diferentes temperaturas de queima a)
Compósito 10 b) Compósito 11 c) Compósito 12 90
Figura 31 - Compósitos 13, 14 e 15 em diferentes temperaturas de queima a)
Compósito 13 b) Compósito 14 c) Compósito 1591
Figura 32 - Compósitos 16, 17 e 18 em diferentes temperaturas de queima a)
Compósito 16 b) Compósito 17 c) Compósito 18 92
Figura 33 - Compósitos 19, 20 e 21 em diferentes temperaturas de queima a)
Compósito 19 b) Compósito 20 c) Compósito 21 92
Figura 34 - Compósitos 22 e 23 em diferentes temperaturas de queima a)
Compósito 22 b) Compósito 23
Figura 35- Retração linear dos compósitos em diferentes temperaturas de queima
a) Compósito 20 b) Compósito 21
Figura 36 - Compósitos derretidos no forno na temperatura de 1200°C 99
Figura 37 – Regressão linear Temperatura x Módulo de resistência à flexão 103
Figura 38 – Matriz de correlação 105
Figura 39 - Difratograma de Raios X do compósito 2 a) Temperatura de 900°C b)
Temperatura de 1200°C 108

Figura 40 - MEV e EDS do composito 2 com diferentes ampliações. 900 C. a, b,c.
1200°C: d; e;f
Figura 41 – Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200ºC 112
Figura 42 - Mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra do compósito
2 a 1200°C
Figura 43 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 2; b) Curva DTA, TGA E
DTG da argila c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição 114
Figura 44 - Difratograma de Raios X do compósito 21 a) Temperatura de 900°C b)
Temperatura de 1200ºC 117
Figura 45 - MEV e EDS do compósito 21 com diferentes ampliações: 900ºC: a; b;
c. 1200°C: d; e;f
Figura 46 - Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200ºC 122
Figura 47 - Mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra do compósito
21
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
 Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
 Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila
Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila 124 Figura 49 - Difratograma de Raios X do compósito 24 a) Temperatura de 900°C b) 127 Figura 50 - MEV e EDS do compósito 24 com diferentes ampliações: 1200°C: a; 130 Figura 51 - Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200°C 130 Figura 52 - Mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra do compósito 24 131 Figura 53 - a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 24; b) Curva DTA, TGA E 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compósitos cerâmicos moldados 52
Tabela 2 - Distribuição granulométrica da areia de fundição, escória de alto forno,
argila e do resíduo de minério de ferro62
Tabela 3 - Composição química das matérias-primas (FRX)63
Tabela 4 - Lixiviação e solubilidade de metais pesados do Resíduo de minério de
ferro 65
Tabela 5 – Composição química dos pontos da Figura 10 d) do resíduo de minério
de ferro pelo método do EDS (%)
Tabela 6 - Composição química dos pontos da Figura 10 e) do resíduo de minério
de ferro pelo método do EDS (%)71
Tabela 7 - Composição química dos pontos da Figura 12 c da escória de alto forno
a carvão vegetal (%)
Tabela 8 - Composição química dos pontos da Figura 14 d da areia de fundição
(%)
Tabela 9 - Composição química dos pontos da Figura 16 c da argila (%)
Tabela 10 – Módulo de Resistência à flexão dos compósitos cerâmicos em
diferentes temperaturas de queima83
Tabela 11 - Absorção de água dos compósitos cerâmicos em diferentes
temperaturas de queima
Tabela 12 – Retração linear dos compósitos cerâmicos em diferentes
temperaturas de queima
Tabela 13 - Densidade dos compósitos cerâmicos em diferentes temperaturas de
queima
Tabela 14 – Coeficientes de correlação Spearman 102
Tabela 15 – Modelo de regressão múltipla 104
Tabela 16 - Lixiviação de metais pesados dos compósitos 2, 21 e 24 106
Tabela 17 - Solubilidade de metais pesados dos compósitos 2, 21 e 24 107
Tabela 18 – Posição (20), pico (d(Â)), intensidade (I(%)) e mineral para o
compósito 2 nas temperaturas de 900°C e 1200°C 110

Tabela 19 - Composição química dos pontos da Figura 31 pelo método do EDS Tabela 20 – Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o compósito 2 e para as matérias-primas: areia de fundição e argila 116 Tabela 21 - Posição (2 θ), pico (d(Â)), intensidade (I(%)) e mineral para o compósito 21 nas temperaturas de 900°C e 1200°C Tabela 22 - Composição química dos pontos da Figura 35 pelo método do EDS Tabela 23 - Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o compósito 21 e para as matérias-primas: resíduo de minério de ferro, areia de fundição e argila...... 126 Tabela 24 - Posição (2θ), pico (d(Â)), intensidade (I(%)) e mineral para a compósito 24 nas temperaturas de 900°C e 1200°C 129 Tabela 25 - Composição química dos pontos da Figura 39 pelo método do EDS Tabela 26 - Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o compósito 24 e para as matérias-primas: areia de fundição e argila 134

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABRAINC	Associação Brasileira de Incorporadoras Imobiliárias
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADCeram	Associação Brasileira de Cerâmica
AF	Areia de Fundição
ANM	Agência Nacional de Mineração
CA	Central de Análises
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
DCE	Declarações de Condição de Estabilidade
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EAF	Escória de alto forno
EDS	Espectrometria por dispersão de energia de Raios X
FJP	Fundação João Pinheiro
FRX	Espectroscopia por fluorescência de Raios X
IBDA	Instituto Brasileiro de Desenvolvimento da Arquitetura
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAMIR	Laboratório de Análises Minerais e Rochas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MG	Minas Gerais
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira
N.D.	Não detectado
PIB	Produto Interno Bruto
PNSB	Política Nacional de Segurança de Barragens
RMF	Resíduo de Minério de Ferro
SINDIFER	Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais
TGA	Análise termogravimétrica
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
A	Absorção de água
mm	Milímetros
g	Grama
g/cm³	Grama por centímetro cúbico
MPa	Megapascal
CL	Retração Linear
Ν	Newton
σ	Módulo de resistência à flexão
cm	Centímetros
d	Densidade
d1	Massa específica aparente do agregado seco
cm³	Centímetros cúbicos
μm	Micrômetro
mg/L	Miligrama por litro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.2.OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo Geral	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
1.3 JUSTIFICATIVA	21
1.4 ESTRUTURA DA TESE	22
2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1.SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL	25
2.2. REJEITOS DE MINERIO DE FERRO	27
2.2.1 Rejeitos de minério de ferro da Barragem de Fundão	30
2.2.2 Aplicações dos Rejeitos da Mineração	31
2.2.2.1 Rejeitos da Mineração para a Produção de Material Cerâmico	33
2.3.ESCÓRIA DE ALTO-FORNO A CARVÃO VEGETAL	34
2.3.1 Aplicações da Escória de Alto-Forno	35
2.3.1.1 Escória de Alto-forno para a Produção de Peças Cerâmica	37
2.4 .AREIA DE FUNDIÇÃO	39
2.4.1 Aplicações da Areia de Fundição	40
2.4.1.1 Areia de Fundição para a Produção de Material Cerâmico	41
2.5 MATERIAIS CERÂMICOS	43
2.5.1 Processo de produção de revestimentos cerâmicos	44
2.5.2 Classificação dos revestimentos cerâmicos	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	50
3.1.1 Resíduo de Minério de Ferro (R.M.F.)	50
3.1.2 Escória de Alto-Forno a Carvão Vegetal (E.A.F.)	50
3.1.3 Areia de Fundição (A.F.)	50
3.1.4 Argila Natural (A.N.)	50
3.1.MÉTODOS	51
3.2.1 Confecção dos corpos de prova	51
3.1.2 Espectroscopia por fluorescência de Raios X (FRX)	53
3.1.3 Difração de Raios X (DRX)	53
3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por	
dispersão de energia de Raios X (EDS)	54
3.1.5 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG	A)54
3.1.6 Lixiviação e solubilidade	55
3.1.7 Distribuição granulométrica	56
3.1.8 Massa específica aparente	56

3.1.9 Módulo de Resistência à flexão	57
3.1.10 Absorção de água	57
3.1.11 Retração linear	58
3.1.12 Densidade	58
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1.CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS – PRIMAS	61
4.1.2 Densidade e distribuição granulométrica das partículas	61
4.1.3 Composição química dos resíduos	63
4.1.4 Lixiviação e solubilidade	65
4.1.5 Composição mineral das matérias primas	66
4.1.5.1 Composição mineral do Resíduo de minério de ferro	66
4.1.5.2 Composição mineral da escória de alto forno a carvão vegetal	67
4.1.5.3 Composição mineral da areia de fundição	67
4.1.4.4 Composição mineral da argila	68
4.1.6 Estrutura morfológica e microquímica das matérias - primas	69
4.1.6.1 Estrutura morfológica e microquímica do Resíduo de minério de ferro	69
4.1.6.2 Estrutura morfológica e microquímica da escória de alto forno a carvão	
vegetal	72
4.1.6.3 Estrutura morfológica e microquímica da areia de fundição	75
4.1.6.4 Estrutura morfológica e microquímica da argila	77
4.1.7 Caracterização termoquímica das matérias-primas	79
4.1.7.1 Caracterização termoquímica do Resíduo de minério de ferro	79
4.1.7.2 Caracterização termoquímica da escória de alto forno	81
4.1.7.3 Caracterização termoquímica da areia de fundição	81
4.1.7.4 Caracterização termoquímica da argila	82
4.2.CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO	83
4.2.1 Módulo de Resistência à flexão	83
4.2.1.1 Compósitos cerâmicos com dois componentes	85
4.2.1.2 Compósitos cerâmicos com três componentes	87
4.2.1.3 Compósitos cerâmicos com quatro componentes	88
4.2.2 Absorção de água	93
4.2.3 Retração linear	96
4.2.4 Densidade	100
4.3.ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	102
4.3.1 Coeficiente de correlação	102
4.3.2 REGRESSÃO LINEAR SIMPLES	103
4.3.3 Regressão linear múltipla	103
4.4.DEFINIÇÃO DOS TRAÇOS	. 105
4.5.LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIDADE DOS COMPÓSITOS	.106
4.6.PROCESSO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSITO 2	107

4.6.1 Composição mineral	. 108
4.6.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 2	
4.6.3 Caracterização termoquímica do compósito 2	114
4.7.PROCESSO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPÓSITO 21	117
4.7.1 Composição mineral	117
4.7.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 21	120
4.7.3 Caracterização termoquímica do compósito 21	. 123
4.8.PROCESSO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPÓSITO 24	127
4.8.1 Composição mineral	127
4.8.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 24	. 129
4.8.3 Caracterização termoquímica do compósito 24	132
5 CONCLUSÃO	136
5.1 RECOMENDAÇÕES FUTURAS	138
REFERÊNCIAS	139

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados sobre o Produto Interno Bruto (PIB), divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, o setor da construção civil apresentou alta de 1,9% de abril a junho em relação ao trimestre anterior, nesse mesmo período, a economia nacional cresceu 0,4%, demonstrando assim, que a construção civil é um dos setores da economia que apresenta grande representatividade no desenvolvimento econômico de um país (CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO, 2019).

Além de ser um setor de importância para a economia, sendo este essencial para a redução do déficit habitacional no país. Este é um dos setores que mais consome recursos naturais não renováveis, como exemplo disso, têm se as rochas naturais, que são extraídas para a produção de agregados, cerâmica, cimento e seus derivados. Assim, surge a necessidade de procurar alternativas para a substituição parcial ou total destas matérias-primas, bem como para a produção de materiais de construção sustentáveis.

As atividades industriais geram resíduos que, quando descartados incorretamente, acabam por gerar passivos ambientais. Assim, o reaproveitamento destes como matéria-prima para o desenvolvimento de materiais de construção apresenta-se como uma importante alternativa para a correta destinação final. Como exemplo destas atividades, tem - se a produção do ferro e a indústria de fundição que acabam por gerar escória de alto-forno e a areia de fundição, respectivamente.

A escória de alto-forno granulada é um subproduto da indústria de fabricação do ferro-gusa, apresentando em sua composição basicamente silicatos, alumino-silicatos de cálcio e outras bases (ÖZBAY *et al.*, 2016). Segundo dados do Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais – SINDIFER (2019), em 2018 foram produzidos 32 milhões de toneladas de ferro gusa no Brasil. Segundo Reuter, Xiao e Boin (2004) a quantidade de produção de escória de alto forno depende muito do minério e de outros materiais utilizados durante a fundição, esta pode variar entre 200 e 600 kg para produção de uma tonelada de ferro.

Já na indústria de fundição de metal a areia é utilizada para fazer os moldes onde o metal é despejado. Após certo tempo de utilização, esta é trocada e descartada em aterros sanitários, recebendo o nome de areia de fundição. As características físicas e químicas da areia de fundição dependem do tipo de processo de fundição e do setor industrial do qual é originária (AGGARWAL; SIDDIQUE, 2014; KHATIB, *et al.*, 2013; SIDDIQUE, *et al.*, 2015). Por esse motivo, os volumes de produção de areia de fundição são significativos e a sua reciclagem deve ser estudada.

Além disso, a indústria de mineração é um dos principais produtores de subprodutos ou resíduos industriais. Todos os anos, bilhões de toneladas de rejeitos são estocados em barragens. Segundo dados da Agência Nacional de Mineração - ANM (2019) o Brasil possuí 423 barragens de mineração atualmente inseridas na Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), nas quais os empreendedores responsáveis devem enviar semestralmente Declarações de Condição de Estabilidade (DCE). Sendo que, até março de 2019, 369 mineradoras enviaram o DCE atestando a estabilidade da estrutura, 21 entregaram a declaração não atestando a estabilidade das estruturas e 33 não enviaram as DCE, o que, pressupõe, não possuem estabilidade da estrutura.

Em 2015, ocorreu o rompimento da Barragem de rejeitos de Fundão em uma mina de minério de ferro da Samarco localizada em Mariana (MG). Este incidente acabou por lançar bilhões de litros de lama do rejeito do beneficiamento de minério de ferro que destruiu completamente o distrito de Bento Rodrigues, atingiu a foz do Rio Doce e o Oceano Atlântico e, além disso, deixou 19 mortos. E mais recentemente, em 25 de janeiro de 2019, a Barragem da Mina Córrego do Feijão, da mineradora Vale localizada em Brumadinho (MG), rompeu-se, desencadeando uma avalanche de lama, a qual destruiu as comunidades próximas e as construções da Vale. Este acidente acabou matando mais de 240 pessoas e contaminou o Rio Paraopeba, um dos afluentes do Rio São Francisco.

A geração destes resíduos industriais aliados à crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, a escassez dos recursos naturais e à busca pelo desenvolvimento sustentável requerem que os setores econômicos busquem novas metodologias e tecnologias voltadas à reciclagem e/ou reutilização dos resíduos industriais, como exemplo destes setores tem - se a construção civil, no qual vários destes resíduos podem ser utilizados como matéria-prima.

Ainda, segundo a Lei Federal nº 12.305: Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010) deve haver elos entre setores da indústria, produção, serviços e consumo na questão da coleta e do reaproveitamento correto dos resíduos sólidos em seu ciclo e destinação final adequada. Onde, muitas vezes, os resíduos produzidos por um determinado setor podem ser considerados como matérias-primas úteis para outras indústrias, reduzindo, assim, o impacto ambiental (FERREIRA; OLHERO, 2002).

Tendo por base o exposto acima, o enfoque principal desta pesquisa é o desenvolvimento de compósitos cerâmicos, utilizando resíduos de minério de ferro da Barragem de Fundão, escória de alto-forno a carvão vegetal e areia de fundição.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar a viabilidade técnica de produção de compósitos cerâmicos à base de resíduos de minério de ferro da Barragem de Fundão, escória de alto-forno a carvão vegetal e areia de fundição para a aplicação na construção civil.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver compósitos cerâmicos variando os teores das matérias-primas utilizadas na pesquisa;
- Caracterizar os compósitos cerâmicos quanto às propriedades mecânicas e físicas;
- Caracterizar os compósitos cerâmicos quanto às propriedades mineralógicas e sua microestrutura, e;
- Analisar os compósitos cerâmicos quanto aos processos físico-químicos durante o processo de queima.

1.3 JUSTIFICATIVA

Um dos problemas que abrange a população brasileira é o déficit habitacional, sendo este entendido como a necessidade de construção mais imediata de novas moradias para solucionar um problema social, detectado em um determinado momento (FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO, 2020¹).

Um estudo realizado pela Associação Brasileira de Incorporadoras Imobiliárias - ABRAINC (2020) revelou que o déficit habitacional no Brasil caiu 1,5% entre 2017 e 2019, onde o país atingiu um déficit de 7,797 milhões de moradias no ano de 2019, diante de 7,918 milhões registrados em 2017, sendo que a maior queda ocorreu no Nordeste, a região passou de um déficit de 2,8 milhões de moradias, em 2004, para 2,3 milhões em 2019. Enquanto no Sudeste, a carência por moradias subiu de 2,9 milhões de unidades (2004) para 3,1 milhões (2019).

Ainda segundo esse estudo, irá haver uma demanda de 30,7 milhões de residências até 2030, considerando o crescimento médio de 3% na formação de novas famílias. Onde famílias com renda de entre 3 e 10 salários mínimos precisarão de 14,4 milhões de residências, famílias com renda de até três salários mínimo, irão demandar 13 milhões de novos domicílios e aquelas com mais de 10 salários de renda, necessitarão de 3,3 milhões de habitações (ABRAINC, 2020).

Para Souza (2017), da Fundação João Pinheiro (FJP), quase 85% das famílias ganham até três salários mínimos, são as que mais sofrem com a baixa produção de moradias com subsídio público. Assim, devido ao grande número de construções de habitações unifamiliares de baixo custo que serão necessárias nesta década, é importante e relevante propor um material alternativo para a construção destas habitações, auxiliando na economia e diminuindo os impactos gerados ao meio ambiente pelo processo convencional.

Ademais, entre as atividades humanas, a construção civil é uma das atividades que mais causa impactos ao meio ambiente, segundo Wieczynski (2015) a construção de um edifício consome, em média, 40% das pedras e areias utilizadas no mundo por ano, além de extrair 25% de madeira anualmente. Ainda

¹ Entidade do governo mineiro que há mais de 20 anos produz estudo sobre o déficit habitacional que é o adotado como oficial pelo Ministério das Cidades.

segundo o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento da Arquitetura – IBDA (2016), as fases de construção e reforma produzem, em média, 400 kg de entulho por habitante por ano, esse valor equivale a 40% de todo o resíduo criado pelas atividades humanas, e, no Brasil, aproximadamente 35% de todos os materiais extraídos da natureza anualmente (madeira, metais, areia, pedras, etc) são usados pela construção civil.

Assim, surge a necessidade de se pensar em construções sustentáveis, nas quais há uma preocupação em se usar tecnologias ecológicas de modo a preservar o meio ambiente e poupar os recursos naturais, logo, reaproveitar os resíduos industriais, empregando-os na construção civil, faz com que haja grande redução no consumo de matérias-primas e energia, além de obter um novo material com funções semelhantes aos existentes por um valor mais atrativo.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está dividida em cinco seções, incluindo esta primeira, a qual apresenta os aspectos gerais do tema abordado: uma breve introdução, os objetivos e a justificativa da pesquisa.

Segunda seção: é realizada uma revisão bibliográfica contemplando o processo de geração dos resíduos, suas características químicas e físicas, produções, destinações e aproveitamentos.

Terceira seção: são descritos os métodos e materiais utilizados nesta pesquisa, apresentando os procedimentos de coleta dos resíduos, definição das composições, moldagem dos corpos de prova e ensaios realizados nas matériasprimas e compósitos desenvolvidos.

Quarta seção: é abordada a análise dos resultados, a definição dos compósitos escolhidos para analisar as composições mineralógicas e estruturas dos materiais, bem como a análise estatística dos resultados dos índices físicos e mecânicos dos compósitos.

Quinta seção: são apresentadas as conclusões obtidas no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa.

Ao final, encontram-se as referências bibliográficas utilizadas nesta pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura sobre os assuntos pertinentes ao desenvolvimento da pesquisa em questão. Inicialmente será explanado sobre os processos industriais que dão origem aos resíduos, algumas características destes, e suas utilizações para a produção de materiais de construção. Após isso, foram apresentados breves resumos sobre algumas pesquisas em todo o mundo, que usaram os mesmos materiais utilizados na pesquisa apresentada. Ademais, é apresentada uma caracterização das propriedades que um revestimento cerâmico deve apresentar segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997).

Para que isso fosse possível, realizou-se uma análise bibliométrica com a finalidade de verificar as pesquisas realizadas relacionadas com os problemas a serem investigados nesta pesquisa.

Prasad e Tata (2005) indicam a pesquisa bibliométrica como um meio de identificar padrões na literatura demonstrando os principais periódicos e as áreas mais relacionadas à temática da pesquisa. Por meio desta é possível mensurar a contribuição do conhecimento científico inseridos nas publicações vinculadas a sua área de interesse.

O levantamento de dados nesta pesquisa foi realizado por meio da pesquisa de trabalhos indexados na base de dados *Scopus*, considerando as publicações nacionais e internacionais, com um período de tempo pré-fixado dos últimos seis anos.

A string de busca utilizada foi: "Blast furnace slag" or "Ceramic construction materials" or "Industrial waste application" or "Environmentally friendly ceramics production" or "Residues Iron ore tailings" or "Iron ore tailings from tailing dams" or "Recycling". Procurando refinar ainda mais a pesquisa, utilizaram-se somente três áreas do conhecimento: *Materials Science, Environmental Science* e Engineering. Os percentuais por área são apresentados na Figura 1.



Figura 1 - Distribuição dos documentos nas três áreas de assunto: *Materials Science, Environmental Science e Engineering*

Fonte: SCOPUS (2020)

Após isso, foi utilizado o software VOSviewer para a construção de redes de relacionamento das informações obtidas da base da *Scopus*. Assim foram criados gráficos baseados nos termos atribuídos à literatura do banco de dados.

A Figura 2 apresenta as interligações dos artigos científicos e suas respectivas co-citações para estas três áreas, gerado pelo software VOSviewer.



Figura 2 - Interligações dos artigos científicos e suas co-citações gerados pelo software VOSviewer para as três áreas

Fonte: VOSVIEWER (2020)

Como ainda pode-se verificar uma grande variedade, foi adotado a área de *Engineering*, a Figura 3 apresenta as interligações dos artigos científicos e suas respectivas co-citações.



Figura 3 - Interligações dos artigos científicos e suas co-citações gerados pelo software VOSviewer

Fonte: VOSVIEWER (2020)

Assim, foi possível identificar o maior número de publicações relevantes da área de estudo, permitindo um melhor entendimento das pesquisas realizas globalmente para os resíduos utilizados nesta pesquisa.

2.1 SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019) o Produto Interno Bruto - PIB fechou o ano de 2019 com crescimento de 1,1%. Já a indústria da construção civil teve um crescimento de 1,6%, após cinco anos de desempenho negativo (CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO, 2020).

Esse é um dos setores da economia que exerce grande influência para o desenvolvimento do país, sendo responsável pela criação de novas tecnologias e geração de renda e emprego (PINTO *et al.,* 2015 *apud* ROQUE; PIERRI, 2019).

Ademais, este está diretamente ligado aos indicadores de qualidade de vida da sociedade, apontando soluções de urbanismo e construindo estruturas que fornecem conforto e desenvolvimento para a sociedade (ALENCAR; SANTANA, 2010).

Contudo, cabe salientar que apesar de suas contribuições sociais e para a economia, este também é um dos setores que mais degrada ao meio ambiente. Em escala mundial, o setor consome 40% da produção total de energia, 12-16% de toda a água disponível, 32% dos recursos não renováveis e renováveis, 25% de toda a madeira, 40% de todas as matérias-primas, gera de 30–40% de todos resíduos sólidos, e emite 35% de CO₂ (DARKO *et al.*, 2017, SON *et al.*, 2011).

Para que se tenha a sustentabilidade na construção civil, deve-se atentar a existência de sistemas construtivos onde ocorra a associação com recursos naturais, sendo respeitada a necessidade de uso, bem como a existência do consumo humano, buscando não findar tais recursos, preservando os para as gerações futuras, e, promovendo um bem estar biopsicossocial (CÂMARA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO, 2008).

Teodoro (2011, *apud* DA SILVA, 2018) cita alguns pilares para uma construção sustentável: reciclagem de resíduos, utilização de materiais sustentáveis, economia de água e energia, potencializar a durabilidade, planejar a manutenção, assegurar segurança e higiene, redução dos custos, redução na produção de resíduos e reciclagem de resíduos. Tais pilares são importantes e asseguram a existência de ações baseadas na sustentabilidade e no desenvolvimento sustentável.

Para Pimentel (2010) a ideia usualmente utilizada de resíduo ou de material que sobra de um processo, é a que decorre da agregação de elementos bem definidos que, quando agrupados, se transformam em massa sem valor comercial e como potencial de agressão ambiental, variando este segundo sua composição.

A elevada produção industrial tem provocado um notável consumo dos recursos naturais existentes. Estima-se que são extraídas cerca de 15 bilhões de toneladas de matérias-primas em todo o mundo por ano (CALLISTER; RETHWISCH, 2015). Juntamente com as extrações, têm-se a geração de grandes quantidades de resíduos, que muitas vezes, não são recicláveis ou podem ser dispostos sem tratamento (FERREIRA *et al.*, 2002).

Assim surgem estudos que visam à utilização destes resíduos como forma de matéria-prima para a confecção de materiais para a construção civil. Onde, a inserção de resíduos como matérias-primas para a produção de novos materiais torna-se uma alternativa sustentável, pois engloba características econômicas, ambientais e sociais, integrando os três eixos do desenvolvimento sustentável: crescimento econômico (eixo econômico), equilíbrio ecológico (eixo ambiental) e progresso (eixo social) (MORINI *et al.*, 2016).

2.2. REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO

Lavra é o conjunto de atividades realizadas com o intuito de extrair o minério do depósito mineral e o depósito mineral em lavra é denominado mina (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010). Quando extraído, o minério não se encontra em condições adequadas para ser utilizado imediatamente.

Assim, após a lavra, os minérios são submetidos a um tratamento com o objetivo de torná-los aptos à utilização, sendo que este tratamento divide o minério extraído em duas parcelas: concentrado e rejeito (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2012).

Segundo Luz, Sampaio e França (2010) após a etapa de lavra da mina o minério bruto passa por diversas operações unitárias, que são classificadas:

- a) Cominuição: britagem e moagem;
- b) Peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonagem, classificação em espiral);
- c) Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, flotação etc.
- d) Desaguamento: espessamento e filtragem;
- e) Secagem: secador rotativo, spray dryer, secador de leito fluidizado, e;
- f) Disposição de rejeito.

A Figura 4 apresenta as etapas referentes ao processo de tratamento do minério.



Figura 4 - Etapas do processo de mineração do ferro

Fonte: Adaptado de Luz, Sampaio e França (2010)

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, instituída pela Lei nº 12.305 de 2010, resíduo é o material descartado resultante de atividades humanas cuja destinação ambientalmente adequada pode ser a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação, o aproveitamento energético ou a estocagem final. Já o rejeito é um tipo de resíduo para o qual se julgam esgotadas todas as chances de ser reaproveitado ou reciclado de maneira tecnologicamente disponível e economicamente viável, não apresentando outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

O resíduo da mineração corresponde ao material descartado proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro, estes são partículas sólidas resultantes da britagem, da moagem e do tratamento químico do minério, não assumindo nenhum valor econômico (LOZANO, 2006). Estes resíduos de todos esses processos, especialmente aqueles gerados da etapa de moagem até a etapa de espessamento da lama, são armazenados em enormes barragens como Germano, Fundão e Santarém (SEGURA, *et al.,* 2016). Sendo que atualmente no Brasil, o método mais utilizado para a disposição dos resíduos são as barragens (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2012).

Em relação à sua origem, os resíduos da mineração classificam-se em sólidos, líquidos e lamas. Os resíduos líquidos têm origem na água empregada nas diversas etapas de processamento e podem conter óleos e ácidos. As lamas são provenientes dos processos de decantação de efluentes e de separação magnética. Os resíduos sólidos reúnem minérios pobres, estéreis, rochas, rejeitos finos e ultrafinos (PEREIRA JUNIOR, 2011, *apud* MACHADO, 2018).

A deposição dos resíduos pode causar vários impactos ambientais e paisagísticos, além de situações de risco. As barragens apresentam alto custo de manutenção por exigirem monitoramento constante, promovem a poluição atmosférica e visual, a esterilização do solo, além dos riscos à vida e impactos ao meio ambiente em caso de rompimento (MACHADO, 2018). Conforme a *International Commission on Large Dams* (ICOLD, 2012, *apud* MACHADO, 2018), acidentes mundiais e nacionais vêm acontecendo com barragens de rejeitos, e na maioria dos casos, as principais causas desses acidentes estão relacionadas ao balanço hídrico nessas estruturas, ao método construtivo e à gestão de segurança da operação.

Assim, buscando incentivar atividades direcionadas a reciclagem e ao aproveitamento de rejeitos, o Plano Nacional de Mineração 2030 - PNM – 2030 (BRASIL, 2010) afirmou que o setor deve estabelecer:

"Diretrizes claras quanto à reciclagem de metais e de outros minérios, considerando-se a entrada em vigor da Lei n° 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos [...], esta Lei, quando regulamentada, intensificará as atividades de logística reversa, também chamada de logística 'verde', a qual viabilizará as atividades de reciclagem no país" (BRASIL, 2010).

Verificando, assim, a reciclagem como uma importante ferramenta que busca auxiliar o gerenciamento dos rejeitos e, consequentemente, possibilitar oportunidades econômicas com o seu reaproveitamento. Os resíduos do minério de ferro são um pó fino, pesado, estável e cristalino, cujos principais componentes são óxido de ferro, sílica e alumina (FONTES, *et al.*, 2019). Sua constituição químico-mineralógica sugere a sua utilização em peças cerâmicas, em compósitos à base de cimento e como substituição parcial de matérias-primas convencionais e agregados naturais (FONTES, *et al.*, 2016; YELLISHETTY *et al.* 2008; CHEN, *et al.* 2013; ZHAO, FAN; SUN, 2014).

2.2.1 Rejeitos de minério de ferro da Barragem de Fundão

Mariana é uma cidade histórica localizada no estado de Minas Gerais (Brasil). A área do município é de 1194 km², com população estimada em 60724 habitantes entre zonas rurais e urbanas (IBGE, 2019). Mariana faz parte do quadrilátero ferrífero, este é uma região geológica e econômica muito importante localizada no centro-sudeste de Minas Gerais. Este quadrilátero ferrífero possui aproximadamente 7000 km², estendendo-se da cidade de Ouro Preto a Belo Horizonte. Minerais como ouro, manganês e ferro são os principais elementos explorados pelas empresas de mineração nesta região (RUCHKYS, 2009).

Em 5 de novembro de 2015, uma das barragens da Samarco, localizada em Mariana, chamada Fundão, acabou rompendo, lançando mais ou menos 34 milhões de metros cúbicos dos seus 50 milhões de metros cúbicos de lama armazenada e causando um desastre ambiental na cidade de Mariana. O desastre causou vários danos, como: morte de trabalhadores; deslocamento e morte de cidadãos das cidades afetadas; devastação das cidades; destruição de áreas agrícolas, pastagens, áreas de preservação permanente e flora nativa da Mata Atlântica (mais de 15 km²); mortalidade da biota aquática e da fauna terrestre dependente da água; interrupção da geração de eletricidade, suprimento de água, entre outros (SEGURA, *et al.,* 2016; GUERRA, *et al.,* 2017).

Segundo Long *et al.* (2016) o colapso da barragem de rejeitos da mineradora Samarco em novembro 2015 foi um dos maiores desastres ambientais da história da mineração brasileira. Porém, em janeiro de 2019, na cidade de Brumadinho – MG ocorreu novamente o colapso de uma barragem de rejeitos da Mina do Feijão pertence à mineradora multinacional brasileira Vale S.A., neste

episódio trágico 259 pessoas foram mortas e ainda tem-se 11 desaparecidas, além de mais um desastre ambiental.

Os rejeitos armazenados na barragem de Fundão são classificados como resíduo não perigoso e não inerte para ferro e manganês. De acordo com análises realizadas em 2014, os rejeitos eram compostos basicamente por óxido de ferro e sílica. Entretanto, os depósitos de minério são ricos em metais traço que apresentam potencial tóxico, tais como Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Mercúrio (Hg), Vanádio (V), Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Lítio (Li), podendo estar presentes em pequenas quantidades da lama (IBAMA, 2015).

Com o intuito de analisar a toxicidade dos rejeitos deste desastre, Segura *et al.* (2016) coletaram amostras da cidade de Bento Rodrigues (MG) para análise. Estes verificaram um potencial de mobilidade de Ba (bário), As (Arsênio), Cd (Cádmio), Sr (Estrôncio), Fe (Ferro), Mn (Manganês), Al (Alumínio), Pb (Chumbo) e outros elementos para o meio ambiente. Em matéria de mobilidade, Ba, Sr, Fe, Mn e Al apresentaram maior mobilidade, em comparação com outros elementos.

Em 2017, Guerra *et al.* realizaram uma avaliação dos elementos potencialmente tóxicos no solo afetado pela deposição dos resíduos da lama, em um local localizado entre 50 a 90 km a jusante da falha da barragem. Estes constataram que mesmo as amostras apresentando elevados níveis de As e Mn, estes não impactam de forma significativa o meio ambiente.

2.2.2 Aplicações dos Resíduos da Mineração

Os resíduos da mineração podem ser utilizados em materiais cimentícios, como em argamassas e concretos. Como exemplo disso, tem - se Fontes *et al.* (2016) que produziram três misturas de argamassa: argamassa convencional, argamassa com a substituição completa do agregado natural pelo resíduo da mineração de ferro, e argamassas que substituem a cal pelo resíduo em proporções que variam de 10% a 100%. Quanto à substituição da cal pelo resíduo, verificou-se que o teor de 20% é o mais adequado no que se refere à trabalhabilidade, teores acima deste, diminuem a trabalhabilidade da argamassa. Para manter a mesma trabalhabilidade que as argamassas convencionais, as

argamassas produzidas com o resíduo consumiram maiores teores de água para a consistência e plasticidade adequadas, mas apresentaram melhor desempenho mecânico aos 28 dias. Além disso, as argamassas com o resíduo apresentaram aumento da densidade aparente e redução dos níveis de ar incorporado quando comparadas às convencionais.

Yellishetty *et al.* (2008) analisaram a substituição do agregado natural pelo resíduo do processo de mineração para a produção de concreto, utilizando como aglomerante hidráulico o Cimento Portland. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que os valores médios da resistência à compressão uniaxial dos corpos de prova prismáticos de concreto, após 28 dias de cura, foram da ordem de 21,93 e 19,91 MPa com agregado de mina e granito, respectivamente. Através dos testes de lixiviação, o estudo confirmou que o aglutinante hidráulico impede a mobilidade do metal contido neste resíduo.

Zhao, Fan e Sun (2014) estudaram a substituição do agregado natural pelo resíduo da mineração para a produção de concreto de alto desempenho, verificando a influência do tipo de cura: cura padrão onde as amostras foram curadas em uma câmara úmida com temperatura controlada e umidade relativa $(20 \pm 2^{\circ}C \text{ e umidade relativa} > 95\%)$, e cura por calor, as amostras foram curadas em um tanque de vapor a 80°C por 2 dias. Verificou-se que a substituição de 100% do agregado natural pelo resíduo diminuiu significativamente a trabalhabilidade e a resistência à compressão do material. No entanto, quando o nível de substituição não era superior a 40%, para as amostras curadas em câmara úmida na idade de 90 dias, o comportamento mecânico das misturas de resíduo era comparável ao da mistura referência e, para amostras curadas por calor, a resistência à compressão das misturas com resíduo diminuíram em 11%, enquanto a resistência à flexão aumentou em até 8% em comparação com a mistura referência. Além disso, foi verificado que quanto maior o teor dos resíduos, menor a porosidade do concreto.

Quando usado como agregado em compósitos à base de cimento, este resíduo promove resistência mecânica (YELLISHETTY *et al.,* 2008), mas em substituição de 100% dos agregados naturais pode reduzir significativamente a trabalhabilidade e a resistência à compressão do concreto (LIU; XU; AN, 2012; ZHAO; FAN; SUN, 2014). A heterogeneidade das características físico-químicas,

devido à diversidade dos processos de beneficiamento de minério e a composição mineralógica, pode ser a razão desse comportamento. Além disso, maiores teores de ferro (principalmente na forma de hematita), associados à menor sílica, explicam o aumento observado na densidade do produto à base de cimento (FONTES *et al.* 2019).

2.2.2.1 Resíduos da Mineração para a Produção de Material Cerâmico

Alguns pesquisadores estão aplicando os resíduos da mineração do ferro para a produção de peças cerâmicas, como exemplo disso, tem - se Fontes *et al.* (2019), onde estes coletaram quatro amostras de barragens de rejsíduos, submetidas a um processo de separação a seco e caracterizados (tamanho e morfologia das partículas, composição química e mineralógica), além do minério de ferro, foram produzidas outras duas frações em pó: argila e areia. As argilas coletadas foram utilizadas para a produção de ladrilhos cerâmicos, estas apresentaram plasticidade e resistência adequadas durante o processamento. Os revestimentos cerâmicos resultantes apresentaram um brilho marrom escuro, com porosidade baixa (produtos classificados nos grupos Bla, Blb ou Blla) e alta resistência mecânica.

Chen *et al.* (2013) analisaram a produção de porcelanato utilizando resíduos de hematita, caulim e areia de quartzo. Os resultados indicaram que a temperatura de queima e a proporção de resíduos influenciaram significativamente as propriedades do porcelanato. A formulação adequada de adição de resíduos de hematita é de 55 - 65% em peso, caulim 25% em peso e da areia de quartzo é de 10 - 20% em peso, estes foram queimados a 1200°C por 30 min. Os porcelanatos apresentaram bom grau de sinterização, alta cristalinidade com as principais fases minerais como quartzo, hematita, cristobalita, mulita e anortita, e apresentaram formações densas em fase vítrea e cristalina com baixa porosidade, o que contribuiu para a densificação dos porcelanatos.

Da Silva *et al.* (2014) estudaram as propriedades mecânicas de cerâmicas produzidas com a adição de 0% a 5% em massa dos resíduos do minério de ferro a massa cerâmica, sendo estes queimados a uma temperatura de 950°C. A

adição de resíduos de minério de ferro à massa cerâmica aumentou a resistência à flexão, diminuiu a densidade, a porosidade e a absorção de água.

Oliveira e Holanda (2004) relataram os resultados de um estudo sobre a incorporação de resíduos sólidos da indústria siderúrgica na proporção de 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 e 3% em peso para a formulação de uma massa argilosa utilizada na fabricação de cerâmica vermelha. Os corpos-de-prova foram conformados por extrusão a vácuo e queimados nas temperaturas de 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C. Verificou-se que as propriedades físico/mecânicas são influenciadas pelo aumento da temperatura de queima, que o resíduo adicionado contribuiu para a redução das propriedades plásticas das massas cerâmicas, e que este pode ser utilizado na composição de massa cerâmica.

Outra constatação que se fez: quanto mais altas as temperaturas de queima mais estas garantem a inertização eficaz dos contaminantes potencialmente mais perigosos, e, embora as características químicas dos resíduos sejam geralmente semelhantes às das matérias-primas cerâmicas comuns, o uso deste só foi bem sucedido em combinação com outros materiais (DAS; KUMAR; RAMACHANDRARAO, 2000; CHEN *et al.*, 2013; BOLTAKOVA *et al.*, 2017).

Devido ao exposto acima, verifica-se que os resíduos do processo de mineração podem ser utilizados em materiais cerâmicos, e que estes auxiliam na melhora das características das cerâmicas, e que seus componentes químicos tóxicos acabam sendo inertizados por meio do processo de queima que as peças passam.

2.3 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO A CARVÃO VEGETAL

A escória de alto-forno é um subproduto da produção do ferro-gusa no altoforno, apresentando, essencialmente, silicatos, aluminossilicatos de cálcio e outras bases, desenvolvidos juntamente com o ferro-gusa.

O minério de ferro é fundido em alto-forno, com temperatura próxima a 1500°C, juntamente com o combustível, que pode ser coque ou carvão vegetal, o fundente (calcário) e impurezas. O carvão atua como combustível e redutor, associando-se ao oxigênio desprendido do minério, resultando no ferro líquido, ou

ferro gusa. O calcário e as impurezas presentes nas matérias-primas como a sílica (SiO₂) entre outros óxidos, formam a escória básica (CaO/SiO₂ > 1) (NEVILLE, 2013).

Segundo Jacomino *et al.* (2002) *apud* Massucato (2005) os combustíveis utilizados no alto-forno, coque e carvão vegetal, apresentam diferenças entre si, mesmo ambos sendo fontes de carbono, por exemplo, o carvão vegetal é proveniente da carbonização da madeira com um teor de carbono fixo (56% e 75%) e o coque é proveniente do carvão mineral com teor de carbono fixo em torno de 88%, além disso, escórias produzidas com carvão vegetal apresentam a relação CaO/SiO₂ < 1 (ácida) e as escórias produzidas com coque relação CaO/SiO₂ > 1 (básica).

As cinzas volantes, escória de alto forno, sílica ativa e metacaulim estão entre os materiais utilizados para produzir cimentos álcali-ativados, entre os quais o uso de escória e cinzas volantes se tornou mais comum devido ao alto percentual de alumina e sílica.

2.3.1 Aplicações da Escória de Alto-Forno.

A escória de alto-forno pode ser utilizada como material aglutinante, como exemplo disso, tem - se Kumar *et al.* (2008) que substituíram, em algumas porcentagens, o clínquer do cimento por escória de alto-forno ativada. Nesta pesquisa foi verificado que substituindo em até 85% do clínquer do cimento pela escória, não ocorrem alterações na resistência à compressão das amostras analisadas.

O concreto de escória alcalina ativada é a combinação de escória granulada de alto forno, solução alcalina, que geralmente é hidróxido de sódio (NaOH) ou silicato de sódio (Na₂SiO₃), e os agregados convencionais. Este concreto tem várias vantagens em relação ao concreto feito com cimento Portland, como taxa de desenvolvimento de resistência adequada, alta resistência à compressão, boa resistência a ataques químicos, a ciclos de congelamento e descongelamento e à penetração de íons de cloretos. Os principais fatores que afetam as propriedades mecânicas e a durabilidade do concreto de escória alcalina ativada são a composição da escória, a solução alcalina, as

concentrações da solução alcalina, o tempo e a temperatura de cura do forno (BAKHAREV *et al.*, 1999; WANG, *et al.* 1994; ROY, 2000; BAKHAREV *et al.*, 2002; BAKHAREV *et al.*, 2003; PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO E PUERTAS, 1999; HARDJITO *et al.*, 2004; CHEN; BROUWERS, 2007; AYDIN; BARADAN, 2012; RUIZ-SANTAQUITERIA, 2012; BILIM *et al.*, 2013).

Além disso, a escória pode ser utilizada como ligante no concreto se esta for ativada por uma solução alcalina com alto pH. Hardjito *et al.* (2004) e Aydin e Baradan (2012) produziram cimento a partir de escória alcalina ativada, ativando a escória com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na₂SiO₃).

Ainda, outros pesquisadores têm buscado métodos de fazer a ativação destas escórias, para utilizarem como cimento álcali ativado, como por exemplo, Haha *et al.* (2011) e Haha *et al.* (2012), que estudaram a ativação de escórias contendo composições químicas diferentes a fim de avaliar a influência das mesmas nos hidratos formados e propriedades desenvolvidas. Nestas pesquisas, observou-se que o tipo de ativador teve grande influência nas características finais dos cimentos álcali-ativados. O estudo mostrou também que escórias com maiores quantidades de MgO (óxido de magnésio) propiciaram aumento no desenvolvimento da resistência à compressão e formação de hidrotalcita, além de diminuir a porosidade na microestrutura. Já a quantidade mais elevada de Al₂O₃ diminuiu a taxa de hidratação da escória, mas não teve influência na resistência final das argamassas.

Ke *et al.* (2016) estudaram a ativação de quatro escórias utilizando carbonato de sódio (Na₂CO₃), estes verificaram que as escórias com maior teor de MgO apresentavam uma aceleração da reação de ativação das escórias quando em contato com o Na₂CO₃, possibilitando um enrijecimento das pastas mais rápido que as demais.

Ismail *et al.* (2013) analisaram a permeabilidade à água e a cloretos de argamassas feitas com cimento álcali-ativado, utilizando escória e cinza volante, apesar de ser observado uma maior porosidade nas argamassas, quando comparadas ao traço padrão, também verificou-se que estes foram mais eficientes ao evitarem a entrada dos cloretos nas argamassas.
Já Fernández-Jimenez, Palomo e Puertas (1999) examinaram os efeitos do aumento da temperatura na cura de argamassas feitas com escória ativadas por NaOH (hidróxido de sódio), observando que há um decréscimo da resistência à compressão quando é aumentado a temperatura.

Lukowski *et al.* (2015) investigaram a durabilidade de argamassas contendo escória de alto forno granulada em ambiente ácido contendo sulfato, e, concluíram que o desenvolvimento de resistência à compressão dos compósitos com escória é mais lento.

Mohebi, Behfarnia e Shojaei (2015) analisaram a resistência à abrasão de concretos produzidos com escória granulada de alto-forno, observando quatro fatores: a temperatura de cura, razão de solução alcalina/escória, concentração de solução de hidróxido de sódio e a relação de hidróxido de sódio/silicato de sódio, verificando que a cura pela água melhorou consideravelmente a resistência à abrasão do concreto.

Deste modo, verifica-se que a escória pode ser utilizada como cimento álcali ativado, no qual se faz a ativação desta com solução alcalina, e este cimento álcali ativado pode ser utilizado na confecção de argamassas e concretos, apresentando melhora em algumas características mecânicas e físicas quando comparados ao traço convencional.

2.3.1.1 Escória de Alto-forno para a Produção de Peças Cerâmica

Além das pesquisas descritas acima, alguns pesquisadores tem utilizado a escória de alto forno na composição de cerâmicas, como por exemplo, Chukwudi, Ademusuru e Okorie (2012) que utilizaram argila (caulinita) e escória com temperatura de queima de 1200°C para a produção de cerâmica, verificando a formação de quartzo e a cerâmica produzida possuía boas propriedades físicas e mecânicas.

Ozturk e Gultekin (2015) utilizaram argila, caulim, areia, calcário e escória para a produção de cerâmica, estes observaram que o teor de 33% da escória auxiliou no aumento em 25% da resistência à compressão das peças cerâmicas.

Ozdemir e Yilmaz (2007) analisaram misturas de argila e escória de alto forno sinterizadas em temperaturas de 1150°C, 1175°C e 1200°C por 1 hora. Por

meio das análises dos resultados, concluíram que os valores de absorção de água e porosidade aumentaram conforme foi aumentado o teor de escória de alto forno, e os valores de retração durante a queima aumentaram conforme foi aumentada a temperatura do compósito.

Mostafa *et al.* (2010) estudaram as características físicas e mecânicas de cerâmicas feitas a partir de misturas de escória de alto forno e caulim. Verificando que a combinação de escória de alto forno com 10% de caulim proporcionou as mais altas propriedades mecânicas, densificação e retração a temperaturas de queima relativamente baixas.

Wang *et al.* (2010) investigaram o processo de cristalização de cerâmicas preparadas a partir de uma mistura composta por escória de níquel, escória de alto forno e uma pequena quantidade de areia de quartzo, verificando que os cristais começam a ser formar entre 700°C e 860°C, formando os minerais diópsido e hedenbergita.

Karamanova, Avdeev e Karamanov (2011) fabricaram peças cerâmicas com adição de 30, 50 e 70% de escória na massa que serviu de base de preparo para as peças cerâmicas, em temperaturas e tempos de queima diferentes. Como resultado, a resistência à flexão supera os valores dos materiais tradicionais de construção, e estas possuem um alto grau de cristalinidade.

Zhao *et al.* (2012) pesquisaram uma maneira de baixo custo para preparar vitrocerâmica a partir de escória de alto-forno derretida, estes usaram um percentual de 90% de escória de alto-forno e 10% de areia (sílica), após isso estas passaram por 4 processos de fundição diferentes e com ambientes diferentes, resultando, assim, na vitrocerâmica. Estas chegaram a uma resistência à flexão de até 45,8 MPa, apresentando uma solução para a utilização dos resíduos da indústria siderúrgica.

Além disso, alguns pesquisadores procuram demonstrar a influencia da temperatura na porosidade das peças cerâmicas, como por exemplo, na pesquisa de Ding *et al.* (2015), onde com a temperatura de 1550°C produziu-se espuma vitrocerâmica com a junção de escória e resíduos de vidro, estas amostras apresentaram baixa densidade aparente (0,79 g/cm³) e absorção de água (2,71%) e alta resistência à flexão (14,34 MPa). Demonstrando, assim, que em altas

temperaturas, a escória de alto forno pode desempenhar papel fundamental no fechamento dos poros.

Já Francis, Rahman e Daoud (2013) utilizaram cacos de vidro e escória com uma temperatura de queima de 1000°C para a produção de compósitos vitrocerâmicos porosos, observando a densidade aparente destes compósitos entre 0,95 g/cm³ a 1,15 g/cm³.

Assim, verifica-se que a escória de alto forno auxilia no aumento em algumas propriedades mecânicas, como a resistência à flexão e a resistência à compressão de peças cerâmicas, bem como na redução da porosidade e da retração da peça.

2.4 AREIA DE FUNDIÇÃO

No processo de fundição usa-se areia para criar moldes e núcleos de fundição de metal. Durante o processo de fundição, os moldes podem ser expostos a altas temperaturas (1500°C), dependendo do metal que está sendo derramado. As areias de moldagem podem ser reutilizadas por várias vezes (cerca de 8 a 10 vezes) até o momento em que estas perdem suas características. Quando não podem mais ser utilizada na fundição esta é removida, sendo que a areia removida é denominada areia de fundição de resíduos (DUNGAN; HUWE; CHANEY, 2009; BASAR; AKSOY, 2012; SINGH; SIDDIQUE, 2012).

No processo de fundição a areia é utilizada no preparo dos moldes e no núcleo da peça. A areia comumente ligada à argila (areia verde) é usada para a fabricação de moldes, é uma mistura de areia de sílica (80 - 95%), argila de bentonita (4 - 10%), aditivo carbonáceo (2 – 10%) e água (2 – 5%), além disso, a areia verde também contém alguns produtos químicos, como óxido de magnésio (MgO), dióxido de potássio (K₂O), dióxido de titânio (TiO₂). Já areia utilizada no núcleo das peças é composta de sílica, ligantes orgânicos e catalisadores (SINGH; SIDDIQUE, 2012; ALONSO SANTURDE *et al.*, 2012)

Estas resinas presentes na mistura com a areia dificultam a sua recuperação e reutilização, gerando assim, grandes quantidades de resíduos. Para reduzir ou eliminar os riscos associados a essas substâncias perigosas, os moldes usados são comumente solidificados e estabilizados com hidróxido de cálcio (CaOH₂) e depois depositados em aterros sanitários (COZ *et al.,* 2004; SCHEUNEMANN, 2005).

As características físicas e químicas da areia de fundição dependem do tipo de processo de fundição e do setor industrial do qual é originária. Atualmente, a areia é reciclada e reutilizada em muitos ciclos de produção, como por exemplo, na fabricação de cimento, asfalto, concreto e tijolos (SIDDIQUE; DE SCHUTTER; NOUMOWE, 2009).

2.4.1Aplicações da Areia de Fundição

Dentre algumas aplicações para a areia de fundição, tem - se a sua utilização no concreto. Alguns pesquisadores vêm pesquisando o comportamento do concreto quando ocorre a substituição parcial do agregado miúdo pela areia de fundição, como apresentado por Naik, *et al.* (2003), estes estudaram a utilização de cinza volante em substituição do cimento, e, cinzas provenientes da combustão do carvão e areia de fundição em substituição do agregado miúdo para a produção de blocos e pavimentação de concreto, verificando-se que para substituições de até 25% estes apresentaram bons resultados.

Além disso, Bakis, Koyuncu e Demirbas (2006) investigaram o uso de areia de fundição em concreto asfáltico. As misturas de concreto asfáltico foram preparadas com 0%, 4%, 7%, 10%, 14%, 17% e 20% de substituição do agregado fino pela areia. Os resultados mostraram que a substituição de 10% de agregados por areia de fundição foi a mais adequada.

Siddique, De Schutter e Noumowe (2009) também substituíram o agregado miúdo pela areia de fundição e concluíram que a resistência à compressão do concreto aumentou conforme foi elevado o teor de areia de fundição, e, também aumentou com o avanço da idade dos corpos de prova de concreto. Em 2015, Siddique *et al.* analisaram a influência da substituição da areia natural pela areia de fundição na durabilidade do concreto e no aumento da resistência à compressão nas idades mais tardias, verificando uma melhora nestas propriedades.

Guney *et al.* (2010) substituíram a areia fina natural pela areia de fundição, chegando a um teor de 15% de substituição. Como resultado, verificou-se que o

concreto com 10% de areia de fundição apresentou resultados semelhantes ao tradicional. Khatib e Ellis (2001) também analisaram os efeitos da substituição do agregado miúdo, concluindo que quanto maior o teor de substituição, menor era a resistência à compressão do concreto.

Singh e Siddique (2012) compararam a substituição da areia natural pela areia de fundição. Estes afirmaram que a substituição pela areia de fundição aumentou a resistência à compressão aos 28 dias.

Prabhu, Hyun e Kim (2014) prepararam diferentes misturas usando areia de fundição como agregado miúdo. Os resultados do teste revelaram que as propriedades de resistência à compressão das misturas de concreto contendo até 20% de areia de fundição estavam relativamente próximos do valor da resistência da mistura referência, que não apresentava areia de fundição. Basar e Aksoy (2012) também obtiveram resultados que demonstram que o concreto contendo 20% de resíduos de areia de fundição exibiu resultados quase similares com a mistura referência do concreto.

Aggarwal e Siddique (2014) analisaram o comportamento mecânico e a durabilidade de concretos feitos com substituição do agregado miúdo por cinzas de fundo da caldeira (provenientes da queima do carvão) e areia de fundição, estes observaram que as resistências (compressão, tração e flexão) se apresentaram comparáveis às do concreto convencional, e estes apresentaram maior resistência a agentes agressivos (químicos, físicos e ambientais).

Como apresentado acima, verifica-se que a areia de fundição, quando utilizada em teores de até 20% em substituição ao agregado miúdo natural, pode auxiliar no aumento a resistência à compressão do concreto.

2.4.1.1 Areia de Fundição para a Produção de Material Cerâmico

Além da sua utilização no concreto, alguns pesquisadores tem utilizado a areia de fundição para a fabricação de peças cerâmicas, como exemplo, tem - se Alonso Santurde *et al.* (2011) que avaliaram a utilização de areia de fundição para a produção de tijolos cerâmicos em um forno industrial, procurando relacionar a prática no laboratório com a realidade de uma indústria. Estes observaram que as amostras que foram produzidas com a areia de fundição apresentavam as

mesmas características das amostras convencionais, verificando-se, também, que não houve diferenças significativas na resistência mecânica ou na retração e que o processo de secagem não foi afetado devido ao fato de se ter bentonita na composição da areia de fundição.

Alonso Santurde *et al.* (2012) elaboraram um estudo comparativo entre dois tipos de areia de fundição: a areia verde e a areia do núcleo para a produção de tijolos cerâmicos com diferentes temperaturas, procurando analisar a influência destas nas propriedades físicas e na microestrutura dos tijolos produzidos. Verificou-se que a adição dos dois tipos de areia diminui a retração devido ao aquecimento e aumentam a absorção de água, diminuindo assim a densidade e resistência à flexão das amostras, observando também, que quanto maior a temperatura de queima, maior a retração e menor a absorção de água, devido ao processo de fechamento dos poros da peça cerâmica.

Quijorna *et al.* (2012) também analisaram a incorporação simultânea de areia de fundição e escória para a produção de tijolos de argila vermelha. Estes verificaram que a adição destes dois elementos melhorou o processo de extrusão e queima dos tijolos, as propriedades mecânicas se mantiveram semelhantes aos tijolos referências, e a incorporação simultânea de areia de fundição e escória diminuiu a lixiviação de Ba (bário), Cr (cromo) e Pb (chumbo) em relação às amostras com apenas escória ou areia de fundição.

Em 2014, Mymrin *et al.* testaram compósitos cerâmicos feitos a partir da junção de argila natural e resíduos da indústria metalúrgica, como o pó do sistema de exaustão, areia de fundição, microesferas de vidro galvânico e resíduos dos processos de inertização de peças metálicas. Estes apuraram que as composições com 35% de pó do sistema de exaustão e 15 – 20% de areia de fundição apresentaram resistência ligeiramente mais alta, baixo coeficiente de dilatação e absorção de água. E que apesar do alto teor de metais pesados nas matérias-primas, os testes de lixiviação e solubilidade das peças cerâmicas mostram valores aceitáveis em comparação aos padrões brasileiros.

Coronado, Segadães e Andrés (2014) pesquisaram as propriedades mecânicas, físicas e químicas de três produtos cerâmicos: tijolos de parede queimados a 850°C, telhas queimadas a 950°C e tijolos para fachadas a 1050°C,

feitos com argila, areia de fundição e escória Waelz², estes verificaram que a resistência à flexão e a absorção de água são altamente influenciados pela temperatura de queima e pela matéria-prima, enquanto porosidade, dilatação linear, perda de massa e a densidade, são mais influenciadas pela matéria-prima do que pela temperatura de queima.

No ano seguinte, 2015, estes mesmo autores estudaram a lixiviação nestas peças cerâmicas, observando que estas apresentaram baixos teores de lixiviação para As (arsênio), Ba (bário), Cd (cádmio), Cu (cobre), Ni (níquel), Pb (chumbo) e Zn (zinco), porém os elementos Cr (cromo) e Mo (molibdênio) não foram totalmente imobilizados durante o processo de queima da cerâmica, apresentando teores mais elevados de lixiviação, quando comparado aos demais.

Finalmente, verifica-se que a utilização de areia de fundição em peças cerâmicas não apresentou diferenças significativas na resistência mecânica ou na retração, e que esta pode ser utilizada como um ativador alcalino.

2.5 Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos são inorgânicos e não metálicos constituídos por compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos com ligações inter atômicas totalmente iônicas ou predominantemente iônicas. As propriedades desejáveis desses materiais são normalmente alcançadas após um processo de tratamento térmico a alta temperatura. São isolantes elétricos e térmicos, apresentam-se mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros, quanto ao seu comportamento mecânico são duros e quebradiços (CALLISTER, 2015).

Os materiais cerâmicos, inicialmente, mais conhecidos eram as cerâmicas tradicionais, os vidros e as cerâmicas de alta temperatura. Na categoria de cerâmicas tradicionais encontram-se a cerâmica vermelha ou estrutural; materiais de revestimento e cerâmica branca, compreendendo, estes, produtos como tijolos, telhas, blocos, tubos cerâmicos, porcelanatos e azulejos, louça sanitária, utensílios decorativos e de mesa (MACHADO, 2018).

² A escória Waelz é um subproduto industrial da recuperação de poeira do forno elétrico a arco.

A Associação Brasileira de Cerâmica - ABCeram (2021) classifica estes grupos em cerâmica vermelha, materiais de revestimento, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidro cimento e cal e cerâmica avançada.

Além da argila, muitos materiais utilizados contêm minerais não argilosos, que funcionam como material de enchimento, e um fundente, como o feldspato, que age formando um vidro com ponto de fusão relativamente baixo (MACHADO, 2018). Além dos feldspatos que são normalmente usados como fundentes, tem se os filitos e os talcos que podem desempenhar o mesmo papel.

Os feldspatos são conhecidos como materiais fundentes, ou seja, são minerais que têm a função de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a etapa de queima. Ainda, são os materiais responsáveis pela diminuição da porosidade das peças cerâmicas, reduzindo os índices de absorção de água, e consequentemente aumentando os valores de resistência mecânica (carga de ruptura) dos revestimentos cerâmicos (LLORENS, 1999, *apud* RODRIGUEZ, 2004; SILVA; PORTELA, 2005).

Para promover a formação de fase líquida, os elementos mais eficazes são os óxidos de metais alcalinos, Na₂O e K₂O, e alcalinos terrosos, CaO e MgO. Porém nesta fase líquida, um ponto importante é a viscosidade, que pode ser determinada e/ou controlada pela proporção de óxidos formadores de vidro (SiO₂ e Al₂O₃) e dos óxidos modificadores de rede (Na₂O e K₂O) (RODRIGUEZ, 2004).

2.5.1 Processo de produção de revestimentos cerâmicos

O processo simplificado de produção dos revestimentos cerâmicos é apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos.

Fonte: Oliveira e Hotza, 2015

Algumas etapas da produção de revestimentos cerâmicos são apresentadas abaixo:

- Dosagem: é uma operação que determina as quantidades relativas das matérias-primas que farão parte da composição de uma massa formulada (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).
- Moagem: pode ser feita a seco ou a úmido. O processo a seco consiste na moagem das matérias-primas sem adição de água. O ajuste adequado da umidade para a posterior prensagem do pó é feito em uma etapa sucessiva, por meio de equipamentos de umidificação. O processo a úmido consiste na moagem das matérias-primas em presença de água e a subsequente atomização (secagem por spray) da suspensão ou barbotina obtida (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).
- Atomização: é um processo no qual a água contida em uma barbotina (suspensão argilosa resultante da moagem) é removida por evaporação de maneira controlada. A remoção não é total já que certa quantidade de água residual deve permanecer nos grânulos formados para lhes conferir uma plasticidade adequada para a etapa de compactação por prensagem (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

- Prensagem: O objetivo da conformação por prensagem de pós é obter, no estado verde ou cru, a maior densificação possível dos compactos obtidos (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).
- Secagem: é a etapa do processo produtivo onde ocorre a eliminação da umidade residual dos produtos provenientes da etapa de prensagem (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).
- Acabamento superficial (esmaltação): Esta é uma etapa onde as peças cerâmicas recebem aplicações de esmaltes cerâmicos, tintas e decorações.
 É onde se dá o efeito estético do produto final (SILVA; PORTELLA, 2005).
- Queima (sinterização): processo de tratamento térmico a temperaturas elevadas, onde um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo consequentemente, a porosidade do material. Devido à densificação, o material sofre uma retração (que se pode chamar de retração de queima do material), influenciando na estabilidade dimensional e na resistência mecânica final do produto cerâmico (SILVA; PORTELLA, 2005).

2.5.2 Classificação dos revestimentos cerâmicos

A NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios (ABNT, 1997) apresenta os métodos de ensaio para as peças de revestimentos cerâmicos, bem como a classificação quanto a suas características.

Quanto ao processo de fabricação, a norma citada acima nos trás três classificações, sendo que cada uma é representada por uma letra:

- Placas cerâmicas extrudadas (A) Processo de fabricação cujo corpo foi conformado no estado plástico em uma extrusora (maromba) para, a seguir, ser cortado. Existem dois tipos: tipo precisão e tipo artesanal, onde o tipo precisão cumpre exigências maiores, logo, menores faixas de variação, em comparação ao tipo artesanal.
- Placas cerâmicas prensadas (B) A placa cerâmica é conformada em prensas, a partir de uma mistura finamente moída.

 Placas cerâmicas produzidas por outros processos (C) – Qualquer processo que não se enquadre nas definições acima.

Nesta pesquisa, foram usados dois parâmetros de classificação apresentados na NBR 13818 (1997): absorção de água e módulo de resistência à flexão. Quanto à absorção de água, esta característica está diretamente relacionada à porosidade da peça e também a outras características como resistência mecânica, resistência ao gelo, dentre outras.

Na especificação, conforme a NBR 13818:1997, deve-se utilizar um código constituído pelo método de fabricação A (Extrudado), B (Prensado) ou C (Outros), acrescido do grupo de absorção I, II ou III, utilizando-se subgrupos a ou b. O Quadro 1 apresenta um resumo da codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação.

Quadro 1 - codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação

Absorção de água –	Métodos de fabricação						
A (%)	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)				
A ≤ 0,5	ΔΙ	Bla	CL				
0,5 < A ≤ 3,0		Blb					
3,0 < A ≤ 6,0	Alla	Blla	Clla				
6,0 < A ≤ 10,0	Allb	BIIb	Cllb				
A acima de 10,0	AIII	BIII	CIII				

Fonte: Adaptado de NBR 13818 (1997)

De acordo com a NBR 13818 (ABNT, 1997), as placas cerâmicas tem seu módulo de resistência à flexão classificado em função da absorção de água da peça, onde quanto menor for à absorção de água da peça, maior será seu módulo de resistência à flexão, o Quadro 2 apresenta os grupos de absorção de água para peças cerâmicas prensadas, bem como a classificação do módulo de resistência à flexão:

Grupo	Grupo (%)		Nomenclatura usual	
Bla (prensado)	a ≤ 0,5%	≥ 35	Porcelanato	
Blb (prensado)	0,5% ≤ a ≤ 3%	≥ 30	Grés	
Blla (prensado)	3% ≤ a ≤ 6%	≥ 22	Semi-Grés	
BIIb (prensado)	6% ≤ a ≤ 10%	≥ 18	Semiporoso	
BIII (prensado)	a ≤ 10%	> 15 (e ≥ 7,5 mm)	Poroso	
		≥ 12 (e < 7,5 mm)		

Quadro 2 – Absorção de água X módulo de resistência à flexão de revestimentos cerâmicos prensados

Fonte: Adaptado de NBR 13818 (1997)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No decorrer deste capítulo são apresentadas as matérias-primas utilizadas na pesquisa, o processo de moldagem dos compósitos, bem como os métodos adotados para a caracterização das matérias-primas e dos compósitos desenvolvidos. As etapas da pesquisa são apresentadas na Figura 6.



Fonte: Autoria própria (2021)

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resíduo de Minério de Ferro (R.M.F.)

O resíduo de minério de ferro (RMF) foi coletado após o rompimento da barragem de Fundão em Mariana – MG. Após a coleta, os resíduos foram acondicionados em sacos plásticos, embalados lacrados sendo estes transportados ao laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba. Após isso, estes resíduos foram secos em estufa a uma temperatura de 105°C durante 24 horas, resfriados a uma temperatura ambiente e depois foram destorroados.

3.1.2 Escória de Alto-Forno a Carvão Vegetal (E.A.F.)

A escória de alto-forno a carvão vegetal (E.A.F.) foi doada por uma empresa da cidade de Belo Horizonte - MG. Esta é proveniente de um alto-forno com utilização de carvão vegetal, onde para sua utilização nesta pesquisa, a escória foi seca em estufa, por aproximadamente 24 horas em temperatura controlada de 105°C, e triturada em moinho de panela, para a diminuição de sua granulometria.

3.1.3 Areia de Fundição (A.F.)

A areia de fundição (A.F.) foi fornecida por uma empresa de fundição da cidade de Curitiba. Antes de sua utilização para a confecção dos compósitos cerâmicos, esta foi seca em estufa durante 24 horas a uma temperatura de 105°C e resfriada a uma temperatura ambiente.

3.1.4 Argila Natural (A.N.)

A argila natural usada nesta pesquisa foi doada por um fábrica de tijolos da cidade de Curitiba, sendo essa um material tradicional comum nas fábricas de tijolos e blocos locais. Para sua utilização nesta pesquisa, a argila foi seca em

estufa durante 24 horas a uma temperatura de 105°C, depois disso, foi destorroada e peneirada para a remoção de partículas de diâmetro maiores.

3.1 MÉTODOS

A seguir são apresentados os métodos utilizados para a confecção dos compósitos, caracterização das matérias-primas e dos compósitos desenvolvidos.

3.2.1 Confecção dos corpos de prova

A moldagem dos compósitos cerâmicos foi realizada conforme apresentado na Figura 7.





Fonte: Autoria própria (2019)

Foram preparados 25 compósitos, com base nas propriedades de cada matéria-prima, conforme apresentado na Tabela 1.

	Compósitos, %					
N°	Resíduos de minério	Escória de alto forno	Areia Fundição			
	de ferro (R.M.F.)	(E.A.F.)	(A.F.)	Arglia (A.N.)		
1	٥	0	20	80		
2	0	0	15	85		
3			15	35		
4	20	20	10	40		
5	20	30	20	30		
6	-		30	20		
7			25	25		
8	25	25	20	30		
9			15	35		
10			10	30		
11	30	30	15	25		
12			20	20		
13			25	25		
14	30	20	20	30		
15			15	35		
16			10	40		
17	35	15	15	35		
18			20	30		
19			20	20		
20	40	20	15	25		
21			10	30		
22	45	25	10	20		
23	25	45	10	20		
24	0	25	20	55		
25	25	0	20	55		

Tabela 1 - Comp	oósitos (cerâmicos	moldados
-----------------	-----------	-----------	----------

Após definida as proporções das matérias-primas, estas foram misturadas em um almofariz de porcelana, e homogeneizadas de forma manual até observarse uma cor homogênea na mistura. Logo em seguida, foi adicionada água as misturas, de modo a proporcionar umidade adequada às misturas, tornando novamente a misturá-las de forma a obter uma amostra homogênea.

Em seguida os corpos de prova foram moldados no tamanho 60 x 20 x 10 mm e compactados a uma pressão de 4 MPa. Após isso, estes foram queimados em um forno, as temperaturas de queima foram as seguintes: 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1200°C, e para cada temperatura foram moldados 5 corpos de prova, sendo que para a temperatura de 1250°C várias composições fundiram, devido a isso, não foi realizada a queima a 1275°C, a temperatura foi aumentada gradativamente, até a temperatura final.

Fonte: Autoria própria (2019)

3.1.2 Espectroscopia por fluorescência de Raios X (FRX)

Com o intuito de determinar os elementos químicos das matérias-primas foi realizada a caracterização química semi quantitativa destas por meio de espectroscopia por fluorescência de Raios X (FRX) no laboratório de Análises de Minerais e Rochas – Lamir do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná.

Para a realização deste ensaio, de forma genérica, pesou-se 7 g da amostra e 1,4 g de cera orgânica, posteriormente estes foram misturados, até se notar a homogeneidade da mistura, em seguida, esta mistura foi prensada, gerando a pastilha a ser analisada. Esta análise detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1%; o tempo total de varredura foi de aproximadamente 6 minutos. Foi utilizado o equipamento *Malvern PANalytical Axios-mAX*, com tubo de ródio.

3.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Com o intuito de analisar a composição mineralógica, bem a identificação das fases cristalinas e amorfas presentes nas matérias-primas e em alguns compósitos, foi realizada a caracterização mineralógica por meio da difração de Raios X (DRX). Esta se realizou no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foi utilizado o equipamento *MalvernPANalyticaEmpyrean*, com detector *X'Celeratore* tubo de cobre.

Para a realização deste ensaio uma amostra foi colocada diretamente no porta amostra denominado *spinner*, que nada mais é que o suporte do próprio equipamento, a massa utilizada no ensaio foi de aproximadamente 1,50 g do material a ser analisado, utilizando radiação λ Cu-K α onde Cu K $\propto \lambda$ =1,54184A, tensão = 40 kV, corrente = 30 mA, varredura 20= 3,5 a 70°, tamanho do passo: 0,016 e tempo do passo 10s, para que dessa forma seja possível a realização da leitura da amostra pelo equipamento.

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia de Raios X (EDS)

A análise do tamanho e da forma das partículas das matérias-primas e de alguns compósitos foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com alta ampliação. A análise da heterogeneidade dos elementos presentes nas matérias-primas e em alguns compósitos foi realizada por meio de espectrometria por dispersão de energia de Raios X (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). Foi utilizado um microscópio Jeol JSM-6360 LV, sendo que o EDS é acoplado ao MEV, estas análises foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR, campus Curitiba.

A preparação da amostra se deu pela fixação de uma quantidade das matérias-primas, aproximadamente 1,50 g, totalmente seca, em um suporte denominado *stub*, posteriormente estas amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro (Au) para torná-las condutoras e para que seja possível produzir imagens de alta resolução da superfície do material.

Nesta análise foi desconsiderado o elemento carbono, que pode estar relacionado ao suporte de carbono do porta amostra (*stub*). Além disso, também foi verificado o elemento oxigênio. Quanto ao oxigênio, este também foi desconsiderado, pois este pode possivelmente formou óxidos com todos os elementos apresentados na análise. O somatório dos percentuais de carbono e oxigênio, juntamente com os elementos de cada análise fecham 100%.

3.1.5 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

Para determinar o comportamento das matérias-primas e de alguns compósitos durante o processo de queima foi realizada a análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TGA). Para estas análises foi utilizado um Analisador termogravimétrico, modelo SDT Q600, TA Instruments, onde 20 g de cada uma das amostras foram secas e moídas e, após isso, colocadas no analisador, o aumento da temperatura ocorreu de 10°C por minuto até 1190°C em atmosfera de nitrogênio. O nitrogênio estava circulando no equipamento durante o teste, com 100 ml de gás por minuto (100 ml/min) da

análise, com porta - amostra (cadinho) de α-alumina. Esta análise foi realizada Central de Análises – (CA) da UTFPR, campus Pato Branco.

3.1.6 Lixiviação e solubilidade

Para analisar a mobilidade dos metais no resíduo de minério de ferro e em alguns compósitos foram realizados os ensaios de lixiviação e solubilidade. O ensaio de lixiviação de metais pesados foi realizado segundo as premissas da NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004). O ensaio de solubilização foi realizado segundo as premissas da NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT, 2004).

O ensaio de lixiviação tem por objetivo avaliar o potencial de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nos resíduos sólidos sob condições de referência. Já o ensaio de solubilização tem o objetivo de diluir substâncias contidas nos resíduos, por meio de lavagem em meio aquoso. Estes dois ensaios foram realizados como intuito de analisar os possíveis metais pesados presentes nas matérias-primas, sendo que ambos foram analisados segundo a NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação (ABNT, 2004).

Para a realização do ensaio de solubilidade, as amostras moídas foram secas em estufa por 24 horas, após isso a amostra foi transferida para um béquer. Então, adicionou-se água destilada e desionizada até completar o volume do béquer Procedeu-se à agitação em baixa velocidade, no intuito de solubilizar a maior quantidade de grãos sólidos possível. Após esse processo, o béquer foi coberto com filme de PVC, permanecendo em repouso sob temperatura ambiente por 7 dias. Percorrido o período de 7 dias, a solução foi filtrada com auxílio de membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade. O filtrado obtido, definido como o extrato solubilizado, foi utilizado para a análise dos parâmetros – concentrações de cálcio, cádmio, chumbo, cromo, ferro, zinco, cobre e níquel.

Para o ensaio de lixiviação as amostras moídas foram secas em estufa por 24 horas, após isso foi obtido o extrato lixiviado, conforme Figura 8. Após a obtenção do extrato lixiviado, este foi utilizado para a análise dos parâmetros – concentrações de cálcio, cádmio, chumbo, cromo, ferro, zinco, cobre e níquel.



Figura 8 – Procedimentos para obtenção do extrato lixiviado, segundo a NBR 10005 (ABNT, 2004)

Fonte: Mendes (2019)

Tanto o ensaio de lixiviação, como o de solubilidade, foram realizados no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR campus Curitiba.

3.1.7 Distribuição granulométrica

A Distribuição granulométrica das partículas das matérias-primas foi realizada por meio da NBR 7181 – Solo – Análise Granulométrica (ABNT, 1984). Para a realização deste foi utilizado um analisador de partículas Bettersize, Modelo S3 Plus da UTFPR campus Curitiba.

3.1.8 Massa específica aparente

A determinação da massa específica aparente das matérias-primas ocorreu por meio da NBR NM 52 - Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente (ABNT, 2002), conforme Equação 01:

$$d_1 = \frac{m}{V - Va} \tag{01}$$

Onde:

d1, é a massa específica aparente do agregado seco (g/cm3);

m, é a massa da amostra seca em estufa (g);

V, é o volume do frasco, em centímetros cúbicos (cm³);

Va, é o volume de água adicionada ao frasco (cm³).

3.1.9 Módulo de Resistência à flexão

O módulo de resistência à flexão dos compósitos foi calculado com o auxílio da NBR 13818 (1997) por meio da Equação 02:

$$\sigma = \frac{3*F*L}{2*h*d^2} \tag{02}$$

Em que:

F: Carga aplicada (N);

L: Distância entre os dois pontos (mm);

b: Largura da amostra (mm);

d: Espessura da amostra (mm).

A prensa utilizada para a ruptura das amostras foi uma EMIC DL-10.

3.1.10 Absorção de água

A absorção de água dos compósitos foi calculada utilizando as premissas da NBR 13818 (1997) por meio da Equação 03:

$$A(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_S} * 100 \tag{03}$$

Em que:

Mu: massa da amostra após imersão em água durante 24 horas (g);

Ms: Massa da amostra antes da imersão em água (g).

3.1.11Retração linear

A retração linear dos compósitos foi calculada através da Equação 04:

$$C_L = \frac{L_{b.f} - L_{a.f.}}{L_{b.f.}} * 100$$
(04)

Em que:

La.f.: comprimento da amostra após a queima (mm);

Lb.f.: comprimento da amostra antes da queima (mm).

3.1.12 Densidade

A densidade dos compósitos foi calculada por meio da Equação 05:

$$d = \frac{M}{a*b*c} \tag{05}$$

Em que:

M: massa da amostra seca após a queima (g);

a: comprimento da amostra (cm);

- b: largura da amostra (cm);
- c: espessura da amostra (cm).

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Com o intuito de analisar o grau de associação entre duas variáveis aleatórias (X e Y) foi realizada uma análise de correlação, também foi determinado o coeficiente de correlação de cada análise, para isso foi utilizado o software Rstudio.

O valor do coeficiente de correlação está sempre entre -1 e 1. Se X e Y são independentes, então obviamente sua correlação é zero. Se o coeficiente de correlação é positivo, sabe-se que, quando X tende a crescer, o mesmo ocorre com Y. As variáveis dizem-se então correlacionadas positivamente. X e Y estarão tanto mais correlacionadas quanto mais próximo de 1 estiver o coeficiente de correlação. Por outro lado, se a correlação é negativa, Y tende a se tornar pequeno quando X cresce. As variáveis dizem-se correlacionadas negativamente, e o relacionamento negativo é tanto mais forte quanto mais próximo de -1 estiver o coeficiente de correlação (CLARK; DOUGLAS, 2010)

Para este estudo, devido a não linearidade da amostra foi adotado o coeficiente de correlação de postos de Spearman, denominado pela letra grega ρ, sendo este uma medida de correlação não-paramétrica. Ao contrário do coeficiente de correlação de Pearson, este não requer à suposição que a relação entre as variáveis é linear, nem requer que as variáveis sejam quantitativas; pode ser usado para as variáveis medidas no nível ordinal (PONTES, 2010).

Conforme Levine, Berenson e Stephan (1998), para o desenvolvimento de modelos estatísticos que possam ser utilizados para previsão de valores de uma variável dependente ou variável resposta, com base nos valores de pelo menos uma ou mais variáveis independentes ou explicativas, utilizaram-se técnicas de regressão simples e múltiplas. Neste trabalho, as regressões simples e as regressões múltiplas e seus testes de significância, foi realizados através do software Rstudio.

A regressão linear simples considera um único regressor ou preditor x e uma variável dependente ou variável de resposta Y. Suponha que a relação verdadeira entre Y e x seja uma linha reta e que a observação Y em cada nível de x seja uma variável aleatória, ou seja, considera-se a situação em que duas variáveis estão ligadas por um relacionamento linear. A relação entre elas pode ser descrita matematicamente pela Equação 06 através do seguinte modelo (MONTGOMERY, 2016):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + E \tag{06}$$

Sendo,

- Y a variável explicada ou dependente (aleatória);
- β0 (coeficiente linear) e β1 (coeficiente angular) parâmetros desconhecidos do modelo (a estimar);
- X a variável explicativa ou independente medida sem erro (não aleatória);
- E é o erro aleatório com média zero e variância (desconhecida) σ².

Muitas aplicações da análise de regressão envolvem situações em que há mais de um regressor. Um modelo de regressão que contenha mais de um regressor é chamado de modelo de regressão múltipla. Em geral, a variável dependente ou de resposta, Y, pode estar relacionada com k variáveis independentes ou regressoras. O qual pode ser expresso pelo seguinte modelo (Equação 07) (MONTGOMERY, 2016):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_K X_K + E \tag{07}$$

Sendo,

- X1,...,Xk as variáveis explicativas ou independentes medidas sem erro (não aleatórias);
- E a variável aleatória residual na qual se procuram incluir todas as influências no comportamento da variável Y que não podem ser explicadas linearmente pelo comportamento das variáveis X1,...,Xk e os possíveis erros de medição;
- β0 ,β1,..., βk os parâmetros desconhecidos do modelo (a estimar).
- Y a variável explicada ou dependente (aleatória);

Além das equações foi determinado o coeficiente de determinação (r²), sendo que este é a proporção de variação da variável dependente Y que é explicada pelo modelo (MONTGOMERY, 2016). Neste estudo as análises estatísticas dos dados foram realizadas para as características mecânicas e físicas dos compósitos produzidos, e foi considerada a significância de 5% (α = 5%).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos desde a caracterização das matérias-primas utilizadas até as características dos compósitos cerâmicos produzidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS – PRIMAS

Neste item são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de caracterização das matérias-primas utilizadas para a confecção dos compósitos cerâmicos.

4.1.2 Densidade e distribuição granulométrica das partículas

O resíduo de minério de ferro teve uma massa específica de 2,78 g/cm³, isto se deve ao alto teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) em sua composição. Já a escória de alto forno apresentou uma massa específica de 2,74 g/cm³ devido ao óxido de cálcio (CaO) e a areia de fundição uma massa específica de 2,41 g/cm³, isto se deve ao alto teor de sílica (SiO₂) na composição.

A análise granulométrica das matérias-primas foi realizada usando um granulômetro a laser Bettersizer S3 Plus, do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A Figura 9 apresenta as curvas granulométricas e Tabela 2 apresenta a distribuição granulométrica para as matérias-primas utilizadas na pesquisa.



Figura 9 - Curva granulométrica da areia de fundição, escória de alto forno, argila e do resíduo de minério de ferro

Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 2 - Distribuição granulométrica da areia de fundição, escória de alto forno, argila e do resíduo de minério de ferro

	Areia de fundição (µm)	Argila (µm)	Escória de alto forno (μm)	Resíduo de minério de ferro (μm)	
Diâmetro a 10%	89,78	2,990	5,825	4,027	
Diâmetro a 50%	165,70	15,75	59,52	54,69	
Diâmetro a 90%	282,90	56,54	266,50	151,40	
Diâmetro Médio	179,00	24,91	106,40	66,98	

Fonte: Autoria própria (2019)

Observa-se que a argila apresenta granulometria mais fina e uniforme, seguida do resíduo de minério de ferro e a areia de fundição apresenta granulometria maior (diâmetro de 179,00 µm) que as demais matérias-primas utilizadas, sendo o diâmetro médio da argila de 24,91 µm, o diâmetro médio do resíduo de minério de ferro de 66,98 µm e da escória de alto forno de 106,40 µm.

4.1.3Composição química dos resíduos

Para facilitar a análise dos diferentes componentes presentes nas amostras, e como estes influenciaram nas propriedades físicas e químicas dos compósitos cerâmicos desenvolvidos, as composições químicas das matérias primas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das matérias-primas (FRX)							
Componente	Resíduo de minério de ferro (%)	Escória de alto forno (%)	Areia de fundição (%)	Argila (%)			
Fe ₂ O ₃	35,4	2,6	1,2	6,1			
SiO ₂	58,6	39,7	91,2	53,3			
Al ₂ O ₃	3,2	12,9	2,3	24,7			
SO ₃	< 0,1	0,1	0,7	0,1			
CaO	0,1	32,8	0,1	0,4			
MgO	0,1	7,2	0,2	0,7			
Na ₂ O	0,1	0,1	0,3	0,1			
K ₂ O	0,2	0,7	0,1	1,0			
MnO	0,1	0,6	0	0,1			
TiO ₂	0,1	0,7	0,1	1,4			
P ₂ O ₅	0,1	< 0,1	0	0,1			
Cr ₂ O ₃	0	< 0,1	0	< 0,1			
V ₂ O ₅	0	0	0,1	< 0,1			
BaO	0	0	0	0,1			
SnO ₂	0	0	0	0			
ZnO	0	0	0	0			
CuO	0	0	0	< 0,1			
ZrO ₂	0	0,1	0	0			
SrO	0	0,1	0	0,1			
MoO ₃	0	0	0	0			
P.F.(Perda ao fogo)	2,19	2,35	3,7	11,5			

Fonte: Autoria própria (2019)

O resíduo de minério de ferro é constituído por dois componentes básicos: SiO₂ (58,6%) e Fe₂O₃ (35,4%), além disso apresenta Al₂O₃ (3,2%), verifica-se ainda, que os teores dos óxidos de metais alcalinos (Na₂O e K₂O), metais alcalinoterrosos (CaO e MgO) e a perda ao fogo apresentam-se baixos.

Devido ao fato de ser um subprodutos de processo metalúrgico, a escória de alto forno apresenta um alto teor de SiO₂ (39,7%), esta é considerada como uma escória ácida, onde são produzidas em fornos a carvão vegetal, classificadas dessa forma por conterem em sua composição química sílica como componente predominante. Além disso, esta apresenta uma baixa perda ao fogo (2,35%), e outros componentes como: CaO (32,8%), Al₂O₃ (12,9%), MgO (7,2%)e Fe₂O₃ (2,6%).

A areia de fundição possui um alto teor de SiO₂ (91,2%) e teores menores de Al₂O₃ e Fe₂O₃, 2,3% e 1,2%, respectivamente. O teor de Al₂O₃ pode ser explicado devido ao contato com a argila presente nos moldes das fábricas e o Fe₂O₃ devido à composição da areia, além disso, a perda ao fogo de 3,7% pode ser atribuída ao seu armazenamento depois de sua utilização, onde esta é armazenada no quintal da fábrica.

A argila natural foi utilizada em todas as composições, esta é utilizada para a produção de tijolos em fábricas locais. Esta apresenta SiO₂ (53,3%), Al₂O₃ (24,7%) e Fe₂O₃ (6,1%), a uma perda ao fogo de 11,5%, isto se deve ao alto teor de material orgânico presente em sua composição.

Verifica-se que o resíduo de minério de ferro, a areia de fundição e a argila apresentam baixo teores dos óxidos de metais alcalinos (Na₂O e K₂O) ou metais alcalino-terrosos (CaO e MgO), estes apresentam maior eficácia na formação da fase líquida, diminuindo a temperatura de queima e a porosidade da peça, assim, verifica-se que pode-se surgir dificuldade na densificação da peça dos compósitos que não apresentam escória de alto forno em sua composição (DIAS, *et al.* 2017; FONTES, *et al.* 2019). Porém, a escória de alto forno apresenta metais alcalino-terrosos (CaO e MgO), estes podem auxiliar na formação da fase líquida, diminuindo a porosidade da peça nos compósitos que apresentaram escória de alto-forno.

Já a sílica (SiO₂) e o Al₂O₃, auxiliam na fase líquida com a formação da fase vítrea, onde a fase líquida começa a adquirir viscosidade (PIANARO, *et al.,* 2004). O Fe₂O₃ irá influenciar na coloração mais avermelhada das peças.

4.1.4Lixiviação e solubilidade

A Tabela 4 dispõe os valores de lixiviação e solubilidade para o resíduo de minério de ferro comparado com os parâmetros da NBR 10004 (ABNT, 2004).

	Lixiviaç	ão (mg/L)	Solubilidade (mg/L)		
Metal	Resíduo de minério de ferro	NBR 10004 (2004)	Resíduo de minério de ferro	NBR 10004 (2004)	
Са	3,829	*	36,12	*	
Cd	0,014	0,5	0,028	0,005	
Cr total	N.D.	5,0	0,355	0,05	
Cu	0,183	*	0,203	2,0	
Fe	1,615	*	1,615	0,3	
Ni	N.D.	*	0,359	*	
Zn	N.D.	*	0,367	5,0	
Pb	N.D.	1,0	N.D.	0,01	

Tabela 4 - Lixiviação e solubilidade de metais pesados do Resíduo de minério de ferroLixiviação (mg/L)Solubilidade (mg/L)

*: Não apresenta limite estabelecido na NBR 10004 (ABNT, 2004)

N.D.: Não detectado

Fonte: Autoria própria (2019)

Para a lixiviação, verifica-se que o resíduo de minério de ferro se apresenta abaixo do máximo estabelecido pela NBR 10004 (ABNT, 2004) para o cádmio (Cd) e o cromo não foi detectado na leitura. Segura *et al.* (2016) realizaram o ensaio de lixiviação para este alguns meses após o desastre, verificando a capacidade de mobilidade do Ba, As, Cd, Sr, Fe, Mn, Al, Pb e outros elementos do Lodo para alguns ambientes, como água do mar e sedimentos, e que o Ba, Sr, Fe, Mn e Al apresentaram maior mobilidade potencial, em comparação com outros elementos.

Com relação à solubilidade dos metais, verifica-se que o Cádmio (0,028 mg/L), o Cromo (0,355 mg/L) e o Ferro (1,615 mg/L) estão acima dos limites máximos apresentados pela NBR 10004 (ABNT, 2004): 0,005 mg/L, 0,05 mg/L e 0,3 mg/L, respectivamente.

4.1.5Composição mineral das matérias primas

A composição mineral das matérias-primas foi determinada pelo método da Difração de Raios X (DRX) com a radiação λCu-Kα. A decifração dos difratogramas foi obtida pelo programa *High Score*, com o banco de dados PDF2.

4.1.5.1Composição mineral do Resíduo de minério de ferro

A Figura 10 apresenta o difratograma de Raios X do resíduo de minério de ferro.



Figura 10 – Difratograma de Raios X do Resíduo de minério de ferro

O Resíduo de minério de ferro é basicamente composto por quartzo (SiO₂), cristobalita (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), goethita (FeO(OH)), magnetita (Fe₂O₄) e caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) o que é característico de resíduos de beneficiamento do ferro segundo Galvão *et al.* (2018); Li *et al.* (2010) e Shettima *et al.* (2016). Além disso, a presença desses minerais também é confirmada pelo FRX.

Bastos (2016) ainda complementa que o resíduo do minério de ferro é um material fino, denso, estável e cristalino, sendo composto, principalmente, por óxidos de ferro, sílica e alumina e não apresenta características perigosas.

4.1.5.2 Composição mineral da escória de alto forno a carvão vegetal

A Figura 11 apresenta o difratograma de Raios X da escória de alto forno a carvão vegetal.



Figura 11 Difratograma de Raios X da escória de alto forno a carvão vegetal

Observa-se que a escória é um material amorfo, devido ao fato de não apresentar picos característicos e dessa forma a ausência de um arranjo ordenado e periódico de átomos.

4.1.5.3 Composição mineral da areia de fundição

A Figura 12 apresenta o difratograma de Raios X da areia de fundição.



A areia de fundição é composta de 91,2% de SiO₂, segundo a Espectroscopia por fluorescência de Raios X – FRX (Tabela 3), o que também pode ser verificado no difratogramas de Raios X, apresentando picos de quartzo (SiO₂), cristobalita (SiO₂), a cristobalita pode ter sido formada devido a uma parcela da areia ser aquecida em temperaturas superiores à 860°C (FRASSON; PELLEGRIN; MANTAS, 2012).

Além disso, quando a areia é utilizada para fundição, esta é ligada à argila, justificando assim a presença da bentonita (93(H₂, Al) Ca_{0.06} Fe_{0.06} K_{0.27} Mg_{0.31} Na_{0.21} O₁₂ 71(Si₃)) (SINGH; SIDDIQUE, 2012; ALONSO SANTURDE *et al.*, 2012; BOYLU, 2011).

4.1.4.4 Composição mineral da argila

A Figura 13 apresenta o difratograma de Raios X da argila mineral.



A argila utilizada na pesquisa é composta por Quartzo (SiO₂), Caulinita (Al₂Si₂O₉H₄) e Montmorilonita ((H₈)2 (Al₄, Ca)2 (O₂₇)3 Si₈). Além disso, verifica-se que a *background* esta acima da maioria dos picos, exceto dois picos em 2 θ = 20,8° e 26,6°, o que é uma característica que a maior parte do material é amorfa, sendo esta uma característica típica de materiais naturais (ALEKSEEV, 2017).

4.1.6 Estrutura morfológica e microquímica das matérias - primas

A estrutura morfológica das amostras foi analisada por meio de imagens do MEV e a composição microquímica foi determinada pelo método do EDS.

4.1.6.1 Estrutura morfológica e microquímica do Resíduo de minério de ferro

A Figura 14 apresenta as imagens do MEV, bem como os pontos analisados pelo EDS para o resíduo de minério de ferro.



Figura 14 – MEV e EDS do resíduo de minério de ferro com diferentes ampliações

Por meio da Figura 14 a, verifica-se que o resíduo de minério de ferro apresenta diferentes tamanhos de partículas, apresentando superfícies irregulares. Já nas Figuras 14 b e 14 c observa-se uma superfície porosa, bem como fraturas em sua superfície. Os pontos utilizados para o EDS são os apresentados na Figura 14 d e Figura 14 e. A composição química do resíduo de minério de ferro é apresentada na Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5 – Composição química dos pontos da Figura 10 d) do resíduo de minério de ferro pelo método do EDS (%)

Pontos	Na	Mg	AI	Si	Са	Fe	
1	0,29	0,30	1,47	54,50	0,31	1,57	
2	0,00	0,00	0,78	55,77	0,00	0,95	
3	0,53	0,57	2,53	51,03	0,51	2,10	
4	0,76	0,65	2,85	92,66	0,39	2,69	
5	0,72	1,05	3,76	90,39	0,55	3,54	
6	0,00	0,00	0,87	57,33	0,00	1,08	
Max.	0,76	1,05	3,76	92,66	0,55	3,54	
Min.	0,29	0,30	0,78	51,03	0,31	0,95	

Fonte: Autoria própria (2020)

Pontos	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
1	2,34	2,61	14,31	61,28	1,34	2,67	1,04	14,40
2	2,52	2,98	14,79	62,77	1,23	2,34	0,95	12,42
3	3,22	2,82	15,43	63,63	1,26	2,40	0,89	10,35
4	2,30	2,99	14,95	63,20	1,37	2,37	0,85	11,97
5	2,64	3,41	16,55	62,74	1,50	2,06	0,78	10,33
6	1,28	0,69	6,13	79,96	0,70	1,71	0,73	8,80
7	3,01	2,64	14,61	64,96	1,24	2,66	0,93	9,95
Max.	3,22	3,41	16,55	79,96	1,50	2,67	1,04	14,40
Min.	1,28	0,69	6,13	61,28	0,70	1,71	0,73	8,80

Tabela 6 - Composição química dos pontos da Figura 10 e) do resíduo de minério de ferro pelo método do EDS (%)

Fonte: Autoria própria (2020)

Para a Tabela 5 verifica-se uma diferença significativa entre os pontos 4 e 5 com os demais pontos para o silício (Si), onde o ponto 4 apresentasse com 92,66% e o no ponto 3, por exemplo, tem - se 51,03%.

Já para a Tabela 6, verifica-se que as diferenças mais significativas são apresentadas para o silício com 79,96% (ponto 6) e 61,28 (ponto1) e para o alumínio (Al) com 16,55% (ponto 5) e 6,13% (ponto 6). Já para os pontos 1 e 2, e 7 e 3, que estão próximo, verifica-se uma certa homogeneidade entre estes. Ademais, observa-se tanto para a Tabela 5 como para a Tabela 6 um alto teor de Si, o que vai de encontro com o FRX do Resíduo de minério de ferro (Tabela 3).

A Figura 15 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra do resíduo de minério de ferro.

Figura 15 – Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra do resíduo de



Imagem original







Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se uma dispersão dos elementos químicos Ca, K, Ti e Fe, com formação de coágulos para os dois últimos, além disso, a não uniformidade da coloração dos elementos significa má condição de homogeneização da superfície. Ainda, observa-se uma maior densidade do Si.

4.1.6.2 Estrutura morfológica e microquímica da escória de alto forno a carvão vegetal

A Figura 16 apresenta as imagens do MEV, bem como os pontos analisados pelo EDS para a escória de alto forno a carvão vegetal.



Figura <u>16 - MEV e EDS da escória de alto forno a carvão vegetal com diferentes amplia</u>ções


c)10000 X

Fonte: Autoria própria (2019)

Por meio da Figura 16, observa-se que as partículas da escória de alto forno apresentam uma grande variedade de tamanhos e formas. A maioria das partículas tem um tamanho de alguns mícrons de diâmetro, além disso, apresentam arestas pontiagudas, a razão para isso é o processo de preparação do material, onde a escória do alto-forno foi moída e triturada. A composição química da escória de alto forno é apresentada na Tabela 7.

		ve	egetal (%)				
Mg	AI	Si	K	Ca	Ti	Mn	Total
5,90	11,71	39,38	0,98	40,69	0,74	0,61	100,00
6,35	12,22	40,73	1,07	38,48	0,73	0,43	100,00
6,69	12,48	40,99	0,99	37,73	0,66	0,45	100,00
6,25	12,31	40,45	1,03	38,73	0,71	0,52	100,00
6,12	11,86	39,56	1,05	39,93	0,86	0,62	100,00
6,16	12,13	40,33	1,00	39,03	0,74	0,61	100,00
6,20	11,97	40,10	1,06	39,29	0,73	0,65	100,00
6,69	12,48	40,99	1,07	40,69	0,86	0,65	
5,90	11,71	39,38	0,98	37,73	0,66	0,43	
	Mg 5,90 6,35 6,69 6,25 6,12 6,16 6,16 6,20 6,69 5,90	MgAl5,9011,716,3512,226,6912,486,2512,316,1211,866,1612,136,2011,976,6912,485,9011,71	Mg Al Si 5,90 11,71 39,38 6,35 12,22 40,73 6,69 12,48 40,99 6,25 12,31 40,45 6,12 11,86 39,56 6,16 12,13 40,33 6,20 11,97 40,10 6,69 12,48 40,99 5,90 11,71 39,38	MgAlSiK5,9011,7139,380,986,3512,2240,731,076,6912,4840,990,996,2512,3140,451,036,1211,8639,561,056,1612,1340,331,006,2011,9740,101,066,6912,4840,991,075,9011,7139,380,98	MgAlSiKCa5,9011,7139,380,9840,696,3512,2240,731,0738,486,6912,4840,990,9937,736,2512,3140,451,0338,736,1211,8639,561,0539,936,1612,1340,331,0039,036,2011,9740,101,0639,296,6912,4840,991,0740,695,9011,7139,380,9837,73	MgAlSiKCaTi5,9011,7139,380,9840,690,746,3512,2240,731,0738,480,736,6912,4840,990,9937,730,666,2512,3140,451,0338,730,716,1211,8639,561,0539,930,866,1612,1340,331,0039,030,746,2011,9740,101,0639,290,736,6912,4840,991,0740,690,865,9011,7139,380,9837,730,66	MgAlSiKCaTiMn5,9011,7139,380,9840,690,740,616,3512,2240,731,0738,480,730,436,6912,4840,990,9937,730,660,456,2512,3140,451,0338,730,710,526,1211,8639,561,0539,930,860,626,1612,1340,331,0039,030,740,616,2011,9740,101,0639,290,730,656,6912,4840,991,0740,690,860,655,9011,7139,380,9837,730,660,43

Tabela 7 - Composição química dos pontos da Figura 12 c da escória de alto forno a carvão vegetal (%)

Fonte: Autoria própria (2019)

Por meio da Tabela 7, verifica-se certa homogeneidade entre os pontos analisados e os elementos químicos. O elemento que apresentou maior diferença

foi o Ca, sendo que para o ponto 1 foi verificado 40,69% e para o ponto 3, 37,73%. Ainda, este resultado corrobora com o apresentado no FRX da escória de alto forno (Tabela 3) onde os principais componentes são a sílica (SiO₂) e o óxido de cálcio (CaO). A Figura 17 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra de escória de alto forno.





A Figura 17 demonstra uma coloração relativamente uniforme dos elementos, sem formações de coágulos separados, devido à predominância da fase amorfa no material.

4.1.6.3 Estrutura morfológica e microquímica da areia de fundição

A Figura 18 apresenta as imagens do MEV, bem como os pontos analisados pelo EDS para a areia de fundição.





Por meio da Figura 18 - a observa-se grãos mais arredondados, apresentando poucos danos superficiais. Já quando aumentado a sua ampliação, verifica-se um estrutura porosa, isso pode ter ocorrido devido ao fato desta areia ter recebido choque térmico (cerca de 1300°C) quando foi usada como molde. A composição química da areia de fundição é apresentada na Tabela 8.

Pontos	Na	Mg	AI	Si	K	Ca	Ti	Fe	Total
1	2,14	3,37	11,80	68,19	0,71	1,80	0,73	11,28	100,00
2	2,74	4,44	16,08	57,92	1,17	1,65	0,89	15,11	100,00
3	3,04	3,19	15,84	58,09	1,48	2,15	1,02	15,18	100,00
4	0,86	0,81	3,83	89,70	0,00	0,52	0,00	4,28	100,00
5	2,97	4,48	15,16	60,65	1,05	1,75	0,77	13,18	100,00
6	2,80	2,82	12,87	65,30	1,10	2,91	0,62	11,57	100,00
Max.	3,04	4,48	16,08	89,70	1,48	2,91	1,02	15,18	
Min.	0,86	0,81	3,83	57,92	0,71	0,52	0,62	4,28	

Tabela 8 - Composição guímica dos pontos da Figura 14 d da areia de fundição (%)

Fonte: Autoria própria (2019)

Observando a Tabela 8, verificam-se diferenças significativas entre os pontos, como por exemplo, para o elemento Si nos pontos 2 e 4, onde estes apresentam se com 57,92% e 89,70%, respectivamente. Além disso, devido ao fato da areia de fundição não ser puramente areia natural, mas sim, uma areia que foi misturada com argila para formar o molde e, em seguida, teve contato com metal líquido, esta pode apresentar micropoluentes quando a composição microquímica é analisada.

Por micropoluentes entende-se: partículas de argila, aditivos para formar misturas; óxidos de ferro se acumulam na superfície das partículas de areia, etc, explicando, assim, os elementos verificados no EDS. Ademais, este resultado valida o FRX (Tabela 3) e o DRX (Figura 13) da areia, onde o principal componente é o SiO₂. A Figura 19 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra de areia de fundição.

Figura 19 - Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra da areia de fundição



Imagem original







Fonte: Autoria própria (2019)

Por meio da Figura 19 verifica-se que os elementos com maior densidade é o Si e o Al, o que vem de encontro com o FRX (Tabela 3) da areia de fundição, além disso, verifica-se uma dispersão do Na, Mg, K, Fe e o Ti, e para o Ca se observam a formação de coágulos em locais específicos.

4.1.6.4 Estrutura morfológica e microquímica da argila

A Figura 20 apresenta as imagens do MEV, bem como os pontos analisados pelo EDS.



a)300 X



b)2000 X

10 µm

ł

Figura 20 - MEV e EDS da argila com diferentes ampliações



c)10000 X

Fonte: Autoria própria (2019)

Observam-se diferentes tamanhos das partículas de argila, verificando-se formas arredondadas entre os diferentes tamanhos. A composição química da Figura 20 – c da argila é apresentada na Tabela 9.

l abela	i abela 9 - Composição química dos pontos da Figura 16 c da argila (%)										
Pontos	AI	Si	К	Ti	Fe						
1	9,49	87,08	0,56	0,00	2,87						
2	12,79	82,73	0,00	0,47	4,01						
3	0,74	53,11	0,00	0,00	0,23						
4	0,00	55,51	0,00	0,00	0,00						
5	0,51	53,93	0,00	0,00	0,31						
6	1,30	98,22	0,00	0,00	0,48						
7	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00						
8	1,97	51,84	0,00	0,00	0,36						
Max.	12,79	100,00	0,56	0,47	4,01						
Min.	0,51	51,84	0,56	0,47	0,23						

Fonte: Autoria própria (2019)

Os elementos Al (ponto 2 com 12,79% e ponto 5 com 0,51%), Si (ponto 7 com 100% e ponto 8 com 51,84%) e Fe (ponto 2 com 4,01% e ponto 3 com 0,23%) apresentam diferenças significativas nos teores destes. Ademais, os principais elementos apresentados pelo EDS: Si, Al e Fe vem de acordo com o apresentado pelo FRX (Tabela 3). A Figura 21 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra de argila.



Figura 21 - Mapeamento dos elementos químicos dentro de uma amostra da argila

Por meio da Figura 21 verifica-se a predominância do Si, Fe e Al, indo de acordo com o resultado do FRX (Tabela 3) apresentado para a argila.

4.1.7 Caracterização termoquímica das matérias-primas

A análise das reações termoquímicas durante o processo de queima das matérias-primas foi realizada através do estudo de curvas obtidas por análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA).

4.1.7.1 Caracterização termoquímica do Resíduo de minério de ferro

Na Figura 22 são apresentadas as curvas termogravimétricas do resíduo de minério de ferro.



A curva fluxo de calor apresenta um processo termoquímico endotérmico para o resíduo de minério de ferro, ou seja, para que o processo ocorra há uma necessidade de absorver o calor do meio em questão. Já a curva TGA apresenta a perda de massa das amostras. O primeiro pico é apresentado em 47°C, onde há uma perda de massa de 1,4% devido à perda de água livre. Já o segundo pico a 299°C, corresponde à desidroxilação da goethita (FeO(OH)) pouco cristalizada, transformando-se em hematita, de acordo com a Equação 08, apresentou uma perda de massa de 0,6% (RIZOV, 2012).

$$2a-FeOOH \rightarrow \alpha - Fe_2O_3 + H_2O \tag{08}$$

Por fim o último processo é apresentado na temperatura de 496°C com perda de massa de 1,1%, onde ocorre à desidroxilação da caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) (450 -550°C), conforme a Equação 09 (ALVEZ, MASCARENHAS e VAZ, 2008; SHVARZMAN *et al.* ,2003):

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O \tag{09}$$

4.1.7.2 Caracterização termoquímica da escória de alto forno

Para a escória de alto forno não houve perda de massa significativa até a temperatura de 1200°C, por isso o gráfico de caracterização termoquímica não foi apresentado.

4.1.7.3 Caracterização termoquímica da areia de fundição

Na Figura 23 são apresentadas as curvas termogravimétricas da areia de fundição.



Fonte: Autoria própria (2021)

A curva fluxo de calor apresenta um processo termoquímico endotérmico para a areia de fundição. A areia de fundição apresenta uma única etapa de perda de massa de 2,3%, esta perda de massa pode ser resultado de aditivos orgânicos que são normalmente usados como aglutinantes e aditivos plastificantes durante a formação do molde, sendo que estes foram usados na fábrica de fundição antes que a areia da fundição fosse armazenada como resíduo (ALEKSEEV, 2017).

4.1.7.4 Caracterização termoquímica da argila

Na Figura 24 são apresentadas as curvas termogravimétricas da argila.



Figura 24 - Curva DTA, TGA E DTG da argila

A curva fluxo de calor apresenta três processos termoquímicos endotérmicos para argila, exceto na temperatura de 478°C onde o fluxo de calor mostra um processo exotérmico que corresponde à etapa de perda de massa para esta temperatura. O primeiro processo é determinado na temperatura de 54°C com perda de massa de 1,80%, nesta fase, basicamente ocorre a evaporação da água. Já o segundo processo ocorre em 245°C este é devido à remoção de água higroscópica e matéria orgânica de montmorilonita, com perda de massa de 1,60% (MOHSEN; EL – MAGHRABY, 2010).

Já o pico localizado em 478ºC apresenta uma perda de massa de 7,3%, esta pode estar representando a desidroxilação da caulinita e o início da

transformação em metacaulinita (LANDO, 2020). Além disso, segundo Dweck (2008) na faixa de 405 a 685°C ocorre desidroxilação da montmorilonita, com variações dependentes da presença de minerais associados.

Ainda, na curva fluxo de calor observa-se o último processo, que ocorre em 1075°C com uma perda de massa de 1,80%, onde, esta é atribuída à cristalização da mulita, formada a partir da metacaulinita (CHENG *et al.,* 2010; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios físicos e mecânicos realizados nos compósitos cerâmicos.

4.2.1 Módulo de Resistência à flexão

A Tabela 10 apresenta os valores do módulo de resistência à flexão para os 25 compósitos nas seis temperaturas em que foram queimadas (900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1200°C e 1250°C).

Tabela 10 – Módulo de Resistência à flexão dos compósitos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima.

									(coi	ntinua)
Compósitos %						Res	istencia à	flexão - N	IPa*	
N°	R.M.F.	E.A.F.	A.F.	A.N.	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1200°C	1250°C
1	- 0	0	20	80	2,00	2,07	2,04	2,40	3,62	4,13
2	- 0	0	15	85	2,31	2,18	2,81	2,74	4,45	4,55
3			15	35	3,81	3,68	3,82	3,83	*	*
4	- 20		10	40	3,41	3,16	3,35	3,49	*	*
5	20	30	20	30	2,80	2,90	2,71	2,68	*	*
6			30	20	1,85	1,77	1,72	1,64	*	*

Tabela 10 – Módulo de Resistência à flexão dos compósitos cerâmicos em diferentes
temperaturas de queima.

									(conc	lusão)
NIQ		Compós	itos %			Res	istencia à	flexão – I	MPa	
IN	R.M.F.	E.A.F.	A.F.	A.N.	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1200°C	1250°C
7			25	25	1,59	1,30	1,53	1,73	*	*
8	25	35	20	30	1,56	1,43	1,29	1,43	*	*
9	_		15	35	2,55	2,60	2,63	2,78	14,35	*
10			10	30	2,64	2,74	2,84	2,59	*	*
11	30	30	15	25	2,53	1,86	2,21	2,75	*	*
12	_		20	20	2,06	1,72	1,86	2,16	*	*
13			25	25	1,21	1,05	1,39	1,29	12,59	*
14	30	20	20	30	1,25	1,50	1,02	1,57	11,43	*
15	_		15	35	1,20	1,30	1,60	1,54	10,93	13,12
16			10	40	1,46	1,29	1,35	1,82	5,64	*
17	35	15	15	35	1,37	1,44	1,38	1,79	6,78	12,73
18	_		20	30	0,96	1,05	1,22	1,03	6,09	8,57
19	_		20	20	1,21	1,18	1,01	1,40	10,68	*
20	40	20	15	25	1,19	1,24	1,25	1,31	9,46	*
21	_		10	30	1,34	1,20	0,96	1,59	12,19	*
22	45	25	10	20	1,32	1,04	1,43	1,41	*	*
23	25	45	10	20	4,3	3,61	3,57	3,97	*	*
24	0	25	20	55	3,7	3,59	3,64	4,23	12,65	*
25	25	0	20	55	0,78	0,71	0,68	0,78	1,48	1,79

*: os compósitos fundiram;

Onde: RMF: Resíduo de Minério de ferro / EAF: Escória de Alto Forno / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.

Fonte: Autoria própria (2019)

De acordo com a NBR 13818 (ABNT, 1997), as placas cerâmicas tem seu módulo de resistência à flexão classificado segundo a absorção de água da peça, onde quanto menor for à absorção de água da peça, maior será seu módulo de resistência à flexão, conforme apresentado no Quadro 2.

Assim, adotando-se o grupo com maior índice de absorção para peças prensadas e com espessura inferior a 7,5 mm, o módulo de resistência a flexão deve ser maior ou igual a 12 MPa, verificando-se, que somente na temperatura de 1200°C este valor é atingido, e somente para alguns compósitos: 9, 13, 21 e 24.

4.2.1.1 Compósitos cerâmicos com dois componentes

Os compósitos 1 e 2 apresentam somente dois componentes em sua formulação: areia de fundição e argila natural. Verifica-se que há um aumento no módulo de resistência à flexão destes, conforme é aumentada a temperatura de queima, porém nenhum atinge ao mínimo que a NBR 13818 (1997) especifica para o grupo com maior índice de absorção de água.

Entre a temperatura de 1050°C e 1200°C ocorreu um aumento significativo do módulo de resistência à flexão, tanto para o compósito 1, como para a 2, onde de 2,40 aumentou para 3,62 e de 2,74 para 4,45, respectivamente. A Figura 25 e a Figura 26 apresentam a vista frontal e superior dos dois compósitos.

Figura 25 - Compósito 1 em diferentes temperaturas de queima. a) Vista frontal b) Vista superior



a)Vista Frontal

b)Vista superior





Figura 26 - Compósito 2 em diferentes temperaturas de queima. a) Vista frontal b) Vista superior

a)Vista frontal

Fonte: Autoria própria (2019)

A cor das amostras muda de marrom claro para marrom escuro nas amostras que foram queimadas a 1200° C e 1250°C, respectivamente. Essa característica da mudança de cor é comum a todas as amostras, mesmo as que foram moldadas com a argila natural. A razão disso é o teor de óxidos de ferro, que são apresentados em todas as matérias-primas. De acordo com Prasad e Sharma (1986) *apud* Pontikes *et al.* (2009), a temperatura mínima de sinterização deve ser de 1050°C, enquanto a máxima é de 1120°C, e nas temperaturas mais altas as amostras ficam escuras e pesadas.

Ainda, de acordo com a Tabela 3, verifica-se que não somente o aumento da temperatura influenciou no aumento do módulo de resistência à flexão, mas também o aumento do teor de argila na composição, como exemplo para a temperatura de 1200°C, na qual o compósito 1 (20% de areia de fundição e 80% de argila) obteve um módulo de resistência à flexão de 3,62 MPa, já o compósito 2 (15% de areia de fundição e 85% de argila) apresentou um módulo de resistência à flexão de 4,45 MPa.

4.2.1.2 Compósitos cerâmicos com três componentes

Os compósitos 24 e 25 apresentam somente três componentes em sua formulação: escória de alto forno, areia de fundição, argila natural e resíduo de minério de ferro, areia de fundição e argila natural, respectivamente. Verifica-se que há um aumento no módulo de resistência à flexão destes, conforme é aumentada a temperatura de queima.

A influência da escória de alto forno se deve ao alto ponto de fusão dos minerais dos componentes. Os principais elementos químicos da escória do altoforno são: Fe₂O₃ - 2,6%, SiO₂ - 39,7%, SO₃ – 0,1%, Al₂O₃ - 12,9%, além disso, esta possui um alto teor de metais alcalinos terrosos: CaO – 32,8% e MgO – 7,2%, e uma pequena quantidade de componentes de fluxo, como Na₂O (0,1%) e K₂O (0,7%). Assim, quanto mais se aumentava a temperatura, mais se elevava o módulo de resistência à flexão.

A Figura 27 apresenta os compósitos das misturas 24 e 25 como diferentes temperaturas de queima.



Figura 27 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima. a) Compósito 24 b) Compósito 25



Por meio das Figuras 27 a e b, verifica-se que o compósito 25, que apresenta resíduo de minério de ferro em sua composição, apresenta uma coloração mais avermelhada, isso se deve ao alto teor de Fe₂O₃ - 35,4%, e que esta coloração vai ser tornando mais escura devido ao aumento da temperatura de queima.

4.2.1.3 Compósitos cerâmicos com quatro componentes

Os demais compósitos (3 ao 23) foram confeccionados com as quatro matérias-primas, variando seus teores entre 10 a 45% e a temperatura de queima.

Os compósitos de 3 a 6 apresentam em sua composição teores fixos de 20% de resíduo de minério de ferro e 30% de escória de alto forno, variando os teores de areia de fundição (10, 15, 20 e 30%) e argila (20, 30, 35 e 40%). Estes apresentaram valores de módulo de resistência à flexão inferiores a 4 MPa, mesmo nas temperaturas mais elevadas. Sendo que para as temperaturas de 1200°C e 1250°C as amostras fundiram. Verifica-se que o compósito que apresentou os maiores valores de módulo de resistência à flexão foi o compósito 3, variando seu módulo de resistência de 3,68 MPa a 3,83 MPa. Já o compósito 6 apresentou os menores valores, variando de 1,64 MPa a 1,85 MPa. A Figura 29 apresenta os compósitos 3, 4, 5 e 6.

Figura 28 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima. a) Compósito 3 b) Compósito 4 c) Compósito 5 d) Compósito 6



a) Compósito 3



b) Compósito 4





N

d) Compósito 6

1050°C



1050°C

Por meio das Figuras 29 a, b, c e d se verifica que não há variação significativa das colorações das peças cerâmicas.

Os compósitos 7, 8 e 9 apresentam teor fixo de 25% de resíduo de minério de ferro e escória de alto forno, variando os teores de areia de fundição (15, 20 e 25%) e argila natural (25, 30 e 35%). Observa-se que o compósito 9 apresentou os maiores valores de módulo de resistência à flexão, conforme aumentava a temperatura de queima, variando entre 2,55 MPa e 14,35 MPa, sendo este compósito o único, dentre os três, que não fundiu na temperatura de queima de 1200°C e apresentou valor superior aos 12 MPa estabelecidos pela NBR 13818 (1997) para a espessura inferior a 7,5 mm. A Figura 29 apresenta os três compósitos.



Figura 29 - Compósitos em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 7 b) Compósito 8 c) Compósito 9

c) Compósito 9

Fonte: Autoria própria (2019)

Os compósitos 7 e 8, para a temperatura de 1200°C acabaram fundindo, e o compósito 9, na temperatura de 1200°C, apresentou uma coloração marrom escuro.

Os compósitos 10, 11 e 12 apresentam em sua composição 30% do resíduo de minério de ferro e 30% de escória de alto forno, variando os teores de areia de fundição e argila natural de 10 a 20% e 20 a 30%, respectivamente. A Figura 30 apresenta os compósitos em diferentes temperaturas de queima.

Figura 30 - Compósitos 10,11 e 12 em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 10 b) Compósito 11 c) Compósito 12



Fonte: Autoria própria (2019)

Observa-se que o maior módulo de resistência à flexão foi de 2,84 MPa para o compósito 10 na temperatura de 1000°C.

Os compósitos 13, 14 e 15 apresentam 20% de escória de alto forno e 30% de resíduo de minério de ferro em sua composição, variando os teores de areia de fundição entre 15 a 25% e 25 a 35% para a argila natural. A Figura 31 apresenta os compósitos com as diferentes temperaturas de queima.



a) Compósito 13

b) Compósito 14
 Fonte: Autoria própria (2019)

c) Compósito 15

Verifica-se que com o aumento da temperatura ocorreu uma mudança na coloração das peças, passando para um cinza escuro. Nota-se que para estes compósitos há um aumento significativo do módulo de resistência à flexão para a temperatura de 1200°C quando comparada com as demais temperaturas, onde, por exemplo, no compósito 13 a um aumento em quase dez vezes do módulo da resistência à flexão (1,21 MPa para 12,59 MPa). No compósito 15 observa-se que mesmo na temperatura de 1250°C este ainda não fundiu apresentando um aumento no módulo da resistência à flexão de 13,12 MPa. Ainda, cabe salientar que estes dois compósitos apresentam valor acima do estabelecido de 12 MPa pela NBR 13818 (1997). A Figura 32 apresenta os compósitos 16, 17 e 18.



Figura 32 - Compósitos 16, 17 e 18 em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 16 b) Compósito 17 c) Compósito 18

Para os compósitos 16, 17 e 18 verifica-se que na temperatura de 1200°C os corpos de prova adquirem um módulo de resistência à flexão superior, havendo um aumento significativo deste quando comparado as temperaturas iniciais de queima, e para o compósito 17 verifica-se que este assume valor superior a 12 MPa, estabelecido pela NBR 13818 (1997). Quanto à coloração, nota-se que a partir da temperatura de 1200°C estas apresentam uma cor cinza escuro. A Figura 33 apresenta os compósitos 19, 20 e 21.

Figura 33 - Compósitos 19, 20 e 21 em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 19 b) Compósito 20 c) Compósito 21



Fonte: Autoria própria (2019)

Observa-se, novamente, que somente na temperatura de 1200°C as peças cerâmicas passam a apresentar um módulo de resistência à flexão superior, sendo que o compósito 21 apresentou valor superior ao apresentado na NBR 13818 (1997), e somente para esta temperatura a alteração na cor da peça. A Figura 34 apresenta os compósitos 22 e 23.



Figura 34 - Compósitos 22 e 23 em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 22 b) Compósito 23

Fonte: Autoria própria (2019)

Para estes compósitos, o módulo da resistência à flexão das peças não ultrapassou 4,3 MPa. Não há alteração na cor das peças cerâmicas. Cabe ressaltar, que dentre os compósitos com quatro componentes, os compósitos 9, 13, 21 e 24 apresentaram os maiores valores de módulo de resistência à flexão.

Ainda, verifica-se que, em quase todos os compósitos, ocorre uma variação significativa do módulo de resistência à flexão quando é aumentada a temperatura de 1050°C para 1200°C, observando, assim, a influência da temperatura de queima. Isso acontece devido ao alto percentual de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃, presente em todos as matérias primas, pois estes apresentam um alto ponto de fusão, estando entre 1728°C, 1591°C e 2038°C, respectivamente.

4.2.2 Absorção de água

A Absorção de água é a propriedade do material cerâmico de absorver a água, esta é uma propriedade importante, especialmente para a produção de telhas, pois estas não devem absorver muita água. Em geral, os resultados do teste de absorção de água se correlacionam com a presença de poros e a formação de superfícies semelhantes ao vidro. A Tabela 11 apresenta os valores de absorção de água para todos os compósitos nas diferentes temperaturas de queima.

		Compó	sitos %				Absorção	o d'água -	%	
N°	R.M.F.	E.A.F.	A.F.	A.N.	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1200ºC	1250°C
1	0	0	20	80	21	21	21	20	16	14
2	- 0	0 -	15	85	22	21	21	20	15	13
3			15	35	14	14	14	14	*	*
4	- 20	20	10	40	15	15	14	15	*	*
5	20	30	20	30	14	14	14	15	*	*
6	_		30	20	15	15	15	15	*	*
7	_		25	25	16	16	16	16	*	*
8	25	25	20	30	16	16	17	16	*	*
9	_		15	35	15	15	15	15	2	*
10	_		10	30	14	15	15	15	*	*
11	30	30	15	25	14	15	15	15	*	*
12	_		20	20	14	14	15	14	*	*
13		_	25	25	16	16	16	16	0	*
14	30	20	20	30	16	16	16	16	2	*
15	_		15	35	16	16	16	16	3	2
16		_	10	40	16	17	17	16	8	*
17	35	15	15	35	16	16	16	16	7	1
18			20	30	16	16	16	16	7	2
19		_	20	20	15	15	16	15	2	*
20	40	20	15	25	16	16	16	16	2	*
21			10	30	16	16	16	16	2	*
22	45	25	10	20	15	13	15	15	*	*
23	25	45	10	20	13	13	13	13	*	*
24	0	25	20	55	16	16	16	16	3	*
25	25	0	20	55	19	19	19	18	16	14

Tabela 11 - Absorção de água dos compósitos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima

* : os compósitos fundiram;

Onde: RMF: Resíduo de minério de ferro / EAF: Escória de Alto Forno / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.

Fonte: Autoria própria (2019)

Seguindo as premissas apresentadas no Quadro 2, retiradas na NBR 13818 (1997), verifica-se que mesmo nas temperaturas mais altas (1200°C e 1250°C) os compósitos cerâmicos apresentam valor de absorção de água superior a 10%, apenas os compósitos 9, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 24 apresentam valor abaixo de 10%.

Verifica-se que os compósitos que não apresentam escória de alto forno, ou seja, os compósitos 1, 2 e 25 apresentam os maiores índices de absorção de água, e que estes são diminuídos conforme vai aumentando a temperatura, como exemplo, o compósito 25, que apresentava resíduo de minério de ferro, areia de fundição e argila, este apresentou uma absorção de água de 21% na temperatura de 900°C e 14% na temperatura de 1250°C, havendo uma redução de 66,67%.

Nos demais compósitos observam-se que a absorção de água se mantem sem variações significativas até a temperatura de 1200°C, onde há uma redução destas, como exemplo, o compósito 24, que era composto por escória de alto forno, areia de fundição e argila, este apresentava uma absorção de água de 16% na temperatura de 900°C, sendo esta reduzida para 3% na temperatura de 1200°C, ocorrendo uma redução de 18,75% desta propriedade. Assim, nota-se a influência da escória de alto forno na absorção de água, pois esta participa da formação de uma superfície semelhante a do vidro, devido ao alto conteúdo da fase amorfa e, como resultado, diminui a absorção de água nos compósitos.

O Gráfico 1 apresenta a variação da absorção de água em função do módulo de resistência à flexão.



Gráfico 1 - Variação da absorção de água em função do módulo de resistência à flexão

Fonte: Autoria própria (2019)

Por meio do Gráfico 1 verifica-se que há correlação entre o módulo de resistência à flexão e absorção de água. Quando maior o módulo de resistência à flexão, causada por uma melhor sinterização, esta é acompanhada por alto encolhimento linear, e, como resultado, tem-se uma menor absorção de água e menor porosidade da peça.

4.2.3 Retração linear

A retração linear sofre grande influencia da temperatura de queima, bem como da composição da peça cerâmica. Essa redução nas dimensões pode determinar se o material é adequado para a produção de blocos cerâmicos. A retração linear foi calculada, considerando o comprimento inicial de 60 mm e o comprimento após a queima. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

	_	Compós	itos %				Retração	linear - %		
N°	R.M.F.	E.A.F.	A.F.	A.N.	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1200°C	1250°C
1	0	0	20	80	2,14	2,51	2,71	3,02	4,32	5,15
2	- 0	0	15	85	4,02	4,51	4,61	4,65	6,50	7,31
3	_		15	35	0,76	0,67	0,56	0,71	*	*
4	20	30	10	40	0,71	0,84	1,07	0,71	*	*
5	- 20	30	20	30	0,48	0,40	0,40	0,37	*	*
6	_		30	20	0,20	0,07	0,01	0,08	*	*
7	_		25	25	0,16	0,08	0,18	0,16	*	*
8	25	25	20	30	0,21	0,06	0,22	0,25	*	*
9	_		15	35	0,60	0,57	0,56	0,53	3,61	*
10	_		10	30	0,47	0,48	0,43	3,51	*	*
11	30	30	15	25	0,34	0,34	0,28	0,33	*	*
12	_		20	20	0,12	0,15	0,12	0,09	*	*
13	_		25	25	0,04	0,18	0,13	0,05	3,30	*
14	30	20	20	30	0,20	0,23	0,15	0,20	3,80	*
15	_		15	35	0,35	0,57	0,52	0,40	4,01	5,55
16	_		10	40	0,51	0,56	0,57	0,61	2,67	*
17	35	15	15	35	0,38	0,42	0,38	0,43	2,76	4,88
18	_		20	30	0,08	0,14	0,17	0,16	2,51	5,23
19	_		20	20	0,02	0,01	0,02	0,02	3,69	*
20	40	20	15	25	0,04	0,07	0,09	0,07	4,14	*
21	_		10	30	0,31	0,30	0,29	0,21	4,54	*
22	45	25	10	20	0,03	0,10	0,01	0,07	*	*
23	25	45	10	20	0,50	0,61	0,60	0,58	*	*
24	0	25	20	55	1,36	1,51	1,52	1,45	5,63	*
25	25	0	20	55	0,68	0,76	0,84	1,02	1,68	1,57

Tabela 12 – Retração linear dos compósitos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima

*: os compósitos fundiram;

Onde: RMF: Resíduo de minério de ferro / EAF: Escória de Alto Forno / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.

Fonte: Autoria própria (2019)

Verifica-se que os compósitos 1 e 2 apresentam os maiores valores de retração linear em todas as temperaturas, sendo que o compósito 1 tinha um valor de 2,14% para a temperatura de 900°C aumentando para 7,31% para a temperatura de 1250°C. Este fato pode ser explicado devido ao fato destes compósitos apresentarem os maiores teores de argila natural, onde a argila apresentou uma perda ao fogo de 11,5% (Tabela 3) observando, assim, um alto conteúdo de componentes orgânicos, carbonatos, hidratos e outros elementos

termicamente instáveis em sua composição, que acabam pode ser eliminados durante a queima, auxiliando no processo de retração dos compósitos.

Além disso, o compósito 24 também apresenta valor da retração superior a 1% em todas as temperaturas de queima. Nota-se que nenhum destes 3 compósitos possuem escória de alto forno, demonstrando assim, a influencia da escória de alto forno para uma menor retração das peças. Um dos motivos para isto pode estar no conteúdo de Na (sódio) presente na amostra, pois esse auxilia a diminuir o ponto de fusão dos compósitos que contêm escória de alto forno e preenche os poros abertos durante o processo de sinterização.

Já para os demais compósitos (3 a 23 e compósito 25) verifica-se que na temperatura de queima de 1050°C, todos apresentam uma retração linear acima de 2,5%, como no caso do compósito 20 que apresenta uma retração linear de 0,04% para a temperatura de 900°C e para a temperatura de 1200°C uma retração linear de 4,14%, demonstrando assim, a influência do aumento da temperatura na retração linear das peças cerâmicas. Isso, possivelmente, devido ao fato de ocorrer à passagem da transição vítrea da sílica em alguns compósitos, auxiliando na compactação das peças, e aumento da sua retração linear.

Ademais, outro fator que está ligado com o aumento da retração dos compósitos é a solubilidade (Tabela 4). Sendo que para o resíduo de minério de ferro, foi observado valores superiores ao mínimo que a NBR 10004 (2004) para o Cd (0,028 mg/L), Cr (0,355 mg/L) e o Fe (1,615 mg/L), onde devido ao aumento da temperatura de queima dos compósitos, há um aumento da difusão das moléculas, ocorrendo a saída dos íons maiores (neste caso, Fe, Cd e Cr), e, consequentemente, um aumento da compactação dos compósitos e da retração conforme é aumentado a temperatura de queima.

Outro exemplo é o compósito 21 que apresentou aumento constante da retração até 1050° C e a 1200°C, este aumentou em quase 15 vezes, de 0,31% para 4,54%. É importante mencionar que a exatamente 1200°C ambos os compósitos alcançaram o maior módulo de resistência à flexão antes de derreter. A Figura 35 apresenta estes dois compósitos.

Figura 35- Retração linear dos compósitos em diferentes temperaturas de queima a) Compósito 20 b) Compósito 21



a)Compósito 20

b)Compósito 21

Fonte: Autoria própria (2019)

De maneira geral, há uma tendência nos compósitos desenvolvidos: aumento da retração com o aumento da temperatura, causada por um processo de sinterização mais eficaz; além disso, a escória de alto forno apresentou papel estabilizador nos compósitos. Ademais, cabe salientar, que a partir da temperatura de 1200°C vários compósitos fundiram no forno durante o processo de queima, conforme apresentado na Figura 36.



Figura 36 - Compósitos derretidos no forno na temperatura de 1200°C

Fonte: Autoria própria (2019)

4.2.4 Densidade

A Tabela 13 apresenta a densidade de todos os compósitos com as diferentes temperaturas de queima.

		Compós	itos %			Densidade – g/cm³						
N°	R.M.F.	E.A.F.	A.F.	A.N.	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1200°C	1250°C		
1	- 0	0	20	80	1,65	1,63	1,66	1,68	1,66	1,68		
2	- 0	0	15	85	1,63	1,63	1,64	1,67	1,68	1,70		
3			15	35	1,82	1,80	1,81	1,82	*	*		
4	- 20	20	10	40	1,79	1,78	1,82	1,81	*	*		
5	- 20	30	20	30	1,79	1,78	1,80	1,78	*	*		
6	_		30	20	1,70	1,70	1,71	1,70	*	*		
7			25	25	1,69	1,72	1,74	1,73	*	*		
8	25	25	20	30	1,72	1,73	1,72	1,75	*	*		
9	_		15	35	1,81	1,80	1,81	1,80	1,77	*		
10			10	30	1,82	1,79	1,82	1,89	*	*		
11	30	30	15	25	1,79	1,81	1,79	1,80	*	*		
12			20	20	1,78	1,80	1,80	1,80	*	*		
13			25	25	1,75	1,75	1,76	1,76	2,20	*		
14	30	20	20	30	1,78	1,77	1,77	1,77	1,91	*		
15	_		15	35	1,76	1,77	1,77	1,76	1,88	2,03		
16			10	40	1,83	1,80	1,81	1,83	1,87	*		
17	35	15	15	35	1,81	1,80	1,80	1,82	1,88	1,99		
18	_		20	30	1,77	1,76	1,77	1,77	1,86	1,97		
19			20	20	1,80	1,79	1,79	1,78	1,92	*		
20	40	20	15	25	1,80	1,79	1,79	1,80	1,99	*		
21	_		10	30	1,81	1,81	1,81	1,82	2,03	*		
22	45	25	10	20	1,80	1,85	1,82	1,81	*	*		
23	25	45	10	20	1,80	1,82	1,81	1,83	*	*		
24	0	25	20	55	1,73	1,73	1,72	1,74	1,88	*		
25	25	0	20	55	1,75	1,74	1,73	1,74	1,70	1,72		

 Tabela 13 - Densidade dos compósitos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima

 Compósitos %

 Densidado – g/cm³

*: os compósitos fundiram;

Onde: RMF: Resíduo de minério de ferro / EAF: Escória de Alto Forno / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.

Fonte: Autoria própria (2019)

Para os compósitos 1 e 2 verificam-se que não há aumento significativo da densidade devido ao aumento da temperatura de queima, como pode ser

verificado para o compósito 2, no qual para a temperatura de 900°C este apresentou densidade de 1,63 g/cm³ e para a temperatura de 1200°C densidade de 1,68 g/cm³.

Com exceção dos compósitos 1 e 2 todos os demais apresentavam resíduo de minério de ferro e escória de alto forno em sua composição. Alguns destes mantiveram a densidade constante mesmo com o aumento da temperatura da queima, como exemplo o compósito 11, que apresentou densidade de 1,79 g/cm³ (900°C) e 1,80 g/cm³ (1200°C). E em algumas se teve um aumento da densidade, como exemplo o compósito 21, que apresentava uma densidade 1,81 g/cm³ à 900°C e foi para 2,03 g/cm³ à 1200°C.

O Gráfico 2 apresenta a relação entre a densidade de alguns compósitos e a retração linear destes.



Gráfico 2 - Variação da retração linear em função da densidade

Fonte: Autoria própria (2021)

Por meio do Gráfico 2, observa-se uma relação entre essas duas variáveis, onde quanto maior a densidade das peças maior a retração destas, isso ocorre devido ao densificação dos compósitos conforme aumentado a temperatura de queima, auxiliando na compactação destes e consequentemente no aumento da retração linear.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

4.3.1 Coeficiente de correlação

A Tabela 14 apresenta os valores dos coeficientes de correlação de postos de Spearman.

Tabela 14 – Coeficientes de correlação Spearman									
Módulo de resistência à flexão									
	- 0,48	0,40	0,04	Módulo de resistência à flexão					
- 0,48		- 0,20	- 0,63	Absorção					
0,40	- 0,20		0,09	Retração Linear					
0,04	- 0,63	0,09		Densidade					

Fonte: Autoria própria (2021)

Para a correlação entre o módulo de resistência à flexão e a absorção de água verificou-se um coeficiente de correlação de -0,48, sendo assim, uma correlação negativa moderada, onde, em média, à medida que o módulo de resistência à flexão cresce, a absorção decresce. Outra relação negativa moderada observada é entre absorção e a densidade dos compósitos (-0,63), já no caso da absorção e da retração linear (-0,20) tem - se uma retração negativa fraca.

Para o módulo de resistência à flexão e a retração linear, observou se um coeficiente de correlação de 0,40, tendo uma correlação entre as variáveis positiva moderada, assim, quando o módulo de resistência à flexão cresce a retração linear dos compósitos também cresce. Já para o módulo de resistência à flexão e a densidade (0,04), e para retração linear e a densidade (0,09) verifica se uma correlação positiva bem fraca entre as variáveis.

4.3.2 Regressão linear simples

Buscando analisar a influencia da temperatura no módulo de resistência à flexão das peças, foi determinado, seu coeficiente de correlação por meio do Método de Spearman, sendo neste caso o valor de ρ = 0,43, apresentando, assim uma correlação positiva moderada entre as variáveis, este também apresentou um p-valor de 8,93e-07, bem abaixo do nível de significância de 5% adotado, logo a correlação é estatisticamente significativa. Após isso, foi realizada uma análise de regressão dos dados, nos quais se buscava encontrar a equação que melhor se ajustasse aos dados. A Figura 37 apresenta a curva adotada, bem como a equação y e o coeficiente de determinação.





Assim, observa-se que 62% da variação dos dados é explicada pelo modelo adotado.

4.3.3 Regressão linear múltipla

Com o intuito de determinar a influencia de cada variável (Resíduo de minério de ferro, escória de alto forno, areia de fundição, argila e temperatura) na variável resposta, ou seja, o módulo de resistência à flexão foi realizada uma análise de regressão linear múltipla. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos:

	Tabela 15 – Modelo de regressão múltipla											
	Coeficientes estimados (βκ) Erro padrão t valor P-valor											
βο	-19,169470	2,221991	8,627	4,03e-14								
Temp.	0,022000 (β1)	0,001888	11,651	< 2e-16								
R.M.F.	-0,034806 (β2)	0,016343	-2,130	0,0353								
E.A.F.	0,084196 (β₃)	0,019338	4,354	2,91e-05								
A.F.	-0,052982 (β4)	0,038412	-1,379	0,1705								
A.N.	0 (β5)	0	0	0								

Fonte: Autoria própria (2021)

Por meio da análise do P-valor, considerando significância $\alpha = 5\%$, da Tabela 15 verifica-se, que todos os resíduos, com exceção da areia de fundição (AF), apresentam diferença significativa sobre a variável resposta, ou seja, sobre o módulo de resistência à flexão (p-valor < $\alpha = 0,05$), logo poderiam ser produzidos compósitos utilizando somente as demais matérias-primas, ou seja, resíduo de minério de ferro, escória de alto forno e argila natural.

Com base nos coeficientes estimados (β_k) foi montada a Equação 10 de regressão múltipla do modelo:

$$Y = -19,17 + 0,022 * Tem - 0,035 * RMF + 0,084 * EAF - 0,053 * AF$$
(10)

Para esta equação o r² ajustado do modelo em questão foi de 0,54, ou seja, 54% das variações dos dados são explicadas pelo modelo. Cabe salientar que outros fatores como: pressão de compactação, umidade do compósito, dimensão do forno de queima, aumento da temperatura de queima, tempo de queima, tempo de resfriamento, entre outros, podem influenciar na variável resposta, ou seja, no módulo de resistência à flexão.

A Figura 38 apresenta a matriz de correlação entre as variáveis.



Fonte: RStudio (2021)

Onde se verifica que a maior correlação positiva é encontrada entre a temperatura e resistência (módulo de resistência à flexão), com valor de 0,43, sendo esta considerada uma correlação positiva moderada. Já para a correlação negativa, com valor de -0,41, entre a resistência e o RMF (resíduo de minério de ferro), sendo esta considerada uma correlação negativa moderada entre as duas variáveis.

4.4 DEFINIÇÃO DOS TRAÇOS

Após a análise dos resultados obtidos dos ensaios mecânicos e físicos, foram adotados três compósitos para análise: compósito 2 (900°C e 1200°C), compósito 21 (900°C e 1200°C) e compósito 24 (900°C e 1200°C). Estas foram escolhidas devido a alguns motivos:

- O compósito 2 foi escolhido para analisar a falta do Resíduo de minério de ferro e da escória de alto forno na composição;
- 2- O compósito 21 foi escolhido devido ao fato de conter um teor de Resíduo de minério de ferro em 40%, sendo possível analisar os efeitos deste na composição. Este possui, para a temperatura de 1200°C, um módulo de

resistência à flexão de 12,19 MPa, superior ao máximo de 12 MPa estabelecido pela NBR 13818 (ABNT, 1997), e;

3- O compósito 24 foi analisado devido ao fato conter a escória de alto forno e não apresentar o Resíduo de minério de ferro em sua composição, sendo possível determinar a sua influencia na composição. Este apresentou um módulo de resistência à flexão de 12,65 MPa para a temperatura de 1200°C, superior ao máximo de 12 MPa estabelecido pela NBR 13818 (ABNT, 1997).

4.5 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIDADE DOS COMPÓSITOS

A Tabela 16 apresenta os valores de lixiviação para os compósitos 2, 21 e 24.

	Lixiviação (mg/L)										
Motal	Comp. 2		Comp. 21		Corr	NBR 10004					
INICIAL	900 °C	1200°C	900°C	1200 ⁰C	900 °С	1200 ⁰C	(2004)				
Са	5,768	1,461	31,55	1,863	31,63	10,28	*				
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	0,003	0,012	0,013	0,5				
Cr total	0,085	0,028	0,403	1,006	N.D.	0,469	5,0				
Cu	0,217	0,226	0,203	0,259	0,192	0,222	*				
Fe	13,43	20,41	19,34	20,52	43,11	114,96	*				
Ni	2,445	0,180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*				
Zn	0,031	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,084	*				
Pb	N.D.	N.D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,0				

Tabela 16 - Lixiviação de metais pesados dos compósitos 2, 21 e 24

* : Não apresenta limite estabelecido na NBR 10004 (2004)

N.D.: Não detectado

Fonte: Autoria própria (2019)

Verifica-se que todos os compósitos apresentam níveis abaixo do máximo estabelecido pela NBR 10004 (ABNT, 2004) para o Cádmio (Cd) e o Cromo total (Cr). Além disso, observa-se que para alguns compósitos há o aumento da lixiviação de alguns metais conforme é aumentado a temperatura de queima destes, como exemplo, o compósito 2, para o metal Cromo, que na temperatura

de 900°C esta apresentava uma lixiviação de 0,403 mg/L e na temperatura de 1200°C passou para 1,006 mg/L, demonstrando, assim, que para este metal o aumento da temperatura não auxiliou no processo de inertização.

A Tabela 17 apresenta os valores de solubilidade para os compósitos 2, 21 e 24.

Solubilidade (mg/L)							
Metal	Comp. 2		Comp. 21		Comp. 24		NBR 10004 (2004)
	900°C	1200°C	900°C	1200°C	900°C	1200ºC	NBN 10004 (2004)
Ca	52,22	10,56	62,84	14,28	58,00	24,84	*
Cd	0,039	0,025	0,021	0,040	0,022	0,013	0,005
Cr total	0,065	0,309	N.D.	0,461	0,198	0,192	0,05
Cu	0,129	0,232	0,128	0,423	0,135	0,247	2,0
Fe	0,310	14,97	0,202	35,37	N.D.	31,16	0,3
Ni	0,433	0,494	0,390	0,604	0,280	0,440	*
Zn	0,016	0,229	N.D.	0,048	N.D.	0,256	5,0
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,01

Tabela 17 - Solubilidade de metais pesados dos compósitos 2, 21 e 24 Solubilidade (mg/L)

* : Não apresenta limite estabelecido na NBR 10004 (2004)

N.D.: Não detectado

Fonte: Autoria própria (2019)

Para a solubilidade, verifica-se que para o Cádmio (Cd), o Cromo (Cr) e o Ferro (Fe) os limites estão acima do máximo permitido pela NBR 10004 (ABNT, 2004), os demais se apresentam abaixo dos limites máximos. Além disso, nota-se que para alguns compósitos há o aumento da solubilidade conforme aumentado a temperatura de queima, isso ocorre devido ao aumento da difusão das moléculas causado pelo aumento da temperatura, aumentando, assim, a saída dos íons, e, consequentemente, a solubilidade dos compósitos, como exemplo, o compósito 21, que aumentou de 0,021 mg/L para 0,040 mg/L para o Cd.

4.6 PROCESSO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPÓSITO 2

O compósito 2 consiste em 15% de areia de fundição e 85% de argila. Os processos físico-químicos foram estudados nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

4.6.1 Composição mineral

A Figura 39 apresenta os difratogramas de Raios X para o compósito 2 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.





CO – Cordierita (Mg₂Al₄Si₅O₁₈)

Fonte: Autoria própria (2020)
Por meio da Figura 39 observa-se que tanto para a temperatura de 900°C como para a de 1200°C tem-se a *background* acima da maioria dos picos cristalinos, evidenciando, assim, que o material amorfo predomina o cristalino, e ainda pode ser observado um aumento nos picos cristalinos na temperatura de 1200°C, quando comparado com a temperatura de 900°C.

Na temperatura de 900°C observa-se, para o compósito 2, quartzo e microclima. O quartzo estava presente nas duas matérias-primas que deram origem a este compósito: areia de fundição e a argila. Observou-se a formação da microclina (feldspato potássico) na temperatura de 900°C, sendo que este irá atuar como fundente na formação da fase líquida.

Segundo Bragança *et al.* (2001), a formação da primeira fase líquida se dá no ponto eutético, em 985°C, entre o quartzo e o microclima (feldspato potássico), onde a sílica eliminada da decomposição reage com o feldspato, enquanto que o quartzo como cristal não reage, sendo, no entanto, dissolvido pela fase vítrea. A formação de fase líquida praticamente encerra-se com a fundição completa do feldspato potássico, na temperatura de fusão do mineral a 1150°C. Após esta primeira etapa, o sistema é constituído de uma fase líquida, a mulita primária e o quartzo praticamente inalterado.

A cristobalita a 1200°C pode ser atribuída à cristalização da sílica não cristalina proveniente da estrutura original da caulinita (originária da argila), onde a metacaulinita se transforma em cristobalita, conforme apresentado nas Equações 11, 12 e 13 (CARNEIRO, 2003).



Já a cordierita é uma das fases cerâmicas do sistema MgO-SiO₂-Al₂O₃ (GOREN *et al.*, 2006). Segundo Aza e Monteros (1972, *apud* Rodrigues Neto *et al.*, 2014), a cordierita começa a formar-se a 1100°C por meio de uma reação no

estado sólido, entre mulita, enstatita e cristobalita, sendo que a reação atinge seu ápice na temperatura de 1275ºC.

A Tabela 18 apresenta a alteração nas intensidades dos minerais (I, %), com os mesmos picos (d, Â) e as posições (2 θ) para o compósito 2 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

20	Со	mpósito 2 – 90	D0ºC	Compósito 2 – 1200ºC			
20	d (Â)	I (%)	Mineral	d (Â)	I (%)	Mineral	
20,90	4,25	17,11	Q	4,25	19,14	Q; CO	
25,32	3,52	1,13	MI				
26,68	3,34	100,00	Q; MI	3,34	100	Q	
27,56	3,24	1,76	MI				
33,18	2,70	0,68	-	2,70	3,44	M; CO	
36,57	2,46	6,13	Q; MI	2,46	6,48	Q; CO	
39,50	2,28	5,11	Q; MI	2,28	5,49	Q; CO	
40,32	2,24	3,10	Q; MI	2,24	3,22	Q; CO	
42,49	2,13	4,19	Q	2,13	5,79	Q; M; CC	
45,82	1,98	3,76	Q; MI	1,98	3,99	Q; M	
50,18	1,82	11,26	Q; MI	1,82	11,13	Q; CO	
50,31	1,82	5,49	-	1,82	5,22		
54,92	1,67	2,89	Q; MI	1,67	2,62	Q; CO	
55,36	1,66	1,46	Q; MI	1,66	0,44	Q; CO	
59,99	1,54	7,07	Q; MI	1,54	6,79	Q; CO	
60,16	1,54	3,42	-	1,54	4,10		
64,11	1,45	1,10	Q	1,45	1,47	Q; M; CC	
67,77	1,38	4,86	Q	1,38	4,22	Q;CO	
68,18	1,37	4,61	Q	1,37	5,24	Q; C; CC	
68,35	1,37	5,64	Q	1,37	4,65	Q; C; CC	

Tabela 18 – Posição (2θ), pico (d(Â)), intensidade (l(%)) e mineral para o compósito 2 nas temperaturas de 900°C e 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

Como base no apresentado acima e na Tabela 18, verifica-se para os picos $2\theta = 25,32^{\circ}$ e 27,56° a fusão completa da microclima. Na maioria dos demais picos, observa-se um aumento da intensidade do pico, conforme vai se aumentando a temperatura de queima, onde é apresentado a microclina e quartzo

nota-se uma fase líquida formada por quartzo e mulita, devido à reação do quartzo da microclina e da cristobalita proveniente da cristalinização da sílica não cristalina e cordierita proveniente da reação entre mulita e cristobalita. Ainda, por meio da Tabela acima se verifica um aumento dos picos cristalinos com o aumento da temperatura.

4.6.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 2

A Figura 40 apresenta as imagens do MEV para o compósito 2 para as temperaturas de 900°C e 1200°C.

Figura 40 - MEV e EDS do compósito 2 com diferentes ampliações: 900°C: a; b; c. 1200°C: d;



Comparando as Figuras 40 a, b e c com as Figuras 40 d, e e f verifica-se que mesmo com o aumento da temperatura de 900°C para 1200°C este compósito ainda apresenta poros em seu interior, o que pode explica o aumento inexpressivo no módulo de resistência à flexão dos corpos de prova, de 2,31 MPa para 4,45 MPa, respectivamente.

Com relação à densidade e a retração linear há uma aumento desta, isso ocorre devido ao processo de queima, o que acaba também por influenciar na

diminuição do índice de absorção de água, já que há uma pequena redução dos poros presentes na amostra.

Os pontos analisados pelo EDS para o compósito 2 na temperatura de 1200°C são apresentados na Figura 41.



Figura 41 – Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela 19 - Composição química dos pontos da Figura 31 pelo método do EDS (%) **Pontos** Na Si Κ Fe Total Mg AI Са Ti 1 0,00 0,00 32,11 44,11 1,85 0,00 1,60 20,34 100 2 0.00 0,00 12.08 81.52 0.52 0,28 0,51 5,10 100 3 0,74 100 0,00 0,82 27,48 59,82 1,23 0,46 9,45 4 1,21 0.00 0,75 31,56 54,45 0,41 0,73 10,89 100 5 0.36 0,61 20,95 63,93 5,54 1,34 0,92 6,34 100 6 0,00 0,77 32,71 54,14 1,51 0,46 1,01 9,41 100 Max. 0,36 0,82 32,71 81,52 5,54 1,34 1,60 20,34 0.36 0.61 12,08 44,11 0.52 0.28 Min. 0.51 5,10

A composição química dos pontos acima é apresentada na Tabela 19.

Fonte: Autoria própria (2020)

Com base na Tabela 19 nota-se diferenças dentro do mesmo elemento para os teores, como por exemplo, o Si que apresenta 81,52% no ponto 2 e 44,11 no ponto 1, e o Al que apresenta um máximo de 32,71% e 12,08%, percebe-se assim, um alto nível de heterogeneidade da composição química, sendo esta característica típica para estruturas amorfas. Além disso, se comparado com a Tabela 3 (FRX das matérias primas) constata-se todos os elementos químicos componentes da areia de fundição e da argila. E quando comparado com o DRX do compósito a 1200°C verifica-se seus principais componentes: Si e Al. A Figura 42 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro do compósito 2 para a temperatura de 1200°C.



Observa-se, por meio da Figura 42 uma dispersão dos elementos químicos Na, Mg, K e Ca, além disso, nos elementos químicos Fe e Ti verifica-se a formação de coágulos e os elementos com maior densidade são o Al e Si, o que vai de encontro com o DRX do compósito 2 para a temperatura de 1200°C.

4.6.3 Caracterização termoquímica do compósito 2

Na Figura 43 são apresentadas as curvas termogravimétricas do compósito 2, bem como das duas matérias – primas usadas para sua confecção: argila e areia de fundição e na Tabela 20 são apresentadas as temperaturas em que ocorre a perda de massa para o compósito, bem como para as matérias-primas.

Figura 43 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 2; b) Curva DTA, TGA E DTG da argila c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição



a) Compósito 2



c) Areia de fundição

Fonte: Autoria própria (2021)

compósito 2 e para as matérias-primas: areia de fundição e argila									
	Α	В	С	D					
Compósito 2	53°C	240°C	473°C						
AF	44°C			1092°C					
ARG	54°C	245°C	478°C	1075°C					
Onde: AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.									

Tabela 20 – Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o
compósito 2 e para as matérias-primas: areia de fundição e argila

Fonte: Autoria própria (2021)

A curva fluxo de calor apresenta um processo termoquímico endotérmico para o compósito 2. Devido ao compósito 2 apresentar um teor de 85% de argila e apenas 15% de areia de fundição, os processos térmicos verificados se assemelham ao da argila. O primeiro processo (denominado A) é determinado na temperatura de 53°C com perda de peso de 2,60%, nesta fase, basicamente ocorre à evaporação da água, como observa se na Tabela 20, este processo também ocorre para a areia de fundição e para a argila, porém em temperaturas diferentes, em 44°C e 54°C, respectivamente.

Já o segundo processo (denominado B) ocorre em 240°C, este é devido à remoção de água higroscópica e matéria orgânica de montmorilonita, com perda de peso de 0,50%, este processo também acontece na argila, porém na temperatura de 245°C (MOHSEN; EL – MAGHRABY, 2010).

E o processo que apresenta pico localizado em 473°C (denominado C) como uma perda de massa de 7,9%, pode estar representando a desidroxilação da caulinita e o início da transformação em metacaulinita (LANDO, 2020), sendo que este também é verificado na argila na temperatura de 478°C. Ainda, na curva de fluxo de calor observa-se um último processo com uma perda de massa de 1,60%, onde, este é atribuído à cristalização da mulita, formada a partir da metacaulinita e a cristalização de cristobalita (SiO₂) a partir de sílica amorfa, onde a cristalização da mulita também é verificada na argila na temperatura de 1075°C (CHENG *et al.*, 2010; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

4.7 PROCESSO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPÓSITO 21

O compósito 21 consiste em 40% de Resíduo de minério de ferro, 20% de escória de alto forno a carvão vegetal, 10% de areia de fundição e 30% de argila. Os processos físico-químicos foram estudados nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

4.7.1 Composição mineral

A Figura 44 apresenta os difratogramas de Raios X para o compósito 21 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

Figura 44 - Difratograma de Raios X do compósito 21 a) Temperatura de 900°C b) Temperatura de 1200°C



Onde: Q – Quartzo (SiO₂) M – Mulita (Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75})



Constata-se por meio da Figura 44, que a *background* esta acima de vários picos cristalinos, tanto para a temperatura de 900°C como para a de 1200°C, indicando a predominância de fases amorfas no compósito.

Ainda, tanto na temperatura de 900°C como na temperatura de 1200°C, tem-se quartzo e mulita, esse fato pode ser explicado devido às alterações estruturais das fases cristalinas, onde a caulinita, em mais ou menos 500°C se transforma em metacaulinita, e que após isso, esta se transforma em mulita e cristobalita, sendo que o processo se inicia por voltar de 900°C, sendo que o ápice destas reações ocorre em 1300°C.

Além disso, vários autores explicam a formação da mulita:

- Ocorre a desidroxilação da caulita em metaculinita (2SiO₂.Al₂O₃) a um temperatura de 550°C (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1957; BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959; JOHNSON, *et al.*, 1969);
- A metacaulinita se transforma em uma fase metaestável da estrutura do tipo espinélio e libera uma grande quantidade de sílica livre amorfa a 950°C-1000°C (OKADA, *et al.*, 1986; SONUPARLAK, *et al.*, 1987);

- A fase de espinélio se transforma em mulita acima de 1075°C, e (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959);
- À medida que a temperatura atinge 1200°C, a transformação de fase do quartzo em cristobalita começa e, em seguida, a cristobalita desaparece acima de 1400°C (LIU, *et al.*, 1994).

Para a temperatura de 900°C não foi verificada a presença de hematita proveniente do resíduo de minério de ferro no compósito, porém na temperatura de 1200°C verificam-se picos de hematita, isto pode ter ocorrido devido ao aumento da temperatura, e também ao fato de apresentarem picos com intensidade abaixo da sensibilidade do método DRX (5%).

A Tabela 21 apresenta a alteração nas intensidades dos minerais (I, %), com os mesmos picos (d, Â) e as posições (2 θ) para o compósito 21 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

20	Cor	npósito 21 –	900°	Compósito 21 – 1200º		
20	d (Â)	I (%)	Mineral	d (Â)	l (%)	Mineral
20,86	4,26	18,66	Q; M	4,26	20,29	Q; M
24,18	3,68	2,46	М	3,68	4,39	H; M
26,64	3,35	100	Q	3,35	100	Q
27,79	3,21	1,33	М	3,21	7,78	М
30,46	2,94	1,38		2,94	3,07	
33,18	2,70	8,89	М	2,70	12,61	H; M
35,65	2,52	5,45	М	2,52	12,96	H; M
36,55	2,46	7,90	Q; M	2,46	6,95	Q; M
39,47	2,28	6,72	Q	2,28	5,04	Q; H
40,29	2,24	4,07	Q; M	2,24	3,05	Q; C; M
40,91	2,21	1,60	Q; M	2,21	3,04	H; M
42,46	2,13	4,91	Q; M	2,13	7,57	Q; C; M
45,79	1,98	2,80	Q; M	1,98	2,83	Q; M
49,50	1,84	2,07	Q; M	1,84	4,31	H; M
50,14	1,82	11,99	Q; M	1,82	9,58	Q; M
50,28	1,82	5,77		1,82	5,34	

Tabela 21 - Posição (2θ), pico (d(Â)), intensidade (I(%)) e mineral para o compósito 21 nas temperaturas de 900°C e 1200°C

(continua)

						(conclusão)	
20	Cor	npósito 21 –	900°	Compósito 21 – 1200º			
	d (Â)	I (%)	Mineral	d (Â)	I (%)	Mineral	
54,06	1,69	2,68	М	1,69	4,51	H; M	
54,88	1,67	4,01	Q; M	1,67	3,88	Q; M	
59,96	1,54	7,17	Q; M	1,54	7,56	Q; C; M	
60,12	1,54	4,76	Q; M	1,54	4,47		
62,49	1,49	1,61	М	1,49	2,46	H; M	
64,01	1,45	2,60	Q; M	1,45	4,12	Q; H; M	
67,75	1,38	6,70	Q; M	1,38	3,66	Q; C; M	
68,14	1,37	5,68	Q; M	1,37	5,53	Q; C; M	
68,33	1,37	6,19	Q; M	1,37	5,74	Q; M	
Onde: Q: qua	rtzo / M: mulita	a / C: Cristoba	ilita/ H: Hematita	a			

Tabela 21 - Posição (2θ), pico (d(Â)), intensidade (l(%)) e mineral para o compósito 21 nas temperaturas de 900°C e 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

Constata-se pela Tabela 20 um aumento dos picos cristalinos na estrutura. Além disso, têm-se quartzo e mulita nas duas temperaturas, isso se deve as alterações estruturais da caulinita, que além desses, com o aumento da temperatura acaba por gerar cristobalita também. Outro fato a ser observado é que a Hematita não foi observada na temperatura de 900°C, porém está presente na temperatura de 1200°C, o que pode ser atribuído ao aumento da temperatura.

4.7.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 21

A Figura 45 apresenta as imagens do MEV para o compósito 21 para as temperaturas de 900°C e 1200°C.



Figura 45 - MEV e EDS do compósito 21 com diferentes ampliações: 900°C: a; b; c. 1200°C:

Constata-se, observando as Figuras 45 a, b, c, d, e e f que há uma redução dos poros existentes no compósito 21, isso ocorre devido ao derretimento destes, tornando a estrutura quase monolítica. Esse fator teve influência direta no módulo de resistência à flexão dos corpos de prova, sendo que em 900°C tinha-se um módulo de 1,34 MPa e em 1200°C tem-se 12,19 MPa, apresentando um aumento de quase de 10 vezes.

Além disso, devido a este fechamento dos poros, a densidade e a retração linear aumentaram, ocorrendo, também, uma redução expressiva no índice de absorção de água. A Figura 46 apresenta as imagens do MEV como os pontos analisados pelo EDS para o compósito 21 na temperatura de 1200°C.



Figura 46 - Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

Os teores elementos químicos de cada ponto da Figura 46 são apresentados na Tabela 22.

rabela 22 - Composição química dos polítos da Figura 35 pelo metodo do EDS										
Pontos	Na	Mg	AI	Si	Κ	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
1	0,37	2,33	20,81	60,42	5,02	4,87	0,98	0,34	4,85	100
2	0,00	0,00	0,00	99,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	100
3	0,00	0,00	1,36	95,96	0,45	0,64	0,00	0,00	1,58	100
4	0,00	0,00	0,00	98,78	0,00	0,00	0,00	0,00	1,22	100
5	0,42	7,12	13,64	58,01	1,93	11,96	0,29	0,47	6,17	100
6	0,00	0,00	0,00	98,99	0,00	0,00	0,00	0,00	1,01	100
7	0,51	2,27	13,03	63,19	0,44	11,24	0,37	0,00	8,96	100
Max.	0,51	7,12	20,81	99,02	5,02	11,96	0,98	0,47	8,96	
Min.	0,37	2,27	1,36	58,01	0,44	0,64	0,29	0,34	0,98	
			Γ.		ula unión					

Tabela 22 - Composição química dos pontos da Figura 35 pelo método do EDS

Fonte: Autoria própria (2020)

Como observado no compósito 2, neste também tem-se uma grande heterogeneidade entre os teores dentro do mesmo elemento, como por exemplo, o Si que apresenta um máximo de 99,02% e um mínimo de 58,01%, indicando uma estrutura amorfa. Além disso, observam-se pelo EDS todos os elementos componentes das matérias-primas: resíduo de minério de ferro, escória de alto forno, areia de fundição e argila, ademais, este resultado corrobora com o apresentado pelo DRX do compósito 21 (Figura 44 – b), onde se tem os principais elementos: Si, Al e Fe.

A Figura 47 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro do compósito 21 para a temperatura de 1200°C.



Figura 47 - Mapeamento dos elementos químicos dentro da amostra do compósito 21

Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se, por meio da Figura 47 a dispersão dos elementos Mg e Ti, quantos aos demais elementos, constata-se a não uniformidade da coloração dos elementos, permitindo afirmar a má condição de homogeneização da superfície de análise.

4.7.3 Caracterização termoquímica do compósito 21

Na Figura 48 são apresentadas as curvas termogravimétricas do compósito 21, bem como de suas matérias - primas, exceto a escória de alto forno, onde sua composição era de: 40% de resíduo de minério de ferro, 20% de escória de alto forno, 10% de areia de fundição e 30% de argila. Na Tabela 23 são apresentadas as temperaturas em que ocorre a variação de massa para o compósito, bem como para as matérias-primas.

Figura 48 – a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 21; b) Curva DTA, TGA E DTG do resíduo de minério de ferro; c) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; d) Curva DTA, TGA E DTG da argila



a) Compósito 21



b) Resíduo de minério de ferro



c) Areia de fundição



d) Argila

Fonte: Autoria própria (2021)

argila										
	Α	В	С	D	E	F				
Compósito 21	46°C	243°C	299°C	458°C						
RMF	47°C		299°C		496°C					
AF	44°C					1092°C				
ARG	54°C	245°C			478°C	1075°C				
Onde: RMF: Resíduo de Minério de ferro / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.										

Tabela 23 - Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o compósito 21 e para as matérias-primas: resíduo de minério de ferro, areia de fundição e

Fonte: Autoria própria (2021)

A curva fluxo de calor apresenta processo termoquímico endotérmico para o compósito 21. Devido ao fato de termos as 4 matérias-primas, verifica se uma interação entre os processos, sendo alterados algumas etapas de perda de massa e algumas temperaturas em que estas ocorrem. O primeiro processo (denominado A) é determinado na temperatura de 46°C com perda de peso de 0,67%, nesta fase, basicamente ocorre a evaporação da água, sendo este processo verificado para o resíduo de minério de ferro, areia de fundição e argila, nas temperaturas de 47°C, 44°C e 54°C, respectivamente. Já o segundo processo (denominado B) ocorre em 243°C, este é devido à remoção de água higroscópica e matéria orgânica de montmorilonita, com perda de massa de 1,10%, sendo este verificado na argila, porém na temperatura de 245°C e com perda de massa de 1,60% MOHSEN; EL – MAGHRABY, 2010).

O processo localizado a 299°C (denominado C), corresponde à desidroxilação da goethita (FeO(OH)) pouco cristalizada, transformando-se em hematita sendo apresentado uma perda de massa de 2,70%, este também é verificado no resíduo de minério de ferro na mesma temperatura porém com perda de massa de 0,6% (RIZOV, 2012). Ainda, na curva fluxo de calor observa-se um último processo (denominado D) em 458°C com uma perda de massa de 1,10%, onde, este é atribuído à cristalização da mulita, formada a partir da metacaulinita e a cristalização de cristobalita (SiO₂) a partir de sílica amorfa (CHENG *et al.*, 2010; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

O compósito 24 consiste em 25% de escória de alto forno a carvão vegetal, 20% de areia de fundição e 55% de argila. Os processos físico-químicos foram estudados nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

4.8.1 Composição mineral

A Figura 49 apresenta os difratogramas de raios x para o compósito 24 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

Figura 49 - Difratograma de Raios X do compósito 24 a) Temperatura de 900°C b) Temperatura de 1200°C



a) Temperatura de 900°C

Onde: Q – Quartzo (SiO₂)

M – Mulita (Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75})



Como nos compósitos anteriores (2 e 21) verifica-se uma predominância de fases amorfas em relação as fases cristalinas. O quartzo estava presente nas três matérias-primas que deram origem a este compósito. Ainda, constata-se, na temperatura de 900°C, quartzo e mulita, esse fato pode ser explicado devido à caulinita, onde, em mais ou menos 500°C, se transforma em metacaulinita, e que após isso, começam a surgir os picos de mulita, sendo que o processo se inicia por voltar de 900°C e o ápice destas reações ocorre em 1300°C.

A bitownita faz parte de uma série contínua de mistura isomórficas de albita (Na(AlSi₃O₈)) e anortita (Ca(Al₂Si₂O₈)) (BOL'SHILL, *et al.*, 2000). Ainda, segundo Bol'shill, *et al.* (2000), para a produção destas misturas podem ser usados reagentes como Na₂CO₃, CaO, Al₂O₃ ou Al (OH)₃, SiO₂, Cr₂O₃ e Fe₂O₃ estando todos estes presentes nas matérias primas utilizadas neste compósito.

A Tabela 24 apresenta a alteração nas intensidades dos minerais (I, %), com os mesmos picos (d, Â) e as posições (2 θ) para o compósito 24 nas temperaturas de 900°C e 1200°C.

20	Cor	npósito 24 –	900°	Compósito 24 – 1200º			
20	d (Â)	l (%)	Mineral	d (Â)	I (%)	Mineral	
20,86	4,26	17,74	Q;M	4,26	21,57	B; M	
26,64	3,35	100	Q	3,35	100	В	
30,91	2,89	2,52	М	2,89	2,62	B; M	
33,28	2,69	1,08	М	2,69	2,78	B; M	
35,82	2,51	2,70	М	2,51	6,69	B; M	
36,54	2,46	6,40	Q; M	2,46	5,80	B; M	
39,46	2,28	5,23	Q; M	2,28	5,19	М	
40,28	2,24	2,48	Q; M	2,24	3,11	М	
42,44	2,13	4,49	Q; M	2,13	6,60	М	
44,69	2,03	1,06	М	2,03	0,80	М	
45,78	1,98	3,28	Q; M	1,98	3,48	М	
50,14	1,82	10,47	Q; M	1,82	9,01	М	
50,28	1,82	5,72		1,82	5,08		
54,88	1,67	2,96	Q; M	1,67	3,33	М	
59,96	1,54	7,11	Q; M	1,54	8,65	М	
60,13	1,54	3,71		1,54	4,47		
64,09	1,45	0,70	Q; M	1,45	1,46	М	
67,73	1,38	4,16	Q; M	1,38	3,81	М	
68,15	1,37	5,53	Q; M	1,37	4,36	М	
68,32	1,37	5,46	Q; M	1,37	4,96	М	
Onde: Q: qua	artzo / M: mulita	a / B: Bitownita	a				

Tabela 24 - Posição (2θ), pico (d(Â)), intensidade (I(%)) e mineral para a compósito 24 nas temperaturas de 900°C e 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

A Tabela 24 demonstra que há um aumento da maioria dos picos cristalinos, conforme é aumentada a temperatura de queima. Quanto ao quartzo, este acaba por fundir-se totalmente, auxiliando na formação da bitownita na temperatura de 1200°C.

4.8.2 Estrutura morfológica e microquímica do compósito 24

A Figura 50 apresenta as imagens do MEV para o compósito 24 para a temperatura de 1200°C.



Figura 50 - MEV e EDS do compósito 24 com diferentes ampliações: 1200°C: a; b;c

Para a temperatura de 900°C não foi possível realizar o ensaio, devido ao fato da superfície não estar com uma boa metalização. Para a temperatura de 1200°C verifica-se que a estrutura se apresenta quase com monolítica, o que acaba por influenciar no módulo de resistência à flexão dos corpos de prova (12,65 MPa).

Além disso, para esta temperatura há um aumento na retração linear e na densidade, e uma redução significativa da absorção de água. A Figura 51 apresenta a imagem do MEV como os pontos analisados pelo EDS para o compósito 24 na temperatura de 1200°C.



Figura 51 - Pontos analisados pelo EDS para a temperatura de 1200°C

Fonte: Autoria própria (2020)

Na Tabela 25 são apresentados os teores dos elementos químicos de cada ponto da Figura 39.

Pontos	Na	Mg	AI	Si	К	Са	Ti	Fe	Total
1	0,00	0,00	0,00	98,85	0,00	0,40	0,00	0,74	100,00
2	0,00	0,00	6,25	68,82	0,00	6,66	0,00	18,27	100,00
3	0,00	0,00	0,00	99,53	0,00	0,00	0,00	0,47	100,00
4	0,71	1,14	24,23	49,53	0,63	19,04	0,46	4,26	100,00
5	0,00	1,93	9,05	50,94	1,36	14,92	0,00	21,79	100,00
6	0,00	1,71	9,09	66,69	0,00	6,17	0,00	16,34	100,00
7	0,00	0,00	0,00	99,63	0,00	0,37	0,00	0,00	100,00
Máx.	0,71	1,93	24,23	99,63	1,36	19,04	0,46	21,79	
Min.	0,71	1,14	6,25	49,53	0,63	0,37	0,46	0,47	
Forston Autorio préprio (2020)									

Tabela 25 - Composição química dos pontos da Figura 39 pelo método do EDS

Fonte: Autoria própria (2020)

Há uma alta heterogeneidade dos elementos de acordo com os resultados da Tabela 25. O conteúdo de cada elemento varia significativamente. Por exemplo, Al variou entre 6,25% e 24,23%, Si variou entre 49,53% e 99,63%, o teor de Fe também variou entre 0,47% e 21,79%. Estes resultados corroboram com o apresentado pelo DRX do compósito 24 para a temperatura de 1200°C (Figura 37 – b).

A Figura 52 apresenta o mapeamento dos elementos químicos dentro do compósito 24 para a temperatura de 1200ºC.



Al

131



Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se, por meio da Figura 52 uma dispersão dos elementos químicos Na, Mg, K, Ca e Ti, além disso, verifica-se a forma de coágulos no Fe e os elementos com maior densidade são os AI e Si, o que vai de encontro com o DRX do compósito 24 para a temperatura de 1200°C.

4.8.3 Caracterização termoquímica do compósito 24

Na Figura 53 são apresentadas as curvas termogravimétricas do compósito 24, bem como de suas matérias – primas exceto a escória de alo forno, sua composição era de: 25% de escória de alto forno, 20% de areia de fundição e 55% de argila. Na Tabela 26 são apresentadas as temperaturas em que ocorre a variação de massa para o compósito, bem como para as matérias-primas.



Figura 53 - a) Curva DTA, TGA E DTG do compósito 24; b) Curva DTA, TGA E DTG da areia de fundição; c) Curva DTA, TGA E DTG da argila

b) Areia de fundição



Fonte: Autoria própria (2021)

 Tabela 26 - Temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa para o compósito 24 e para as matérias-primas: areia de fundição e argila

	Α	В	С	D			
Compósito 24	54°C	247°C	470°C				
AF	44°C			1092°C			
ARG	54°C	245°C	478°C	1075°C			
Onde: RMF: Resíduo de Minério de ferro / AF: Areia de Fundição / ARG: Argila.							

Fonte: Autoria própria (2021)

A curva fluxo de calor apresenta um processo termoquímico endotérmico para o compósito 24, exceto na temperatura de 470°C onde o fluxo de calor mostra um processo exotérmico, sendo que este processo também se apresenta em uma das três matérias primas utilizadas para a confecção do compósito, ou seja, na argila na temperatura de 478°C. Também deve ser considerada a interação entre os componentes, sendo que esta pode ter alterado algumas etapas de perda de massa e algumas temperaturas em que estas ocorrem.

O primeiro processo é determinado na temperatura de 54°C (denominado A) com perda de peso de 2,10%, nesta fase, basicamente ocorre à evaporação da

água, sendo este processo verificado para a areia de fundição e para a argila nas temperaturas de 44°C e 54°C, respectivamente. Já o segundo processo ocorre em 247°C (denominado B) este é devido à remoção de água higroscópica e matéria orgânica de montmorilonita, com perda de massa de 1,40%, sendo este verificado também na argila, porém na temperatura de 245°C e como perda de massa de 1,60% (MOHSEN; EL – MAGHRABY, 2010).

Já o processo localizado em 470°C (denominado C) como uma perda de massa de 7,50% pode estar representando a desidroxilação da caulinita e o início da transformação em metacaulinita, sendo este processo verificado na argila na temperatura de 478°C e com perda de massa de 7,3% (LANDO, 2020). Ainda, na curva fluxo de calor observa-se o último processo com uma perda de massa de 1,50%, onde, este é atribuído à cristalização da mulita, formada a partir da metacaulinita (CHENG et al., 2010; GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

5 CONCLUSÃO

São apresentadas as conclusões decorrentes da realização da pesquisa:

- Os 25 compósitos cerâmicos variam os teores das matérias-primas: resíduo de minério de ferro (0 45%), escória de alto forno (0 45%), areia de fundição (10 30) e argila natura (20 85%), estes foram queimados nas temperaturas de 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1200°C.
- Observou-se que os compósitos 9, 13, 21 e 24 apresentaram módulo de resistência à flexão superior ao valor mínimo de 12 MPa estabelecido pela NBR 13818 (ABNT, 1997) na temperatura de 1200°C.
- Constatou-se que os valores de absorção diminuíam conforme era aumentada a temperatura de queima dos compósitos, com exemplo o compósito 21, que na temperatura de 900°C apresentava uma absorção de água de 16% e na temperatura de 1200°C apresentou um valor de 2%, havendo uma redução de 87,5% em relação valor ao valor inicial obtido;
- Verificou-se que quanto maior a temperatura de queima, maior os valores de retração dos compósitos, como exemplo o compósito 2, que apresentou uma retração de 4,02% para a temperatura de 900°C e uma retração de 6,50% na temperatura de 1200°C, havendo um aumento de 161%.
- Atentou-se que quanto maior a temperatura de queima maior o valor de densidade dos compósitos, como exemplo o compósito 24, com valor de densidade de 1,73 g/cm³ para a temperatura de 900°C e para a temperatura de 1200°C valor de 1,88 g/cm³, havendo um aumento de 108%.
- Quanto à análise de correlação dos índices físicos e mecânicos foi observado que:
- Quanto maior o módulo de resistência à flexão menor era a absorção dos compósitos;
- Quanto maior o módulo de resistência à flexão maior era a retração linear dos compósitos;
- 3. Quanto maior a retração menor era a absorção dos compósitos, e;
- 4. Quanto maior a absorção de água menor era a densidade das peças.

- Quanto à regressão múltipla: foi verificado que os compósitos podem ser produzidos sem a areia de fundição, devido ao seu P-valor (0,1705) ser superior à significância (α) de 5%, não apresentando diferença significativa no módulo de resistência à flexão dos compósitos.
- Após a análise dos resultados dos ensaios físicos e mecânicos, adotou-se os compósitos 2, 21 e 24 para a análise de sua estrutura interna:
- O compósito 2 (85% de argila natural e 15% de areia de fundição) apresentou na temperatura de 1200°C: módulo de resistência à flexão de 4,55 MPa, absorção de água de 15%, retração linear de 6,50% e densidade de 1,68 g/cm³.
- 2. O compósito 21 (40% de resíduos de minério de ferro, 20% de escória de alto-forno, 10% de areia de fundição e 30% de argila natural) apresentou para a temperatura de 1200°C: módulo de resistência à flexão de 12,19 MPa, absorção de água de 2%, retração linear de 4,54% e densidade de 2,03 g/cm³.
- 3. O compósito 24 (25% de escória de alto forno, 20% de areia de fundição e 55% de argila natural) apresentou para a temperatura de 1200°C: módulo de resistência à flexão de 12,65 MPa, absorção de água de 3%, retração linear de 5,63%, e densidade de 1,88 g/cm³.

Quanto a esses 3 compósitos tem-se:

- Verificou-se para a lixiviação que os três compósitos estão abaixo do determinado pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Porém quanto à solubilidade há um aumento da solubilidade do Cadmio (Cd), Cromo (Cr) e Ferro (Fe) conforme é aumentada a temperatura de queima;
- Para a composição mineralógica constatou se que, tanto para a temperatura de 900°C como para a de 1200°C, tem-se a *background* acima da maioria dos picos cristalinos, evidenciando, assim, que o material amorfo predomina o cristalino, e ainda pode ser observado um aumento nos picos cristalinos na temperatura de 1200°C, quando comparado com a temperatura de 900°C.
- Para as análises térmicas, observou-se que todos os compósitos apresentaram as características de suas matérias-primas, porém devido a interação entre as matérias-primas verificou-se que foram alteradas

algumas etapas de perda de massa e algumas temperaturas em que estas ocorrem. Além disso, observou-se que houve uma diminuição na estabilidade térmica dos compósitos analisados.

- Assim, constatou-se um potencial significativo de utilização de resíduos industriais e materiais naturais para a produção de revestimentos cerâmicos, no qual a utilização destes três resíduos em substituição às matérias-primas naturais é economicamente viável, devido ao baixo custo dos resíduos em comparação com as matérias-primas tradicionais.
- Ademais, o maior beneficiado dos resultados obtidos na pesquisa seria o meio ambiente, onde se verificou a real possibilidade de utilização destes resíduos como matéria-prima, proporcionando uma destinação final adequada, prevenindo possíveis contaminações do meio ambiente e, principalmente, diminuindo a extração de recursos naturais.

5.1 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Como recomendações para trabalhos futuros têm-se:

- Estudar a interação entre as partículas de cada material, buscando sempre aperfeiçoar os resultados obtidos,
- Produzir um compósito sem a adição de areia de fundição para verificar a influencia das demais matérias-primas;
- Produzir o revestimento cerâmico;
- Realizar uma análise econômica sobre a viabilidade de produção do revestimento cerâmico utilizando as matérias-primas desta pesquisa;
- Elaborar um plano de negócios para viabilizar a comercialização do produto desenvolvido.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Resumo Campanha Entrega DCE** setembro 2019. Disponível em < http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/resumo-campanha-entrega-dcesetembro-2019 >. Acesso em outubro de 2019.

AGGARWAL, Yogesh; SIDDIQUE, Rafat. Microstructure and properties of concrete using bottom ash and waste foundry sand as partial replacement of fine aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 210-223, 2014.

ALEKSEEV, Kirill. Hazardous bauxite residue, blast furnace slag, and foundry sand application as the main components for environmentally friendly red ceramics production. 2017. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

ALENCAR, Luciana Hazin; SANTANA, Marina Oliveira. Análise do gerenciamento de múltiplos projetos na construção civil. **Revista de Gestão e Projetos**, v. 1, n. 1, p. 74-92, 2010.

ALONSO SANTURDE, R. *et al.* Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 994-1002, 2011.

ALONSO SANTURDE, R. *et al.* Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 97-106, 2012.

ALVES, Marcelo Eduardo; MASCARENHAS, Yvonne Primerano; VAZ, Carlos Manoel Pedro. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 2, p. 569-577, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

. NBR 7181: Solo: Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 13818:** Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro,1997.

. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCeram. **Informações Técnicas** - **Definição e Classificação**. Disponível em https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/. Acesso em jan. de 2021.

AYDIN, Serdar; BARADAN, Bülent. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars. **Materials & design**, v. 35, p. 374-383, 2012.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 10, p. 1619-1625, 1999.

BAKHAREV, Tanya; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y.-B. Sulfate attack on alkaliactivated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 2, p. 211-216, 2002.

BAKHAREV, Tanya; SANJAYAN, Jay G.; CHENG, Y.-B. Resistance of alkaliactivated slag concrete to acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1607-1611, 2003.

BAKIS, Recep; KOYUNCU, Hakan; DEMIRBAS, Ayhan. An investigation of waste foundry sand in asphalt concrete mixtures. **Waste Management & Research**, v. 24, n. 3, p. 269-274, 2006.

BASAR, H. Merve; AKSOY, Nuran Deveci. The effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the mechanical, leaching and microstructural characteristics of ready-mixed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 508-515, 2012.

BASTOS, Lucas Augusto de Castro *et al*. Using iron ore tailings from tailing dams as road material. **Journal of materials in civil engineering**, v. 28, n. 10, p. 04016102, 2016.

BILIM, CAHIT *et al.* Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. **Materials & Design**, v. 44, p. 540-547, 2013.

BRAGANÇA, S. R.; LENGLER, H. C. M.; BERGMANN, C. P. Análise da reação sílica-feldspato e sua influência na propriedades de materiais cerâmicos. In: **Anais** do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC. 2001.

BRASIL. **Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1. p. 3. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: dez. 2020.

Brasil, Ministério de Minas e Energia, **Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM – 2030)**. Brasília: MME, 2010, 178 p.1v.

BOLTAKOVA, N. V. *et al.* Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015. **Waste Management**, v. 60, p. 230-246, 2017.

BOYLU, Feridun. Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1-2, p. 104-108, 2011.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 10, p. 346-350, 1957.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 311-314, 1959.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 314-318, 1959.

BOL'SHII, Ya Ya *et al*. Ceramic and vitreous materials based on plagioclase. **Glass and ceramics**, v. 57, n. 1-2, p. 64-66, 2000.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 817 p.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Construção Civil impulsiona os investimentos e faz o PIB crescer**. Disponível em < https://cbic.org.br/construcao-civil-impulsiona-os-investimentos-e-faz-o-pib-crescer/ >. Acesso em setembro de 2019.

CÂMARA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Guia de Sustentabilidade na Construção**. Belo Horizonte: Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais - FIEMG, 2008. 60p

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Após cinco anos negativos, construção civil cresce 1,6% em 2019**. Disponível em < https://cbic.org.br/apos-cinco-anos-negativos-construcao-civil-cresce-16-em-2019/ >. Acesso em setembro de 2019.

CARNEIRO, Bruno Santana *et al.* Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 237-244, 2003.

CHEN, WEI; BROUWERS, H. J. H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. **Journal of materials science**, v. 42, n. 2, p. 428-443, 2007.

CHEN, Yongliang *et al.* Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 1083-1088, 2013.

CHENG, Hongfei et al. Thermal behavior and decomposition of kaolinite– potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**, v. 503, p. 16-20, 2010.

CHUKWUDI, Benneth C.; ADEMUSURU, Patrick O.; OKORIE, Boniface A. Characterization of sintered ceramic tiles produced from steel slag. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 11, n. 09, p. 863, 2012.

CLARK, Jeffrey; DOWNING, Douglas. Estatística Aplicada - Série Essencial, 3ª Edição. [Online]: Editora Saraiva, 2010. 9788502126817. Disponível em: https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788502126817/. Acesso em Fev. de 2021

CORONADO, M.; SEGADÃES, A. M.; ANDRÉS, A. Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 390-400, 2014.

CORONADO, M.; SEGADÃES, A. M.; ANDRÉS, A. Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. **Journal of hazardous materials,** v. 299, p. 529-539, 2015.

COZ, A., ANDRÉS, A., SORIANO, S., IRABIEN, A., 2004. Environmental behaviour of stabilized foundry sludge. **J. Hazard. Mater**. B109 (1e3), 95 e 104.

DA SILVA, F. L. *et al.* Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 16085-16089, 2014.

DA SILVA BARBOSA, Uende et al. reutilização do concreto como contribuição para a sustentabilidade na construção civil. **Revista Multidisciplinar do Nordeste Mineiro**–Unipac ISSN, v. 2178, p. 6925, 2018.

DAS, SUCHANDAN K.; KUMAR, SANJAY; RAMACHANDRARAO, P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. **Waste Management**, v. 20, n. 8, p. 725-729, 2000.

DARKO, Amos et al. Drivers for implementing green building technologies: An international survey of experts. **Journal of cleaner production**, v. 145, p. 386-394, 2017.

DIAS, FERNANDA G. *et al.* Assessment of the fluxing potential of igneous rocks in the traditional ceramics industry. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16149-16158, 2017.

DING, LINFENG *et al.* Preparation and characterization of glass–ceramic foams from blast furnace slag and waste glass. **Materials Letters**, v. 141, p. 327-329, 2015.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 129-135, 2008.

DUNGAN, Robert S.; HUWE, Janice; CHANEY, Rufus L. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in spent foundry sands. **Chemosphere**, v. 75, n. 9, p. 1232-1235, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313-1321, 1999.

FERREIRA, J. M. F. et al. Recycling of sludges generated from natural stones cutting processes in ceramic formulations. **Proceedings of the Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects**, p. 389-396, 2002.

FERREIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic society**, v. 22, n. 13, p. 2243-2249, 2002.

FONTES, WANNA CARVALHO *et al.* Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 988-995, 2016.

FONTES, WANNA C. *et al.* Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to "brown porcelain". **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 111-121, 2019.

FRANCIS, A. A.; RAHMAN, MK ABDEL; DAOUD, A. Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials. **Ceramics international**, v. 39, n. 6, p. 7089-7095, 2013.

FRASSON, Bruno Borges; PELLEGRIN, Tatiana Peruchi; MANTAS, Pedro Manuel Lima Quintanilha. Estudo da Viabilidade de utilização da areia de fundição em massa de cerâmica vermelha. **Revista Técnico Científica do IFSC**, v. 1, n. 2, p. 688, 2012.

FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO (FJP). **Déficit habitacional no Brasil**, 2007. Ministério das Cidades. Disponível em: <www.fjp.gov.br>. Acesso em: dez. 2020.

GALVÃO, José Lucas Barros *et al.* Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 412-422, 2018.

GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Quim. Nova**, p. 30-35, 2003.

GOREN, R.; GOCMEZ, H.; OZGUR, C. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. **Ceramics International**, v. 32, n. 4, p. 407-409, 2006.

GUERRA, MARCELO BRAGA BUENO *et al.* Post-catastrophe Analysis of the Fundão tailings dam failure in the Doce River system, Southeast Brazil: Potentially toxic elements in affected soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 7, p. 252, 2017.

GUNEY, YUCEL *et al.* Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. **Waste Management**, v. 30, n. 8, p. 1705-1713, 2010.

HAHA, M. Ben *et al.* Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part I: Effect of MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 955-963, 2011.

HAHA, M. BEN *et al.* Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part II: Effect of Al2O3. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 74-83, 2012..

HARDJITO, DJWANTORO *et al*. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. **Materials Journal**, v. 101, n. 6, p. 467-472, 2004.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis: Laudo Técnico Preliminar - Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, Novembro de 2015. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnic o_preliminar_lbama.pdf> Acesso em jul. 2019

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. Disponível em < https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/mariana/panorama> Acesso em Maio de 2019.

ISMAIL, IDAWATI *et al.* Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 1187-1201, 2013.

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 produção de ferrogusa em altos-fornos a carvão vegetal. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002. 302 p. ISBN: 85-88669-0566.

JOHNSON, HOWARD B.; KESSLER, Frank. Kaolinite dehydroxylation kinetics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 4, p. 199-203, 1969.
KARAMANOVA, EMILIA; AVDEEV, GEORGI; KARAMANOV, ALEXANDER. Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 6, p. 989-998, 2011.

KHATIB, J. M.; ELLIS, D. J. Mechanical properties of concrete containing foundry sand. **Special Publication**, v. 200, p. 733-748, 2001.

KHATIB, J.M., HERKI, B.A., KENAI, S. Capillarity of concrete incorporating waste foundry sand, **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 867-871, 2013.

KE, XINYUAN; BERNAL, SUSAN A.; PROVIS, JOHN L. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 24-37, 2016.

KUMAR, SANJAY *et al.* Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 8, p. 679-685, 2008.

KUMAR, ANUJ; KUMAR, SANJAY. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 865-871, 2013.

LANDO, Tamires. Síntese e caracterização de nano prata suportada em caulinita e seu estudo como ativo em base de creme sobre o microorganismo Staphylococcus epidermidis para possível prevenção da bromidrose. 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

LEVINE, D.M., BERENSON, M.L., STEPHAN, D. Statistics for Managers Using Microsoft® Excel (Updated Version). Prentice Hall, Inc. a Simon & Schuster Company, 1998.

LI, Chao *et al.* Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 71-77, 2010.

LIU, Kuo-Chung *et al.* Time-temperature-transformation curves for kaolinite-αalumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 6, p. 1545-1552, 1994.

LIU, WEN YONG; XU, XIAO LIANG; AN, YONG YE. Study on the sprayed concrete with iron tailings. **In:** Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2012.

LOZANO, Fernando Arturo Erazo. **Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica**. 2006. 128 p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LUKOWSKI, PAWEŁ; SALIH, ALI. Durability of mortars containing ground granulated blast-furnace slag in acid and sulphate environment. **Procedia Engineering**, v. 108, p. 47-54, 2015.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. **Tratamento de Minérios** – 5^a Edição/Ed. - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, 2010.

MACHADO, Mayare de Souza Moura Maciel. **Blocos para construção civil feitos com rejeitos depositados na Barragem de Candonga**. 2018. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

MASSUCATO, C. J.. **Utilização de escória de alto-forno à carvão vegetal como adição no concreto.** 2005. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, 2005.

MENDES, Beatryz Cardoso. **Reaproveitamento do rejeito de minério de ferro, liberado no desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão (MG), na produção de blocos cerâmicos**. 2019. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2019.

MOHEBI, REZA; BEHFARNIA, KIACHEHR; SHOJAEI, MOHAMMAD. Abrasion resistance of alkali-activated slag concrete designed by Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 792-798, 2015.

MOHSEN, Q.; EL-MAGHRABY, A. Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 271-277, 2010.

MONTGOMERY, D. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. Rio de Janeiro: LTC, 2016. ISBN 9788521632412. Disponível em: http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsmib&AN=edsmib.0000 10236&lang=pt-br&site=eds-live&scope=site. Acesso em fev. de 2021

MORINI, A. A. et al. Avaliação da Potencialidade do Uso de Resíduos Industriais Através de Ferramenta de Seleção de Materiais para Projeto de Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 2, p. 36-44, 2016.

MOSTAFA, NASSER Y. *et al.* Sintering mechanism of blast furnace slag–kaolin ceramics. **Materials & Design**, v. 31, n. 8, p. 3677-3682, 2010.

MYMRIN, VSÉVOLOD *et al.* Environment friendly ceramics from hazardous industrial wastes. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9427-9437, 2014.

NAIK, TARUN R. *et al.* Properties of field manufactured cast-concrete products utilizing recycled materials. **Journal of Materials in Civil Engineering,** v. 15, n. 4, p. 400-407, 2003.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. Tecnologia do Concreto. 2 ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2013. 472 p

OKADA, Kiyoshi; ŌTSUKA, Nozomu; OSSAKA, Joyo. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 10, p. C-251-C-253, 1986.

OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de; HOTZA, Dachamir. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. Editora da UFSC, 2015.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico em cerâmica vermelha (Utilization of solid waste from siderurgical industry in red ceramic). **Cerâmica**, v. 50, p. 75-80, 2004.

ÖZBAY, E., ERDEMIR, M., DURMUŞ, H. İ. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review, **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 423-434, 2016.

OZDEMIR, ILKER; YILMAZ, SENOL. Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag. **Journal of materials processing technology**, v. 183, n. 1, p. 13-17, 2007.

OZTURK, ZAHIDE BAYER; GULTEKIN, ELIF EREN. Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 12020-12026, 2015.

PEARSE, M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 139-149, 2005.

PÉREZ-VILLAREJO, L. *et al.* Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 656-665, 2012.

PIANARO, S. A. *et al.* Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 9, n.1, p. 33-38, jan/fev, 2004.

PIMENTEL, Paula Emília Oliveira. **Em busca da sustentabilidade: expressões espaciais da permacultura no Distrito Federal**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado em Geografia)-Universidade de Brasília, Brasília, 2010..

PRABHU, G. GANESH; HYUN, JUNG HWAN; KIM, YUN YONG. Effects of foundry sand as a fine aggregate in concrete production. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 514-521, 2014.

PRASAD, S.; TATA, J. Publications patterns concerning the role of teams/groups in the information systems literature from 1990 to 1999. **Information & Management**, v. 42, n.8, p. 1137-1148, 2005

PONTES, Antonio Carlos Fonseca. Ensino da correlação de postos no ensino médio. **Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatistica** (SINAPE), v. 19, p. 26-30, 2010.

PONTIKES, Yiannis *et al.* Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. **Ceramics international**, v. 35, n. 1, p. 401-407, 2009.

QUIJORNA, NATALIA *et al.* Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 65, p. 1-10, 2012.

REUTER, M.; XIAO, Y.; BOIN, U. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. **In:** VII International conference on molten slags fluxes and salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004.

RIZOV, B. Phase transformations from goethite to hematite and thermal decomposition in various nickeliferous laterite ores. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, n. 2, p. 207-210, 2012.

RODRIGUES NETO, João Batista; HOTZA, Dachamir; MORENO, Rodrigo. Effect of the mechanical activation of a talc/kaolin/alumina mixture on the mechanism and kinetics of cordierite formation. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 195-199, 2014.

RODRIGUEZ, Adriana Marin et al. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 33-38, 2004.

ROQUE, Rodrigo Alexander Lombardi; PIERRI, Alexandre Coan. Uso inteligente de recursos naturais e sustentabilidade na construção civil. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 2, p. e3482703-e3482703, 2019.

ROY, DELLA M.; JIANG, WEIMIN; SILSBEE, M. R. Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 12, p. 1879-1884, 2000. RSTUDIO. Disponível em: http://rstudio.org>. Acesso em: jan. 2021.

RUCHKYS, ÚRSULA AZEVEDO. Geoparques e a musealização do território: um estudo sobre o Quadrilátero Ferrífero. **Geologia USP**. Publicação Especial, v. 5, p. 35-46, 2009.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C. *et al.* Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 9, p. 1242-1251, 2012.

SEGURA, FABIANA ROBERTA *et al.* Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813-825, 2016.

SHETTIMA, Ali Umara *et al.* Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 72-79, 2016.

SIDDIQUE, RAFAT; DE SCHUTTER, GEERT; NOUMOWE, ALBERT. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 976-980, 2009.

SIDDIQUE, RAFAT *et al.* Comparative investigation on the influence of spent foundry sand as partial replacement of fine aggregates on the properties of two grades of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 83, p. 216-222, 2015.

SILVA, Ana Paula Moreira da; VIANA, João Paulo; CAVALCANTE, André Luís Brasil. Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas. 2012.

SILVA, Judson Ricardo Ribeiro da; PORTELLA, K. F. **Caracterização físicaquímica de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmicos.** 2005. Mestrado (Dissertação). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

SINDIFER, Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. **Anuário**. Belo Horizonte, 2019.

SINGH, GURPREET; SIDDIQUE, RAFAT. Abrasion resistance and strength properties of concrete containing waste foundry sand (WFS). **Construction and building materials**, v. 28, n. 1, p. 421-426, 2012.

SCHEUNEMANN, RICARDO *et al.* **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton**. 2005. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

SCOPUS. Elsevier. Disponível em: http://www.elsevier.com/online-tools/scopus.> Acesso em: nov. 2020.

SINGH, GURPREET; SIDDIQUE, RAFAT. Abrasion resistance and strength properties of concrete containing waste foundry sand (WFS). **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 421-426, 2012.

SHVARZMAN, Akovler et al. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 3, p. 405-416, 2003.

SON, Hyojoo et al. Implementing sustainable development in the construction industry: constructors' perspectives in the US and Korea. **Sustainable Development,** v. 19, n. 5, p. 337-347, 2011.

SONUPARLAK, Birol; SARIKAYA, Mehmet; AKSAY, Ilhan A. Spinel phase formation during the 980 C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 11, p. 837-842, 1987.

VOSVIEVER. Disponível em: http://www.vosviewer.com/. Acesso em: nov. de 2020

WANG, SHAO-DONG; SCRIVENER, KAREN L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and concrete research**, v. 24, n. 6, p. 1033-1043, 1994.

WANG, ZHONG-JIE *et al.* Crystallization behavior of glass ceramics prepared from the mixture of nickel slag, blast furnace slag and quartz sand. **Journal of non-***crystalline solids*, v. 356, n. 31-32, p. 1554-1558, 2010.

WIECZYNSKI, Vlademir Jose. Construções mais sustentáveis: alternativas para uma habitação de baixo custo econômico. 2015. Pinhalzinho, SC. Disponível em< http://www.uniedu.sed.sc.gov.br/wp-content/uploads/2015/02/Artigo-Vlademir-Jos% C3% A9-Wieczynski.pdf>. Acesso: jan. 2021..

YELLISHETTY, MOHAN *et al.* Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 52, n. 11, p. 1283-1289, 2008.

ZHAO, YAN *et al.* Preparation of low cost glass–ceramics from molten blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2495-2500, 2012.

ZHAO, SUJING; FAN, JUNJIANG; SUN, WEI. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 540-548, 2014.