

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

RENATA ALVES MONTEIRO CORREIA

**RESÍDUOS DA FLOTAÇÃO DE GALENA E AREIA DE FUNDIÇÃO,
REAPROVEITADOS COMO SUBSTITUTOS DE RECURSOS NATURAIS
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS AMBIENTALMENTE LIMPAS E
SEGURAS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2019

RENATA ALVES MONTEIRO CORREIA

**RESÍDUOS DA FLOTAÇÃO DE GALENAE AREIA DE FUNDIÇÃO,
REAPROVEITADOS COMO SUBSTITUTOS DE RECURSOS NATURAIS
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS AMBIENTALMENTE LIMPAS E
SEGURAS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Engenharia Civil.

Orientador: Prof^o. D.Sc. Vsévolod A. Mymrine

CURITIBA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Correia, Renata Alves Monteiro

Resíduos da flotação de galena e areia de fundição, reaproveitados como substitutos de recursos naturais para produção de cerâmicas ambientalmente limpas e seguras [recurso eletrônico] / Renata Alves Monteiro Correia.-- 2019.

1 arquivo de texto (148 f.) : PDF ; 9,67 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em inglês com resumo em português.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Linha de Pesquisa: Sustentabilidade, Curitiba, 2019.

Bibliografia: f. 134-141.

1. Engenharia civil - Dissertações. 2. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 3. Galena. 4. Areia de fundição. 5. Chumbo. 6. Impacto ambiental - Avaliação - Adrianópolis (PR). 7. Cerâmica (Tecnologia) - Aspectos ambientais. 8. Desenvolvimento sustentável. 9. Lixiviação. 10. Físico-química. 11. Materiais de construção. I. Myrrine, Vsévolod, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD: Ed. 23 – 624

Biblioteca Central do Câmpus Curitiba - UTFPR
Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794

TERMO DE APROVAÇÃO

RESÍDUOS DA FLOTAÇÃO DE GALENA E AREIA DE FUNDIÇÃO, REAPROVEITADOS COMO SUBSTITUTOS DE RECURSOS NATURAIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS AMBIENTALMENTE LIMPAS E SEGURAS.

POR

RENATA ALVES MONTEIRO CORREIA

Esta Dissertação foi apresentado(a) em 26/03/2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profº. D.Sc. VsévolodA. Mymrine

Profº. Dra. Amanda Dalla Rosa Johann

Profº. Dr. Rodrigo Eduardo Catai

Profº. Dr. Urivald Pawlowsky

Visto da Coordenação

Profº. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig
Coordenador do PPGEC

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso

*“Non, je ne regretterien
Nile bien qu'on m'a fait, nile mal
tout ça m'est bien égal
C'est payé, balayé, oublié
Balayer pour toujours
Jerepars à zéro.”*

Charles Dumont / Michel Vaucaire

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho às forças da natureza que me trouxeram até aqui com sabedoria e força de espírito para vencer todas as limitações intelectuais reais e as criadas pelo medo.

Ao meu orientador Dr.Sc.Vsévolod Mymrine por me guiar pela mão como se faz com uma criança, ensinando-me muito mais que ciência pura, dando exemplo de grande humildade e trabalho duro.

Minha grande amiga Carla Rita Perussolo Andrade que, por tantas vezes me fez acreditar no inacreditável, alimentando meu espírito em momentos cruciais com palavras e atitudes, muito obrigada!

Agradeço aos professores que me inspiraram ao início desta jornada. Ao professor Roberto Fantini Neto que plantou este sonho em tantos alunos desde o ensino técnico. A professora Vênina Prates por seu exemplo apaixonado ao ensino e pelas oportunidades de lecionar que foram a mim oferecidas durante o mestrado; professor Tiago Haus e Wilson José da Silva pelas excelentes recomendações. Também a Dra. Amanda Dalla Rosa Johann, Dr. André Nagalli e Dr. Rodrigo Eduardo Catai por inspirarem tantos alunos a seguirem acreditando em seus sonhos durante as aulas apaixonantes lecionadas nesta renomada universidade.

Obrigada também a todos os colegas pela companhia e ajuda nos laboratórios, na produção de artigos e análises, por serem o contato mais próximo de um amigo ou familiar nesta jornada solitária. Foi rindo ao lado de vocês que não desisti depois de um dia difícil.

Em especial aos técnicos de Laboratório da UTFPR *campus* sete de setembro, Sr. Alexandre José muito obrigada por todas as análises de difração de raios X (DRX) e MEV. Ao Professor Dr. Ronaldo Luís dos Santos Izzo e aos alunos responsáveis pelo laboratório de Geotecnia do *campus* Ecoville, obrigada pelo espaço e orientações pertinentes para realização de ensaios com o solo utilizado nesta pesquisa.

A Universidade Federal do Paraná pela parceria na sinterização dos corpos de prova e ensaio de lixiviação, em especial ao laboratorista e doutorando Walderson, ao prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte e a doutoranda Renata.

Finalmente, à minha família que é a minha grande motivação, me fazendo seguir em frente sempre, obrigada por seu amor incondicional e pelas constantes lembranças que deve-se mirar as estrelas ao invés de olhar apenas para o chão.

RESUMO

CORREIA, M. A. Renata. Resíduos da flotação de galena e areia de fundição, reaproveitados como substitutos de recursos naturais para produção de cerâmicas ambientalmente limpas e seguras. 2019. 148fls. Dissertação de Mestrado (Linha de pesquisa: Sustentabilidade) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

No Brasil, por cinquenta e oito anos, chumbo e prata foram extraídos em larga escala a partir da mineração da Galena e Cerusita. Os resíduos desta atividade deixaram profundos impactos ambientais e sociais na cidade de Adrianópolis. O principal objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da substituição parcial de argila natural por resíduos de flotação e areia de fundição para fabricação de cerâmicas sustentáveis. Foram fabricados 20 tipos de cerâmicas utilizando de 63-90% de argila, sendo adicionado a massa cerâmica os resíduo de flotação variando de 0-7% e areia de fundição variando de 10-30%. As cerâmicas foram sintetizadas em oito temperaturas diferentes de 900-1250°C. Foram avaliadas em todas as peças cerâmicas as seguintes características mecânicas: resistência à flexão, absorção de água, retração linear e densidade. O estudo das propriedades físico-químicas foram realizadas utilizando análises de alta tecnologia, tais quais: DRX, FRX, MEV e EDS. Análises granulométricas e de sedimentação demonstraram que o solo é composto por composto de 57% de argila, 24% silte e 18% areia. A densidade real dos grãos da argila é igual a 2,69g/cm³. Todas as cerâmicas apresentaram resultados de resistência à flexão em três pontos superiores aos valores estabelecidos nas normas nacionais (1,5MPa). A composição com 7% do resíduo da flotação e 10% de areia de fundição e 90% de argila demonstrou melhores resultados no que tange resistência mecânica, 3,89MPa a 900°C até 10,8MPa a 1250°C. Os resultados da análise de retração demonstram que o resíduo da flotação interage positivamente no que se refere a evitar a redução do tamanho dos corpos cerâmicos, conferindo excelentes resultados de retração quando comparado aos corpos cerâmicos sem a introdução do resíduo de flotação. Na composição contendo 7% de resíduo de flotação a retração medida variou de 0,05% até 5,6%, enquanto nos corpos de prova sem o resíduo os resultados variaram de 2,97% até 6,65%. Os resíduos da flotação também exercem influência positiva nos índices de absorção de água, a redução da absorção alcançou até 65% a 1250°C quando comparado aos traços sem sua adição. A densidade dos corpos cerâmicos não sofreram significativas mudanças com a introdução dos resíduos de flotação quando comparados aos traços sem o resíduo, sendo insignificante a diferença nas diferentes temperaturas de queima. Para análise ambiental das cerâmicas, análises de lixiviação e solubilização dos metais potencialmente tóxicos foram realizados conforme metodologia e limites estabelecidos pelas ABNT NBR 10004:2004 e 10005:2004. A análise de lixiviação demonstrou que não há risco ambiental na utilização das cerâmicas. De acordo com a classificação estabelecida pela ABNT NBR 15270-1:2005 todas as cerâmicas sinterizadas até 1200°C podem ser classificadas como blocos cerâmicos de vedação assim como as cerâmicas de 1 até 11 sinterizadas até 1250°C. Para classificação das cerâmicas de 12 a 20 sinterizadas a 1250°C utilizou-se os limites de absorção de água e o módulo resistência mecânica da ABNT NBR 13818, tais cerâmicas poderão ser classificadas como porcelanato, no entanto, faz-se necessário análises complementares exigidos pela norma não contempladas nesta pesquisa.

Palavras-chave: Flotação de Galena, Resíduos da Extração de Chumbo, Materiais de Construção, Cerâmicas com Areia de Fundição, Cerâmicas ambientalmente limpas.

ABSTRACT

CORREIA, Renata Alves Monteiro. Residues from galena and cerussite flotation plus smelting sand reused as resource substitutes of natural clay for the production of environmentally clean and safe ceramics. 2019. 148 pages. Dissertation (MSc. in Sustainability) Graduate Program in Civil Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2019.

In Brazil, for fifty-eight years, lead and silver were extracted on a large scale from Galena and Cerussite mining. The waste from this activity left profound environmental and social impacts in the city of Adrianópolis. The main objective of this work is to evaluate the effects of the partial substitution of clay for flotation residue of galena and foundry sand for the production of sustainable ceramics. In this research 20 compositions were sintered at 900-1200 °C and their properties were studied. Their mechanical characteristics were analyzed using flexural strength test, water absorption, density, linear shrinkage. The studies of the physicochemical properties were performed using high technology such as, XRF, XRD, SEM/EDS to characterize the ceramic developed. For the environmental analysis of the ceramic with the best flexural strength, heavy metals leaching analysis was performed as established in ABNT NBR 10004: 1987. All the ceramics presented bending resistance results higher than the values established in the national standards (>1,5MPa). The best results of the mechanical resistance module can be observed in the composition ceramic containing with 7% of the flotation residue and 10% the foundry sand and showed the resistance mechanical 3.89MPa to 10.8MPa. The results of the retraction analysis demonstrate that the flotation residue interacts positively with respect to avoiding the reduction of the size of the ceramic bodies, conferring excellent retraction results when compared to the ceramic bodies without the introduction of the flotation residue. In the composition containing 7% of flotation residue and 10% foundry sand, the measured retraction varied from 0.05% to 5.6%, while in the test specimens without the residue the results ranged from 2.97% to 6.65%. Flotation residues also exert a positive influence on water absorption indices, the absorption reduction reaching up to 65% at 1250 °C when compared to traces without flotation addition. The density of the ceramic bodies did not undergo significant changes with the introduction of the flotation residues when compared to the traces without the residue, being the result about insignificant density in the different firing temperatures. For environmental analysis of the ceramics, leaching and solubilization analyzes of potentially toxic metals were performed according to the methodology and limits established by ABNT NBR 10004: 2004 and 10005: 2004. The leaching analysis showed that there is no environmental risk in the use these residues to fabrication new materials ceramics. According to the classification established by ABNT NBR 15270-1: 2005 all ceramics sintered up to 1200 °C can be classified as ceramic blocks as well as ceramics from 1 up to 11 sintered up to 1250 °C. In order to classify ceramics from 12 to 20 sintered at 1250 °C, the limits of water absorption and the mechanical strength module of ABNT NBR 13828 were used, so it's possible this ceramics could be classified as porcelain, however, it is necessary to carry out additional analysis that wasn't in this research.

Keywords: Galena Flotation, Lead Extraction Residues, Building Materials, Sand Casting Ceramics, Environmentally Clean Ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Descrição das etapas dos procedimentos metodológicos.	26
Figura 2 - Montanha de resíduos de mineração - Adrianópolis	31
Figura 3 - Mineradora Plumbum, área abandonada.	32
Figura 4 - Sulfeto de chumbo nas bolhas de flotação e célula de flotação.....	34
Figura 5 - Fluxograma da metodologia para o desenvolvimento da pesquisa.....	43
Figura 6 - Fluxograma da Caracterização da matéria prima	44
Figura 7 - Moinho de panelas de ágata e PanalyticalEmpyreal X'	51
Figura 8 - Esquema prático amostra e difratômetro.	52
Figura 9 - Procedimento de preparo de amostras com recobrimento em ouro.....	54
Figura 10 - A- Metalizadora Quorun Q150R ES, B-Microscópio ZEIZZ com detector Oxford.	55
Figura 11 - Detector OXFORD X-MAX.....	59
Figura 13 - Difratoograma do Solo pelo método XRD	63
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura amostra de solo	64
Figura 15 - EDS Solo argiloso.....	65
Figura 16 - Mapeamento dos componentes químicos presentes na amostra do Solo.....	66
Figura 17- Análise granulométrica a Laser - Foco nas partículas < 75 microns.....	67
Figura 18 - Difratoograma de Raios -X da lama residual de flotação de Adrianópolis, usada nesta pesquisa.	69
Figura 19 - Microscopia eletrônica de Varredura Resíduos de flotação de galena e cerusita..	70
Figura 20 - Imagem da área selecionada e pontos para escolhidos	71
Figura 21- Mapeamento Resíduo de flotação.....	72
Figura 22 - Granulometria a Laser. Análise com foco nas partículas menores que 75 µm.....	73
Figura 23 - Difratoograma de Raios X de areia de fundição, apenas picos de Quartzo.....	75
Figura 24 - Microimagem da areia de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
Figura 25 - EDS areia de fundição	76
Figura 26 - Mapeamento areia de fundição	77
Figura 27 - Etapas para confecção de corpos de prova cerâmicos: Moldagem até queima.	80
Figura 28 - Rompimento corpo de prova. Resistência à Flexão.....	82
Figura 29 - Correlação resistência à flexão x Temperatura.....	89
Figura 30 - Influência resíduo de flotação + 10% areia de fundição.....	90

Figura 31 - Comparativo do comportamento à Resistência a Ruptura a Flexão traços variando 2-7% .F	92
Figura 32 - Influência resíduo flotação na resistência a flexão 7% R.F.....	94
Figura 33 - Análise de Absorção de Água – Massas cerâmicas sem Resíduo de flotação.....	95
Figura 34 - Absorção de água cerâmicas com 7% de resíduo de flotação variando % de Areia de Fundição.....	97
Figura 35 - Absorção de água com diferentes percentuais de resíduo de flotação e 10% de areia de fundição.....	98
Figura 36 - Absorção de água traço com 7% de resíduo de flotação e sem resíduo de flotação	99
Figura 37 - Densidade sem influência de resíduo de flotação. Teores de Areia de fundição variando de 10% até 30%	101
Figura 38 - Densidade. Influência resíduo de flotação variando 0% a 7%. Areia de fundição 10%	102
Figura 39 - Densidade. Influência 7% de resíduo de flotação em massa cerâmica com areia de fundição entre 10 e 30%	102
Figura 40 - Influência da flotação na retração dos corpos cerâmicos	105
Figura 41 - Influência do resíduo de flotação na Retração das cerâmicas contendo 10% de Areia de fundição.....	106
Figura 42 - Comparativo de Difratoograma cerâmica A)900°C e B)1100°C	108
Figura 43 - Cerâmica 16 queimada a 1250°	109
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura + EDS. Traço 01–900° ampliação em 5000X	112
Figura 45 - Mapeamento. Cerâmica traço 01.	113
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica traço 01 sinterizada a 1100°	114
Figura 47 - EDS em 09 pontos do traço 01 sinterizado a 1100°	114
Figura 48- Mapeamento composição 01 a 1100°C	116
Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura, traço01 aumentado em 500 e 3000 vezes.	117
Figura 50 - EDS traço 01 a 1250°C.....	117
Figura 51 - Mapeamento superfície cerâmica 01 sinterizada a 1250°C.....	118
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura sintetizado a 900°C	119
Figura 53 -Microscopia eletrônica de varreduracerâmica 16 sintetizado 900°	119
Figura 54 - EDS cerâmica traço 16 sinterizado 900°C.....	120
Figura 55 - Cerâmica 16 sinterizada a 900°C.....	121

Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica sinterizada 1100°C.	122
Figura 57 - Mapeamento cerâmica sinterizada 1100°C.	122
Figura 58 - Mapeamento Cerâmica 16 sinterizada a 1100	123
Figura 59 -Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica sinterizada a 1250°C.....	124
Figura 60 - Mapeamento cerâmica sinterizada a 1250°C.....	124
Figura 61 - Mapeamento Cerâmica número 16 sinterizada 1250 graus	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Influência resíduo de flotação na resistência à flexão. Massa cerâmica com 10% areia de fundição.....	92
Quadro 2 - Resumo do ganho em retração com inserção do resíduo de flotação.....	105
Quadro 3 - Resumo comparativo das análises das composições mineralógicas entre matérias primas e corpos de prova sinterizados em diferentes temperaturas.	110
Quadro 4 - Análise da área traço 01 sinterizado a 1250° - EDS	117
Quadro 5 - Composição micro química área cerâmica 16 sinterizada a 1250	124
Quadro 6 -Classificação dos Resíduos	126
Quadro 7 - Análise do líquido lixiviado cerâmica 16 sinterizada A 1250°C	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Maiores Minas de argila do Brasil	28
Tabela 2 - Mudanças de fase do quartzo	39
Tabela 3 - Determinação pH matérias primas	49
Tabela 4 - Plasticidade do solo estudado.....	60
Tabela 5 - Espectrometria de Fluorescência de raios-X da Argila	61
Tabela 6 - Micro análise química do Solo - MEV/EDS	65
Tabela 7 - Distribuição granulométrica Peneiramento a seco resíduo de flotação.....	67
Tabela 8 - Espectrometria de Fluorescência de raios-x dos resíduos de Flotação	68
Tabela 9 - EDS da área estudada e pontos selecionados	71
Tabela 10 - Granulometria a seco, Areia de fundição.	73
Tabela 11 - Fluorescência de raios-x da Areia de Fundição.....	74
Tabela 12 - EDS - Areia de fundição	77
Tabela 13 - Composições Moldadas.....	79
Tabela 14 - Resistência mínima à flexão em relação a categoria.....	81
Tabela 15 Traços escolhidos para análises mais complexas	84
Tabela 16 - Resultados resistência a ruptura por flexão em três pontos.....	86
Tabela 17 - Composição química da matéria prima	91
Tabela 18 - Resultado do teste de resistência compressão simples das composições cerâmicas escolhido	93
Tabela 19 - Análise da absorção de água em %	95
Tabela 20 - Análise Densidade	100
Tabela 21 - Análise de Retração.....	103
Tabela 22 – Análise micro química 09 pontos pelo método EDS.....	112
Tabela 23 - Composição química mapeamento.....	115
Tabela 24 - Composição química mapeamento traço 01 sinterizado a 1250°C	118
Tabela 25 - Composição química do mapeamento da cerâmica sinterizada a 900°C.	120
Tabela 26 - Composição química do mapeamento da cerâmica sinterizada a 1100°C.	122
Tabela 27– Composição química cerâmica 1250°C.....	125

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Stokes.....	46
Equação 2 - Densidade real dos grãos à temperatura	47
Equação 3 - Densidade real dos grãos referenciado a água a 20°C.....	47
Equação 4 - Intensidade de Raios X.....	81
Equação 6 - Índice de absorção	83
Equação 7 - Densidade Aparente.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A.F	Areia de fundição
ASTM	American Society for testing and materials
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de prova
CSS	Canada Soil Survey Comitee
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória de Varredura
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
ISS	Institute of Soil Scienc (china)
LAMIR	Laboratório de Minerais e Rochas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MRF	Módulo de Resistência a Flexão
NBR	Norma Brasileira
PF	Perda ao Fogo
R.F	Resíduo de Flotação
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USDA	United States Department of agriculture
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SIMBOLOS

Å	Angstrom
°C	Graus Celsius
D	Diâmetro do corpo de prova
H	Altura do corpo de prova
R ²	Coeficiente de determinação
dA	Densidade aparente (g/cm ³)
m ³	Metro cúbico
g	Gramma
Gs	Massa especifica dos grãos
g/ cm ³	Gramma por centímetro cúbico
h	Hora
pH	Potencial Hidrogeniônico
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
kg	Quilograma
kg/ano	Quilograma por ano
km	Quilômetro
mm	Milímetro
Mg	Miligrama
MPa	Unidade de tensão: Mega Pascal
µm	Micrômetro
%	Porcentagem
Ton	Tonelada
ton/mês	Tonelada por mês
ton/ano	Tonelada por ano
ρ	Densidade
V	Volume (cm ³)
ω	Teor de umidade
ωh	Umidade higroscópica
γ	Peso específico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA	22
1.2	PROBLEMAS E PREMISSAS.....	23
1.3	OBJETIVOS	24
1.3.1	Objetivo geral	24
1.3.2	Objetivos específicos	24
1.4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	24
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	•
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	SETOR CERÂMICO BRASILEIRO	27
2.2	EXTRAÇÃO DOS MINÉRIOS DE CHUMBO E PRATA NA CIDADE DE ADRIANÓPOLIS	30
2.3	PROCESSO DA FLOTAÇÃO E RESÍDUOS	33
2.4	AREIA DE FUNDIÇÃO: ORIGEM E IMPACTOS.....	37
3	MÉTODOS E MATERIAIS	42
3.1	COLETA DO MATERIAL	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	43
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E GRANULOMETRICA DO SOLO DE ADRIANÓPOLIS	45
3.3.1	Densidade real dos grãos – solo.....	46
3.3.2	Plasticidade	47
3.3.3	Granulometria a laser.....	48
3.3.4	Determinação do PH.....	48
3.3.5	FRX: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X - Análise Química das Matérias Primas	49
3.3.6	DRX: Composição Mineralógica pelo Método de Difratomia Raios X –DRX ...	51
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	52
3.3.8	Lixiviação de metais potencialmente perigosos	56
3.3.9	Análise dos resultados: exclusão outliers e aplicação da média aritmética.....	56
3.4	ANÁLISES SOLO: FÍSICAS E GRANULOMÉTRICA.....	58
3.4.1	Granulometria – Sedimentação.....	58
3.4.2	FRX - Fluorescência de raios X –Solo	61

3.4.3 DRX - Composição Mineralógica do Solo Argiloso	62
3.4.4 MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura	64
3.5 ANÁLISES FISICO QUIMICAS E MINERALOGICA RESÍDUOS DA FLOTAÇÃO DE GALENA E CERUSITA	66
3.5.1 Análise granulométrica	66
3.5.2 FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Flotação	68
3.5.3 DRX - Composição Mineralógica dos Resíduos da Flotação	69
3.5.4 MEV - Resíduo do Processo de Flotação	70
3.6 ANÁLISES AREIA DE FUNDIÇÃO	72
3.6.1 Granulometria	72
3.6.2 FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X - Areia de fundição	74
3.6.3 DRX – Da Areia de Fundição	74
3.6.4 MEV – Areia de Fundição	75
3.7 DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES A SEREM MOLDADAS	78
3.8 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	79
3.9 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS E ANÁLISES MECANICAS	80
3.10 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO	81
3.11 ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	82
3.12 DENSIDADE APARENTE	83
3.13 DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA ANÁLISES EDS, FRX, MEV, EDS E MAPEAMENTO	83
3.14 LIXIVIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1 RESISTÊNCIA A FLEXÃO	86
4.1.1 Influência da Areia de Fundição	88
4.1.2 Influência do Resíduo da Flotação	90
4.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA	94
4.2.1 Influência da areia de fundição	96
4.2.2 Influência do resíduo da flotação	97
4.3 DENSIDADE	99
4.3.1 Influência da Areia de Fundição	101
4.3.2 Influencia do Resíduo de Flotação	101
4.4 RETRAÇÃO	103
4.4.1 Influência da Areia de Fundição	104

4.4.2	Influência do Resíduo de Flotação.....	105
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS.....	106
4.5.1	Difração de Raios x – Composição 16.....	107
4.6	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DA CERÂMICA 1 e 16 DURANTE A SINTERIZAÇÃO COM TEMPERATURAS: 900°, 1100° E 1250°C	110
4.6.1	Traço 01 – Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV + Eds e Mapeamento 900°	111
4.6.2	Traço 01 – Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV + EDS e Mapeamento a 1100°C	113
4.6.3	Traço 01 – Microscopia Eletrônica Varredura- MEV+EDS e Mapeamento 1250°C....	116
4.6.4	Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 900°C.....	118
4.6.5	Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 1100°c.....	121
4.6.6	Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 1250°C.....	123
4.7	LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	126
5	CONCLUSÕES.....	128
5.1	CONCLUSÃO GERAL.....	128
5.2	RECOMENDAÇÕES.....	128
	REFERÊNCIAS	134
	APÊNDICE A1 - CURVA GRANULOMÉTRICA RESÍDUO DE FLOTAÇÃO, APÓS O PENEIRAMENTO A SECO.	
	APÊNDICE B – TABELA DESVIO PADRÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO	142
	APÊNDICE C – RESÍDUOS UTILIZADOS NA PESQUISA	144
	APÊNDICE D – ESTRATÉGIA UTILIZADA NA PESQUISA, ETAPAS INICIAIS	145
	ANEXO A - RESÍDUOS UTILIZADOS NA PESQUISA.....	146
	ANEXO B - RESÍDUOS ABANDONADOS A CÉU ABERTO. ADRIANOPOLIS.....	147
	ANEXO C - ESTRATÉGIA DA PESQUISA. ETAPAS.	148

1 INTRODUÇÃO

Refinado principalmente a partir de minérios frequentemente associados ao zinco e prata, o chumbo é um metal denso, dúctil e de baixa resistência. A utilização do chumbo tem apresentado declínio na aplicação industrial nas últimas décadas frente a preocupações ambientais e de saúde. Atualmente, 80% do chumbo produzido no mundo é empregado no mercado de baterias de chumbo-ácido, a maioria usadas em veículos e também em sistemas de energia ou de emergência entre outras aplicações industriais (METAL BULLET IN RESEARCH, 2018).

No Brasil, chumbo e prata foram extraídos em larga escala a partir da mineração da Galena e Cerusita, contendo teores de 5% de chumbo e 15 kg/t de prata (SOBRAL *et al.*, 2012). Para aumentar os teores de chumbo e prata faz-se necessário a etapa do refino do minério e para tal o prévio preparo do mineral. Primeiramente, brita-se o minério em seguida é necessário moê-lo para que este chegue a granulometria ideal, então, depois de peneirar o material moído, as partículas são divididas. Aquelas com tamanho ideal serão concentradas por técnicas de flotação ou mecânicas e as partículas maiores voltam para o processo anterior.

O minério dividido é submetido ao processo de flotação que utiliza água, reagentes e ar para gerar uma espuma espessa onde os minerais de interesse são capturados e emergirão para a base da célula. A espuma deste processo suspende mecanicamente as partículas minerais de interesse e, os minérios pobres em chumbo e ou prata, afundam para a base da célula, formando a ganga (resíduos minerais sem valor comercial). A espuma gerada é retirada do processo e seca, obtendo-se um mineral com concentração superior a 80% de chumbo. Os resíduos no fundo da célula são despejados em uma pilha de rejeitos e retirados do processo (HOSSINEY, 2018).

Na tentativa de quantificar e qualificar os efeitos coléricos destes resíduos sólidos e de encontrar formas para seu reaproveitamento, instituições de pesquisas ao redor do mundo têm realizado estudos de impactos destes no meio ambiente e na qualidade de vida dos moradores que ocupam as proximidades de minas abandonadas contendo pilhas de rejeitos a céu aberto.

O trabalho realizado por Badillo *et al.* (2014) utilizando resíduos da mina de Dos Carlos no México é um exemplo, os autores utilizaram nesta pesquisa resíduos contendo 70.43% SiO₂, 7.032% Al₂O₃, 2.69% Fe₂O₃, 0.46% MnO₂, 3.98% K₂O, 3.34% CaO, 2.50% Na₂O para desenvolver 12 diferentes tipos de cerâmicas, substituindo a argila natural por argila contendo metais pesados e resíduos da mineração com granulometria menor que 270 mesh (0,053 mm),

alcançando valores de plasticidade e força de compreensão similares ou maiores aos obtidos pelo processo convencional de fabricação de cerâmicas.

Entre o estado de São Paulo e o Estado do Paraná localiza-se a região do vale do Ribeira, onde por cinquenta e oito anos viveu-se gloriosos triunfos com a exploração de minérios para refino de chumbo e prata através dos minérios galena e cerusita. Nove minas produziram quantidades significativas de chumbo e prata. Da descoberta do Brasil pelos Europeus ao início da exploração mineral, incontáveis passivos ambientais foram deixados em nosso território enquanto os minérios eram escoados mundo à fora (GUIMARÃES & SIGOLO, 2008).

A jazida localizada em Adrianópolis (Painéis de Brejaúvas) foi a mina com maior significância na produção de chumbo entre as minas do vale Ribeira, foram extraídos mais de 1.330.00 toneladas do minério de galena com teor de chumbo aproximado em 69 g/kg⁻¹. Ao encerrar suas atividades em 1995 a empresa Plumbum S/A, que manteve a exploração do local, deixou para trás mais de 177.000 toneladas de resíduos de beneficiamento de chumbo a céu aberto sem qualquer tipo de tratamento. Em 2005 de acordo com a ação civil pública de número 2001.70.00.019188-2 o Instituto Ambiental do Paraná – IAP autorizou a construção de um aterro para abrigar 113.000 m³ de resíduos de flotação e de escória de fundição, com custo estimado em R\$ 217.000,00 (aproximadamente U\$ 60.000,00)¹ no entanto até agora (2019) este projeto não saiu do papel.

Além do resíduo da flotação da cidade de Adrianópolis este estudo propõe outro substituto para argila, a areia de fundição, que também é responsável por grandes impactos ambientais.

Grandes quantidades de areia são utilizadas no processo de fundição do metal, esta areia é reciclada muitas vezes durante o processo, no entanto, quando esta perde as características necessárias é descartada e chamada de areia de fundição. A areia de fundição é composta basicamente por sílica revestida de película fina de carbono queimado, aglutinantes residuais como resinas, carvão marinho, bentonita e poeira (SALOKHE; DESAI, 2013).

Para cada tonelada de material fundido gera-se uma tonelada de resíduo, desta forma, o envio para aterros sanitários tem sido uma preocupação latente para o setor industrial especialmente por apresentarem um alto custo para disposição. Soluções para o reaproveitamento deste resíduo vêm sendo estudada em diferentes partes do planeta indicando

¹ Cotação do dólar na data de 30/04/2019, U\$ 1,00 = R\$ 3,92

aplicação da areia de fundição em diferentes segmentos como o rodoviário, o agrícola e o da construção civil, especialmente em concretos (DENG; HUNG, 2013). A aplicação de areia de fundição para fabricação de cerâmicas tem ganhando espaço no meio acadêmico como demonstra a pesquisa realizada no Japão por Linet *et al.* (2018), em que a argila foi substituída por percentuais de até 15% de areia de fundição na fabricação de telhas sinterizadas em quatro diferentes temperaturas (1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C), concluindo que a substituição da argila pela areia de fundição melhorou as características como resistência a corrosão e a possibilidade de queima em até 50 graus mais baixo que a temperatura comumente usada, resultando também em economia energética.

A escolha dos materiais propostos nesta pesquisa, tem intuito de reduzir os impactos ambientais do descarte indevido destes resíduos da mineração da cidade de Adrianópolis e da areia de fundição proveniente da indústria de fundição de ferro. Originando assim, novos materiais que acompanham a necessidade da sociedade sobre a perspectiva de desenvolvimento sustentável.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Objetivou-se neste trabalho a fabricação de cerâmicas vermelhas ambientalmente sustentáveis com substituição parcial da argila por resíduos da indústria da mineração e resíduos da indústria de fundição. Para tal foi usado resíduos da flotação provenientes do beneficiamento de chumbo e prata extraído da galena, da cerusita da cidade de Adrianópolis e com a adição da areia de fundição residual proveniente de uma indústria da cidade de Curitiba, ambos os resíduos de indústrias do estado do Paraná, no sul do Brasil.

Almejou-se comprovar o ótimo desempenho nas características físicas e químicas de cerâmicas utilizando resíduos do processo de flotação do beneficiamento da galena e cerusita para extração de chumbo e prata e resíduos da areia de fundição como substitutos parciais da argila para fabricação de cerâmicas. Para isso, foram elaborados 20 traços diferentes contendo estes materiais que após a moldagem foram sinterizados em 8 diferentes temperaturas. Ao final, foram escolhidos dois traços para realização das análises físico/químicas mais complexas.

Utilizou-se para comprovação da eficácia da substituição de materiais convencionais por resíduos industriais neste experimento, parâmetros estabelecidos pelas normas de fabricação de cerâmica vermelha Brasileira ABNT NBR 15270:1-2005 Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - terminologia e requisitos, 15270:2-2005 terminologia e requisitos, 15270:3-2005 Blocos cerâmicos para alvenaria de

vedação e estrutural – Métodos de ensaio, 13818-1997 - Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios, ABNT NBR 10004-2004 -Resíduos sólidos - classificação, 10005-2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido, 10006-2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

Adotou-se para esta pesquisa o método experimental hipotético.

1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS

Enfrentou-se, neste trabalho, desafios quanto à compreensão dos produtos químicos utilizados no processo de flotação da galena e cerusita, uma vez que a indústria já encerrou suas atividades e nenhum funcionário com conhecimento técnico encontrava-se no local. Assim, o método de flotação foi descrito a partir de pesquisa bibliográfica.

Além disso, os resíduos de flotação deixados a céu aberto a mais de vinte anos podem não representar fielmente a agressividade real ao meio ambiente se comparados aos mesmos resíduos recém descartados por indústrias da mineração em atividade. As investigações científicas realizadas neste trabalho limitam-se à compreensão dos resíduos a partir de sua análise química pelos métodos descritos no item 1.4.

A queima dos corpos de provas dentro do forno pode não ter ocorrido de forma uniforme, influenciando assim nas propriedades mecânicas observadas, por isso utilizou-se, após a retirada os outliers (valores muito altos ou muito baixos quando comparados a maioria das observações), o cálculo da média aritmética dos valores para representar o conjunto de corpos cerâmicos da massa cerâmica específica. A retirada de valores extremos das observações (outliers), tornam a estimativa de medida central mais qualificada para a análise do módulo de resistência mecânica à flexão, absorção de água e densidade e retração. Os resultados das médias estão apresentados diretamente no capítulo 4- Resultados e Discussões.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo principal analisar a influência do resíduo da flotação de galena e cerusita e da areia do processo de fundição quando adicionados ao solo natural argiloso como substituto parcial para fabricação de cerâmicas, apontando as características das propriedades mecânicas e físico-químico destas cerâmicas.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos propostos neste trabalho são:

- Caracterizar os resíduos que serão usados para o desenvolvimento de cerâmicas;
- Fabricar amostras com diferentes percentuais de resíduos da flotação de galena e cerusita e areia de fundição residual;
- Estudar o comportamento mecânico após a sinterização dos corpos de prova de todos os traços fabricados; analisar a influência da flotação e da areia de fundição nos resultados da resistência mecânica, absorção de água e densidade dos traços selecionados.
- Analisar as propriedades físico-químicas dos traços selecionados;
- Comparar os resultados obtidos com normas Brasileiras para fabricação de cerâmica;
- Realizar análise de lixiviação e solubilização do produto final e comparar os resultados com os limites estabelecidos pelas normas;

1.4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Uma vez definidas as matérias-primas a serem utilizadas na fabricação dos corpos de prova, iniciou-se a caracterização físico química das matérias-primas através dos métodos: espectro de fluorescência de raios-x (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raio-X (DRX). A caracterização da granulometria do solo e dos resíduos foram realizadas utilizando peneiramento a seco dos resíduos de galena e cerusita e da areia de fundição, para o solo foi realizado ensaio de sedimentação. As matérias-primas foram testadas em 20 composições distintas que foram umedecidas com percentuais de 12% a 16% de água do volume seco da massa e moldadas em prensa manual, para cálculo do percentual de água foi utilizado 800 g de massa cerâmica para cada traço. Após a mistura homogênea do material

umedecido, os corpos de prova foram compactados a 4Mpa. Para confecção dos corpos de prova foi pesado e prensado 20 gramas de material úmido em moldes de medida de 60x20x10mm.

A umidade ótima de cada traço é definida de forma empírica, é necessário a prensagem de amostras para testar a umidade que é dada como ótima quando a tampa do molde saí levemente molhada, não podendo estar totalmente seca nem totalmente encharcada. Após a prensagem coloca-se os corpos de prova em estufa por 24 horas a 110 °C e em seguida sintetiza-se em diferentes temperaturas. Neste trabalho optou-se pela queima em 8 temperaturas distintas. A sinterização dos corpos de provas é gradual, aumentando 1 °C por minuto até atingir 300°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas ininterruptas e voltando a aumentar a temperatura após esse período em 5°C por minuto até atingir a temperatura desejada. Após a sinterização, testes foram realizados para avaliar as características mecânicas e físico-químicas. Por fim, foi realizada a análise de lixiviação dos metais pesados no traço que apresentou melhores resultados no ensaio de compressão simples para averiguação do atendimento aos limites estabelecidos pelas normas Brasileiras.

Sendo assim, os seguintes ensaios foram realizados após a sinterização dos corpos de prova: retração pós queima, absorção de água por imersão, ruptura à flexão, densidade aparente, fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raio-X (DRX) e lixiviação de metais potencialmente tóxicos.

Para melhor compreensão das etapas descritas acima, a figura 1 apresenta o fluxograma dos procedimentos metodológicos adotado nesta pesquisa. Iniciou-se com a coleta das matérias primas, realizou-se a caracterização dos materiais, definiu-se os traços a serem moldados, sinteriu-se os corpos de prova em 8 diferentes temperaturas, iniciando a sinterização em 900°C e aumentando de 50 em 50°C até alcançar 1250°C. Por fim, realizou-se as análises mecânicas e a partir dos resultados obtidos foram escolhidos dois traços para as análises físico/químicas, e de lixiviação de metais potencialmente tóxicos.

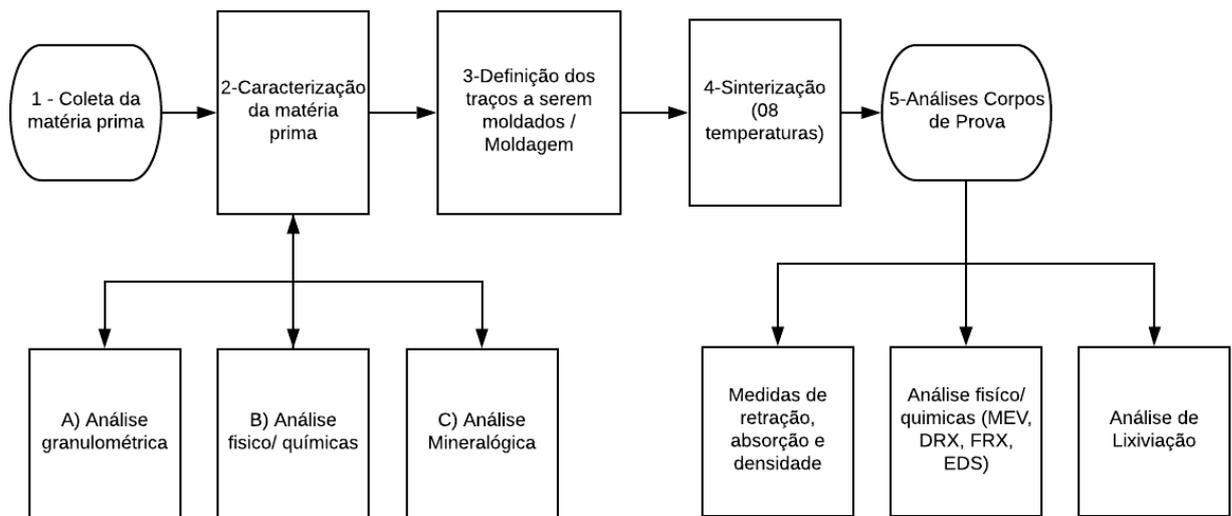


Figura 1- Descrição das etapas dos procedimentos metodológicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SETOR CERÂMICO BRASILEIRO

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento – ANFACER (2017): o Brasil é protagonista no cenário mundial de revestimentos cerâmicos. Em 2016 as vendas atingiram 80,3 milhões de metros quadrados onde quase 90% da produção foi consumida pelo mercado interno e em 2017 as exportações de revestimentos cerâmicos foram feitas para mais de 111 países, totalizando 94,3 milhões de metros quadrados. A desaceleração da economia mundial não impediu o avanço do mercado de cerâmica mundial uma vez que novas tecnologias e o fortalecimento do conceito de sustentabilidade são agregados aos produtos e ganham novos mercados. O parque fabril Brasileiro conta com 5.500 unidades de capital nacional, caracterizadas na sua maioria por pequenas e micro empresas, muitas delas familiar. Nas regiões Sul e Sudeste estão as maiores concentrações destas empresas, onde são gerados aproximadamente 49% das vagas de emprego seguindo-se, secundariamente pelas regiões Nordeste (13%) e Centro-Oeste (3%) gerando-se mais de vinte e cinco mil empregos diretos e duzentos mil empregos indiretos, sendo 78% na produção, 14% administrativos e 8% no setor de vendas.

O impacto do setor no mercado de transformação de não metálicos no Produto Interno Bruto – PIB é apontado pelo Ministério de Minas e Energia (MME – 2001 a 2010) em aproximadamente 0,75% do PIB Nacional e 3,75% do PIB industrial, consumindo cerca de 7,7% de toda energia Industrial do país devido as altas temperaturas utilizadas para produção de cerâmica.

O Brasil é detentor de importantes jazidas minerais industriais de uso cerâmico e um dos principais produtores e consumidores de cerâmica do planeta. A indústria ceramista é consumidora de grande variedade de matérias-primas minerais in natura ou beneficiadas, destacam-se as argilas devido ao seu volume de produção e por seu maior consumo, especialmente as argilas vermelhas utilizadas em cerâmica e de revestimento. Apesar do seu alto consumo, as argilas são matérias primas de baixo valor unitário, o que torna inviável transportá-las por grandes distâncias, assim é natural que as instalações fabris que consomem argilas como principal fonte de matéria prima, estejam próximas das jazidas (ANFACER, 2012).

A exploração do solo agricultável para extração de matéria prima para produção de cerâmica é uma realidade social que causa inúmeros prejuízos ao meio ambiente, desde perdas

econômicas, por tornar a área imprópria para o plantio à exposição dos lençóis freáticos suscetíveis a contaminações superficiais, alteração da flora, erosões e desbarrancamento também são comuns em áreas de exploração de argila para aplicação em escala industrial. O consumo de argilas em 2008 foi de 180 milhões de toneladas e estima-se para 2030 o consumo entre 5,2 e 8,2 bilhões de toneladas, tornando o Brasil um dos principais consumidores mundiais (COELHO, 2009).

O Relatório técnico 32, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia em 2009, apresenta projeções referentes às reservas nacionais e apontam para uma necessária suplementação entre 1,5 e 4,5 bilhões de toneladas de argila, sendo necessário um investimento superior a U\$ 11,6 bilhões de dólares.

Estudo realizado pelo Centro de Pesquisa de Competência de Mineração e Recursos Minerais da Câmara de Comercio Brasil-Alemanha 2014, publicado na revista Minério & Minerale em 2015, apresenta as duzentas maiores minas de exploração de minérios do Brasil. Entre as duzentas maiores 04 delas são minas de extração de argila, administradas pela Votorantim Cimentos. A tabela 1 apresenta as maiores minas Brasileiras produtoras de argila e sua classificação de acordo com a capacidade produtiva estimada e/ou extraída (divulgada), sendo duas delas localizadas no estado do Paraná, sendo elas: a mina de Mossunguê em Rio Branco do Sul e a mina Itaú em Itaperuçu. Também estão entre as duzentas maiores minas de extração mineral, as minas de extração de argila Poty na cidade de Paulista em Pernambuco e a mina Candeias na cidade de Candeias em Rondônia.

Tabela 1 - Maiores Minas de argila do Brasil

200 Maiores Minas Brasileiras de Produção Mineral –Estimativa de produção t/year – (Ranking por substância - Produção Anual por toneladas (estimativa))							
Mina	Localização	Companhia	Extração	Produção (t/ano)	Movimentação em Volume (t) 2014	Produção final (t) 2014	Classe da Mina
Poty	Paulista- PE	Votorantim Cimentos	Clay (Argila)	377.640,00	405.855,00	-	M3
Mossunguê	Rio Branco do Sul - PR	Votorantim Cimentos	Clay (Argila)	257.000,00	270.000,00	270.000,00	M2
Itaú	Itaperuçu– PR	Votorantim Cimentos	Clay (Argila)	238.000,00	250.000,00	238.000,00	M2
Candeias	Candeias do Jameri - RO	Votorantim Cimentos	Clay (Argila)	181.477,00	-		M2

Fonte: Adaptado de Revista Mapa da Mineração Brasileira, 2016.

A classificação das minas como M2 aponta para uma extração anual de argila entre 150.000 a 300.000 toneladas, e M3 para a extração de 300.000 a 500.000 toneladas ano. O estudo também demonstra que são gastos aproximadamente U\$ 53 bilhões de dólares em programas de preservação ambiental na indústria da mineração Brasileira.

O vigoroso crescimento deste setor coloca o Brasil como segundo maior produtor de cerâmica do mundo, ficando atrás apenas do mercado chinês. Itália e Espanha são, depois do Brasil, os maiores produtores ocidentais, tendo seus parques industriais concentrados nas regiões de Sassuolo e Castellón. No Brasil o Parque Industrial engloba 94 grandes empresas com maior concentração nos arranjos produtivos de Criciúma (SC) e Santa Gertrudes (SP), ambas as regiões no sul do Brasil (CABRAL *et al.*, 2012).

Apesar da expressiva disponibilidade de reservas de argila, o acesso a esses depósitos enfrenta dificuldades progressivas uma vez que, preocupações relacionadas ao meio ambiente estão sendo cada vez mais discutidas e leis cada mais restritivas são impostas, como por exemplo, as criações de unidades de conservação impactando assim no uso e na disponibilidade destas reservas. Outras questões como adensamento agrícola, geração de energia e a expansão urbana também são fatores que obrigam a indústria cerâmica/de transformação buscar soluções que reduzam o uso da argila sem perder as características exigidas pelo mercado nacional e internacional.

O crescimento populacional atingiu a marca de 7,6 bilhões de pessoas de acordo com relatório divulgado em 2016 pelas Nações Unidas – ONU e, deve subir para 8,6 bilhões de habitantes em 2030 (UN-DESA, 2017). O reaproveitamento dos resíduos industriais, aplicados para o desenvolvimento de materiais e compósitos para construção civil, estão sendo desenvolvidos em diferentes partes do mundo como uma tentativa de reduzir os impactos ambientais, gerar menores custos para indústria e oferecer para sociedade novos materiais que atendam a demanda na construção civil, uma vez que, este setor é também consumidor de inúmeros recursos naturais e que novos conceitos como construção sustentável, cimento verde e cerâmica sustentável se tornarão cada vez mais difundidos e beneficiarão todos os setores envolvidos, reduzindo inclusive as emissões de CO₂ ao redor do mundo (SIDDIQUE; SINGH; SINGH, 2018).

2.2 EXTRAÇÃO DOS MINÉRIOS DE CHUMBO E PRATA NA CIDADE DE ADRIANÓPOLIS

Em dezembro de 2018, de acordo com decisão proferida pelo juiz da 11ª Vara Federal de Curitiba, a empresa PLUMBUM - Mineração e Metalurgia S.A. foi condenada ao pagamento de 40 milhões de reais (US\$ 10,3 milhões de dólares) de indenização por danos ambientais e a saúde dos moradores da cidade Adrianópolis- PR.

Constituída em 22 de abril de 1937 e autorizada a funcionar como empresa de mineração pelo Decreto n. ° 7.107, de 26 de abril de 1941, arquivado na Junta Comercial do Paraná (Licenciamento do Instituto Ambiental do Paraná - IAP, protocolo n. ° 5.328946-0, de 1974), Adriano Seabra da Fonseca, de origem Portuguesa foi o fundador da empresa após a segunda guerra mundial. Os franceses da empresa de mineração Penarroya assumiram parte do empreendimento e, outra parte foi administrada pela empresa Americana Prestolite, que não se manteve no negócio por muito tempo, ficando no controle apenas a empresa francesa até os anos 90. Ainda nos anos 90, o grupo gaúcho Adubos Trevo assumiu o empreendimento (FERRAN, 2007).

A jazida localizada em Adrianópolis (Painéis de Brejaúvas), foi a mina com maior significância na produção de chumbo entre as minas do Vale Ribeira, de onde foram extraídos mais de 1.330.00 toneladas do minério de galena com teor de chumbo aproximado em 69 g kg⁻¹. Ao encerrar suas atividades em 1995, a empresa que manteve o controle da extração mineral da galena e cerusita, deixou para trás mais de 177 mil toneladas de resíduos de beneficiamento de chumbo a céu aberto sem qualquer tipo de tratamento (MORAES, 1997). A contaminação proveniente destes resíduos é alarmante e seu impacto é real, fazem-se necessárias soluções para a disposição ou reaproveitamento dos resíduos da mineração, uma vez que os impactos ambientais e sociais não se limitam apenas as áreas das instalações das plantas industriais.

A pesquisa de Kummer *et al.* (2011), revelou através de extração sequencial do solo, duas formas de contaminação dos perfis dos solos, uma delas sendo pelo acúmulo de rejeitos sobre o solo, e a outra, pela dispersão das partículas mais leves no ar. A contaminação do solo com maiores teores de chumbo, impacta também as atividades microbianas como demonstrado por Barros *et al.* (2010) onde a redução da população microbiana é diretamente proporcional ao nível de contaminação de chumbo no solo. Estudo realizado por Cunha (2003), com mais de 355 crianças, detectou contaminação no sangue destas com índice dez vezes maior que o limite estabelecido pelo Centro de Controle de doenças dos EUA e pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Em 2005, a ação civil pública de número 2001.70.00.019188-2 movida pelo Instituto Ambiental do Paraná – IAP autorizou a construção de um aterro para abrigar 113.000 m³ de resíduos de flotação e de escória de fundição, com custo estimado em R\$ 232.500,00 (aproximadamente U\$ 60.000,00)² no entanto, este projeto ainda (2019) não saiu do papel. Atualmente a escória do processo foi acomodada em pilhas, que receberam camada fina de solo distribuída de forma não homogênea, nem compactada, insuficiente para cobrir o resíduo. Mais de 1500 ações foram ajuizadas contra a empresa Plumbum. O Juiz Flávio Antônio da Cruz da 11^a Vara Federal de Curitiba, proferiu a sentença relacionado ao processo ajuizada em 2011 (17 anos após o ajuizamento), condenando em primeira instância a mineradora ao pagamento de uma multa de 40 milhões de reais (aproximadamente U\$ 10,3 milhões de dólares)³, a construção de aterro para as escorias de chumbo, além de dois postos para monitoramento do lençol freático. A figura 2 ilustra a grave situação ambiental vivida em Adrianópolis, pilhas de rejeitos estão expostas em meio à natureza a mais de duas décadas.



Figura 2 - Montanha de resíduos de mineração - Adrianópolis
Fonte: Mineropar (2018).

Os rejeitos da mineração para obtenção de chumbo têm origem no processo de flotação para o beneficiamento da galena e da cerusita de onde são extraídos prata e chumbo. Tal

² Cotação do dólar comercial na data de 30/01/2019, U\$ 1,00 = R\$ 3,875

³ Cotação do dólar comercial na data de 30/01/2019, U\$ 1,00 = R\$ 3,875

processo tem como finalidade melhorar a pureza do mineral associado de interesse econômico. O minério passará por diversas etapas mecânicas e químicas, resultando tanto na extração do produto desejado quanto na geração de toneladas de rejeitos (ganga). Mesmo devidamente alocados em aterros industriais, os metais contidos na ganga podem ser liberados de forma natural pela erosão ou intemperismo. Minerais sulfetados como a galena ao entrarem em contato com o ar oxidam-se, resultando em drenagem ácida, o produto da oxidação dos sulfetos é altamente ácido e solúvel sendo facilmente dissolvidos podem acidificar as águas (ZHENG *et al.*, 2018).

Os danos causados pela contaminação de chumbo no território do Município de Adrianópolis alcançaram também o Município paulista de Ribeira, estendendo-se até a foz do Rio Ribeira, no Oceano Atlântico, sendo transportada pelo Rio Ribeira e por fenômenos naturais como chuvas e fortes ventos. Boa parte da ganga deste processo foram lançados diretamente no Rio Ribeira e outra parte no solo da região, causando sérios danos aos habitantes (CETEM, 2011).

A figura 3, ilustra a sede da empresa Plumbum Mineração em Adrianópolis e a proximidade com o Rio Ribeira e com a divisa entre os estados de São Paulo e Paraná, aproximadamente 5,5 t/mês de rejeitos foram lançados diretamente no rio, os quais continham elementos tóxicos como As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn (CASSIANO, 2001)

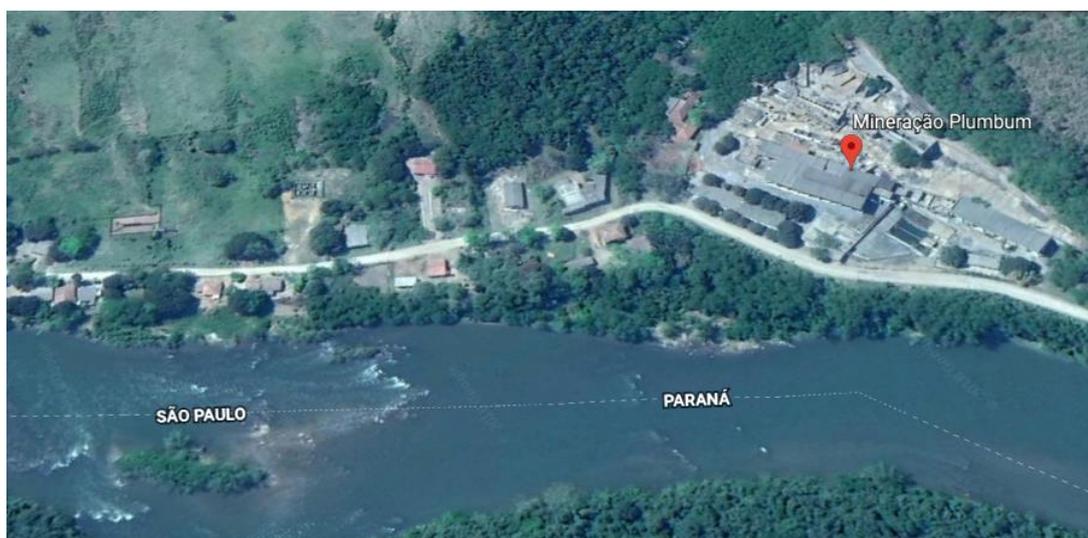


Figura 3 – Mineradora Plumbum, área abandonada.
Fonte: Google Earth (2019)

Guimarães e Sígolo (2008) avaliaram a contribuição da escória produzida e disposta diretamente no Rio Ribeira pela empresa Plumbum S/A desde a sua abertura até seu encerramento. Os pesquisadores caracterizaram a escória como magnética, verificou-se

também a existência de teores de chumbo que ultrapassam 34 vezes o limite máximo de chumbo nos solos, conforme é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil – CONAMA. A escória é classificada como pertencente a Classe I, concluindo-se que, este contaminante está sofrendo transporte e incorpora-se aos sedimentos em suspensão, tornando-se cada vez maior a biodisponibilidade para a biota aumentando o risco de contaminação para a saúde da população local.

Toda forma de vida se beneficia com a presença dos metais em teores ideais, no entanto em grandes concentrações podem causar malefícios de curto e médio prazo afetando vários órgãos humanos, sendo as crianças e idosos (especialmente com problemas de osteoporose) os mais susceptíveis além de alterar processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (ACEITUNO, 2002; MOEMENI, 2015). LAIDLAW *et al.* 2017, apontaram a contaminação de crianças por chumbo em áreas urbanas em Nova Orleans – USA devido a exposição a poeiras e óxidos de chumbo presente na gasolina, que foi agravada após o furacão Katrina que arrastou solos contaminados das área de mineração para o centro da cidade, observou-se nesta pesquisa que o teor de chumbo no sangue das crianças eram igual ou mais que a referência máxima definida pelo centro de controle dos estados unidos de 5µgpor litro de sangue, concluindo que a remediação de áreas de mineração é cara e difícil.

2.3 PROCESSO DA FLOTAÇÃO E RESÍDUOS

O chumbo primário raramente é encontrado em seu estado natural e geralmente está associado a outros minerais tais como: galena, cerusita, anglesita entre outros. No Brasil, a extração de chumbo ocorreu intensamente na década de 80 até final da década de 90 através do melhoramento da galena. Os principais minerais portadores de chumbo são galena (PbS), cerusita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄), sendo a galena o principal portador de chumbo atingindo 86,6% de teor estequiométrico. A galena contém aproximadamente 86,6% de sulfeto de chumbo e está frequentemente associado a outros metais como prata, ouro, pirita, anglesita, fluorita e quartzo. Devido as suas propriedades singulares, o chumbo é largamente utilizado pela indústria, existindo assim um apelo constante por sua produção, no entanto sua presença na crosta terrestre representa apenas 0,002% dos minerais (DOS SANTOS, 2009)

Faz-se necessário processar a galena para elevar o teor de chumbo do minério, assim, para extração do chumbo brita-se a galena até chegar a granulometria ideal que em seguida é concentrado por separação gravitacional, mecânica ou por flotação. Na flotação, ocorre o

inverso da sedimentação. O minério finamente dividido é suspenso mecanicamente em uma mistura de ar, água e reagentes, formando um grande volume de espuma contendo as partículas de interesse que aderem à bolha. Retira-se a espuma, gerada na célula carregada de sulfeto de chumbo, para posterior secagem. As partículas contendo minerais diferentes do mineral de interesse se depositam no fundo da célula, esse material depositado no fundo da célula é chamado de ganga (ROCHA *et al.*, 2011)

As gangas mais comuns encontradas nos sulfetos de chumbo e zinco, são as gangas silicatos, entre elas pirita (FeS_2) e pirrotina ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_{2-x}$). As gangas mais comuns dos minerais sulfetados de chumbo e zinco são a calcita (CaCO_3), dolomita (Ca, MgCO_3) e siderita (FeCO_3), no que se refere a ganga ácida, comumente, encontra-se barita, quartzo e outros silicatos (RAO,2004).

A figura 4 ilustra o processo de flotação de galena. As bolhas que formam a espuma espessa na parte superior do tanque contêm sulfeto de chumbo que é o produto de interesse comercial que será coletado. A explicação de algumas partículas aderirem a bolha de ar está no fato de as superfícies dessas partículas serem hidrofóbica, fazendo com que a tensão superficial da água expulse a partícula do líquido e promova a adesão da partícula na superfície da bolha de ar, enquanto as outras partículas preferem permanecer no meio líquido em vez de aderir à superfície da bolha de ar (hidrofílicas). O ângulo de contato das partículas hidrofóbicas deve ser superior a 90° para que uma boa adesão à bolha ocorra, enquanto nas hidrofílicas o ângulo de contato das partículas deve ser entre 50 e 75° . O tamanho da partícula também influenciará na qualidade do processo, devendo ter dimensões próximas as coloidais (diâmetro entre 1 e 1000 nm) (VENDITTI, 2004). BULATOVIC, 2007 afirma que para a eficiência do processo de flotação é necessário o condicionamento adequado da matéria prima, controle granulométrico e introdução de depressores, ativadores, coletores, espumantes, controle de pH, hidrodinâmica adequada do sistema e aeração da polpa.



Figura 4 - Sulfeto de chumbo nas bolhas de flotação e célula de flotação
Fonte: SOBRAL *et al.*, 2012

A flotação (froth flotation) baseia-se no controle de hidrofobicidade diferencial dos minerais dispersos numa polpa, com a utilização de reagentes químicos para tal função. A hidrofobicidade de uma superfície pode ser quantificada através da medida do ângulo de contato estático de uma gota de líquido com a sua superfície (OLIVEIRA, 2007). O processo de flotação, pode ser considerado um marco no desenvolvimento tecnológico da Indústria da mineração. Os investimentos dos últimos cem anos na tecnologia envolvida tornaram o processo de flotação uma das grandes inovações recentes da humanidade, sem a flotação a produção em larga escala de metais como chumbo, zinco, metais nobres e até fosfato para agricultura não seriam possíveis. (DNPM,2007)

Hu et al (2009), discorrem sobre o uso de xantatos e óleo de pinho no processo de flotação em espuma de sulfetados desde o ano de 1902 como uma prática industrial comum, no entanto apenas a partir dos anos de 1930 até 1950 motivado pela Segunda Guerra Mundial, pesquisas em larga escala foram realizadas para o entendimento dos princípios da flotação tornando possível que novos produtos e processos fossem melhorados.

A última grande inovação no processo de flotação baseia-se na utilização de xantatos para os processos de enriquecimento de chumbo, zinco, níquel e cobre. Os xantatos são os surfactantes mais utilizados pela indústria. São reagentes de cadeia curta, que não possuem mais do que cinco carbonos na cadeia e, sua utilização está sempre associada ao uso de reagentes espumantes. Para a flotação da galena os reagentes coletores de sulfeto de chumbo caracterizam-se pela presença do enxofre divalente, denominados tio-coletores e comumente combinados com reagentes ativadores ou depressores (PEARSE, 2005).

Com a colisão e adesão entre as partículas hidrofóbicas e as bolhas dentro da célula de flotação, dá-se o início à recuperação, onde o transporte do agregado formado na polpa até enriquecer a espuma, (o agregado partícula-bolha) pode ser afetado devido a turbulência e o sistema hidrodinâmico utilizado. De acordo com Rodrigo et al (2001), para que a flotação ocorra é necessário que durante a indução o adelgaçamento aconteça e o filme líquido que separa a bolha da partícula rompa-se.

As operações que antecedem a flotação, tais como moagem e britagem, objetivam alcançar o tamanho adequado de partícula, fragmentando os cristais que formam o mineral e causando a interrupção da regularidade da rede cristalina uma vez que, quebram-se as ligações químicas dos átomos. Com as redes cristalinas quebradas as camadas externas manifestam forte tendência a ligarem-se com outras espécies iônicas presentes na polpa, já que apresentam ligações insaturadas. Os equipamentos utilizados no processo bem como a composição

mineralógica também são fatores impactantes no que se refere à intensificação dos reagentes utilizados numa planta industrial (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com a LME (London Metal Exchange) o valor da tonelada de chumbo vem sendo comercializada no mercado internacional por US\$ 2.066,00⁴. No entanto, pesquisas internacionais apontam que as reservas globais de Chumbo-zinco parecem ser suficientes para atender a demanda global apenas até 2050 sendo que 49% destes recursos estão concentrados na Austrália, Rússia, Peru e Canadá (MUDD; JOWITT; WERNER, 2017).

Pesquisadores na Austrália, desenvolveram um modelo de projeção de produção mineral de chumbo e zinco, bem como a projeção da produção a partir de sua reciclagem. A modelagem aponta para uma queda de produção significativa nos próximos quinze anos, sugerindo o desenvolvimento de tecnologias para o reaproveitamento dos rejeitos das minas e melhoria no processo de mineração para o refino de minerais que hoje são ignorados pela indústria devido ao baixo teor de sulfetos (MOHR et al., 2018).

Durante o processo de refinamento da galena poeiras e fumaças contendo altos teores de chumbo são emitidas, podendo conter até 40% de chumbo e uma ampla faixa de metais como arsênio, estanho, antimônio entre outros. No passado, a contaminação do solo ocorria diretamente, uma vez que não havia pavimento nas unidades fabris, sendo direto o contato com a escória, poeiras e fumaças. A contaminação humana também é inevitável, devido ao tamanho das partículas que facilmente depositam-se nos alvéolos pulmonares, absorvidas ainda mais rápido se a pessoa exposta estiver em jejum (JOST, 2001).

Em outras partes do mundo, problemas similares ocorrem quando uma mineradora de minerais sulfetados que exploram chumbo, zinco e prata são fechadas. As minas abandonadas de chumbo (Pb) e de zinco (Zn) no Distrito de Mineração Tri-State do Kansas, Missouri e Oklahoma deixaram um passivo ambiental que desperta inúmeros estudos, como o realizado por Alghamdi (2016) na Universidade de Kansas nos Estados Unidos, neste trabalho através da coleta de 14 amostras de pó nos sótãos de casas e interiores de edifícios investigou-se a presença de metais pesados (Cadmio-Cd, Cobre-Cu, Ferro-Fe, Manganês-Mn, Níquel-Ni, Chumbo-Pb e Zinco-Zn) e sua concentração, concluindo-se que cerca de 10% de cada amostra continha partículas menores que 10 micrometros e que a concentração de chumbo no pó no

⁴ Fonte: <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Lead#tabIndex=0> acessado em 08 de Fevereiro 2019.

interior das residências eram maiores que o pó coletado dentro da mina, tornando o interior destas casas um ambiente que representa perigo para saúde de seus moradores.

A oxidação da galena depende do pH e do tempo de exposição ao oxigênio, e os produtos da oxidação apresentam reações ácidas, que são facilmente solúveis podendo ser absorvidos em níveis tóxicos por plantas e acidificar águas de drenagem sendo eles: enxofre, sulfatos e tiosulfatos variando de acordo com a característica de cada mineral (Plante e Sutherland (1984) apud Rocha (2011)). O método aplicado na moagem, o meio onde a matéria é moída, a composição do minério, os estágios de pré condicionamento que antecedem o processo de flotação, alteram o desempenho da flotação e mesmo que reagentes como coletores, cal ou cianetos sejam adicionados durante a moagem, poucas evidências existem na literatura que comprovem o benefício de tais adições para melhoria da flotabilidade (BRUCKARD, SPARROW, WOODCOCK, 2011).

Trabalhos científicos recentes tem demonstrado a necessidade de estudos cada vez mais aprofundados quanto a melhoria dos processos e produtos da flotação de minerais sulfetados e para um rastro alarmante de contaminação ambiental deixado quando uma mina esgota sua capacidade de exploração, deixando passivos ambientais que a humanidade ainda está aprendendo a minimizar seus impactos, sendo de grande valor científico e humanitário encontrar soluções para seu reaproveitamento. Como exemplo, os trabalhos realizados pesquisadores em diferentes partes do mundo chamam a atenção para tais problemas, Badillo *et al.* (2014) com pesquisas usando resíduos da mina de Dos Carlos no México para desenvolver cerâmicas sustentáveis, ou o trabalho de Mohr *et al.* (2018) onde modelo de projeção para produção mineral de chumbo e zinco foi desenvolvido para alertar para a necessidade de investimento em tecnologias de reciclagem dos resíduos de minerais sulfetados, Barros *et al.* (2010) alerta com seu trabalho para a contaminação do solo onde observou-se a diminuição da população microbiana diretamente proporcional a contaminação.

2.4 AREIA DE FUNDIÇÃO: ORIGEM E IMPACTOS

A fundição, é o processo no qual um metal é fundido e é vazado em estado líquido preenchendo um molde, que ao solidificar-se terá como produto uma peça com valor comercial agregado. Areias de fundição são subprodutos da indústria de fundição de metais ferrosos e não ferrosos, são normalmente utilizadas no processo de moldagem. Ligantes são adicionados a areia, uma vez que os grãos de areia não se aderem naturalmente, ligantes são importantes no processo para que a areia grude e mantenha sua forma quando submetida ao metal fundido

derramado no molde. Fundições e produtores de areia investem grandes quantias de recursos financeiros para atender as propriedades físicas e químicas que evitem defeitos durante a moldagem das peças como formação de vazios (formação de núcleos) em sua forma que podem ocasionar sérios problemas no produto final (AMERICAN FOUNDRY SOCIETY, 2018).

As operações de uma industria de fundição consistem basicamente em: modelação, macharia, moldagem, seleção de areias, preparação para fusão, fusão, remoção da escória, vazamento, desmoldagem, rebarbação e limpeza. Em todas as etapas diferentes resíduos são gerados. No processo de moldagem e desmoldagem concentra-se o maior volume de geração de resíduos de areia de fundição (LOPES, 2009). Na produção de macharia, utiliza-se areia e resina sintética termo-fixadas produzidas pela reação fenol e formol, a introdução desta resina no processo justifica-se por conferir as peças melhor acabamento e mais resistência aos machos, podem ser alcalinas ou ácidas ficando a condução do processo produtivo a caracterização de um produto alcalino ou ácido. Outras resinas podem ser aplicadas como resinas uéricas (ureia-formol), furânicas (uréia formol e álcool) (CILLA; MORELLI, 2012). Além das resinas, aplica-se catalizadores para promover a cura das resinas misturadas a areia, o tipo de resina adicionado depende do processo usado na industria de fundição (FILIPKOWSKI, L, 2001), o processo envolvendo resinas e catalizadores pode ser entendido de acordo com a descrição encontrada no trabalho dos doutores e professores Brasileiros especializados no uso de resíduos provenientes da fundição.

A mistura de areia e resinas é injetada, através do processo de cura a quente, em um molde aquecido ou caixa de macho. O calor ativa o catalisador presente no ligante, que inicia o processo de endurecimento, com pressão de injeção da areia variada entre 650 kPa e 700 kPa, na temperatura de 250 a 300° C. (MACEDO *et. al.*, 2014 *apud* DOS SANTOS *et.al.*, 2015)

A técnica mais difundida de moldagem é conhecida como areia verde, onde areias industriais de alta qualidade são aglomeradas com argila bentoníticas adicionado água e material carbonoso, as areias verdes (que são pretas) ficam parecidas com solo siltoso. De acordo com informações oficiais no site da American Foundry Society (2018), mais de 80% da fundição produzida nos Estados Unidos da América – EUA são produzidos com esta técnica de moldagem. umidade (deve apresentar baixa umidade assim evitar bolhas quando em contato com a liga fundida), difusividade térmica permitindo que a transferência de calor seja estudada uma vez que a temperatura dentro do molde varia nos diferentes pontos (SAHU,1963; KODINIC, 1973)

Conforme a NBR 10.004 os resíduos de areias apresentam características físico-químicas que podem ser classificadas como CLASSE I (perigoso), CLASSE II (não inerte) e em alguns casos, podem passar por tratamento para se enquadrar na CLASSE III (inerte). É estimado que no Brasil sejam descartados 3 milhões de toneladas de resíduos sólidos da indústria de fundição. Para cada tonelada de material fundido uma tonelada de resíduo é gerada e sua disposição final é remetida para aterros industriais terceirizados custando de U\$ 10,00 a U\$ 100,00 a disposição da tonelada, (DOS SANTOS et al., 2014).

A areia verde é classificada como agregado fino, e é constituída por óxido de silício (Silica - SiO_2), bentonita que é um silicato de alumina hidratado contendo na sua composição principalmente alumínio, ferro e magnésio. A areia verde também contém pó de carvão composto por cinzas, enxofre e carbono (COUTINHO,2004). Não são desejados minerais que baixem o ponto de fusão das areias assim minerais como hematita, feldspato, calcinita e ilmenita são indesejáveis.

A areia verde é composta em abundancia de produtos de quartzo, tendo suas propriedades diretamente ligadas ao tipo de rocha que as originaram onde o processo de decomposição são influenciados pelas intempéries sofridas. Uma das características do quartzo é sua transformação alotrópica quando atinge a faixa dos 570 graus causando expansão volumétrica do grão, assim, aditivos orgânicos e o cuidado com o tamanho do grão são fatores importantes para melhorar plasticidade no molde, evitando assim trincamentos (SAHU,1963). No entanto após a desmoldagem da peça, a areia fica contaminada com resinas fenolicas (SCHEUNEMANN, 2005). A tabela 2 apresenta tais mudanças de fase do quartzo de acordo com estudo realizado por Strauss (1970) que identificou transformações importantes como expansão do grão à partir de 575° e mudança, demonstradas na tabela abaixo:

Tabela 2 - Mudanças de fase do quartzo

Temperatura ° C	Produto	Expansão (%)
Até 200	Quartzo	-
Até 575	Quartzto	1,4
Até 870	Tridimita	1,6
Até 1470	Cristobalita	1,4

Fonte: STRAUSS (1970)

A qualidade do molde e da areia utilizada no processo de fundição são fatores extremamente importantes uma vez que o produto final mal acabado irá gerar novos custos para a industria. As areias utilizadas nos processos de fundição apresentam tamanho de 0,075 e 1mm

o que significa que mais 90% do material precisa passar pela peneira número 30. Além de uma granulometria definida a areia precisa atender outras especificações como escoabilidade, resistência mecânica (resistente o suficiente para não entrarem em colapso), permeabilidade, desmontabilidade, estabilidade térmica, expansividade volumétrica, comportamento refratário e resistência a quente (LIN,2018)

Outros tipos de areias são utilizados na indústria da fundição como a areia de zirconita composta basicamente por zirconio puro encontrados em jazidas na Austrália, Brasil, Estados Unidos, Índia, esta areia apresenta vantagens como baixa expansão e alto ponto de fusão porém é economicamente inviável. Areia de olivina muito usada na Suécia, Dinamarca, Noruega e Islândia apresentam ponto de fusão mais alto que o quartzo alcançado de 1300 a 1800°. A areia cromita que foi desenvolvidas para substituir a de zirconio e suas principais jazidas são encontradas na Rússia, Finlândia, África, Brasil e Índia possuem ponto de fusão acima de 2100°.

Conforme a NBR 10.004 (ABNT 2004) e em função das análises e ensaios efetuados com o resíduo de areia conclui-se que o mesmo apresenta características físico-químicas CLASSE II (não inerte). O descarte da areia de fundição em aterros já não é mais indicada, pois os componentes químicos contidos no resíduo podem provocar modificações severas na biodiversidade. A busca por soluções para as areias descartadas dão origem a inúmeras pesquisas que comprovam a eficácia do reaproveitamento da areia de fundição contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável e equilíbrio econômico. Demonstra-se através de pesquisas, viabilidade técnica no reaproveitamento de areias de fundição em diferentes áreas tais como: substituição de agregados como matéria prima para fornos de cimento Portland, agregado fino em asfalto, tijolos, blocos e pavimentos, ladrilhos cerâmicos, rebocos e argamassas.

Na Índia, estudos propõem a substituição da areia natural por areia de fundição para avaliar as propriedades de resistência e durabilidade de misturas de concreto adicionando em até 20% de areia de fundição na massa concluindo um aumento nas propriedades de resistência e durabilidade do concreto com a inclusão da areia de fundição como substituto parcial do agregado fino (SINGH; SIDDIQUE, 2011).

Mymrin *et al.*(2014) adicionou areia de fundição entre outros resíduos industriais com alto teor de metais pesados como substitutos significativos da argila para produção de cerâmicas e compósitos para construção civil eco-friendly. Amostras com até 75% de resíduos foram utilizados produzindo materiais com resistência a flexão de até 14 Mpa e apresentando resultados de lixiviação centenas de vezes menores que os valores estabelecidos pela legislação Brasileira.

Na pesquisa realizada por Nabil Hossiney *et al.* (2018) propõe-se a substituição de 50% de argila por areia de fundição para fabricação de tijolos, o resultado da pesquisa aponta para uma resistência a compressão simples de 3,3 Mpa e absorção de água máxima de 2,16% quando queimados a 900°C indicando sua utilização na construção de paredes ou em estruturas que necessitem suporte de grande carga.

Em pesquisa realizada na Espanha, substituiu-se a argila por areia de fundição e escoria do processo de recuperação de zinco conhecido como Waelz, com substituição entre 20 e 40% da argila, produzindo tijolos de menor custo e ambientalmente limpos, apresentando melhoras de desempenho nas propriedades de extrusão, menor absorção de água redução da porosidade conectada e reduções significativas nas emissões de CO₂ e NO_x durante a queima (QUIJORNA *et al.*, 2012).

Tijolos auto clavados estão sendo desenvolvidos na China utilizando-se da areia de fundição entre outros resíduos como importantes agregados, pesquisadores têm demonstrando que esses materiais produzidos a partir de resíduos industriais podem ser utilizados na construção civil, uma vez que, apresentam as propriedades exigidas pelas normas internacionais (ZHENG, 2012).

Assim, a pesquisa atual anda em harmonia com pesquisas realizadas ao redor do mundo que buscam soluções para o reaproveitamento deste resíduo já bem conhecido, colaborando assim com o desenvolvimento sustentável.

3 MÉTODOS E MATERIAIS

Os estudos completos das matérias primas utilizadas neste trabalho embasaram-se nas seguintes etapas e análises:

- Coleta e caracterização da matéria prima
- Definição dos traços a serem moldados
- Parte prática da moldagem envolvendo: mistura das matérias primas, encontrar umidade ótima (variando de 14 a 16% de água), pesagem do conteúdo para cada amostra, prensagem manual, tempo em estufa e sinterização.
- Sinterização nas temperaturas: 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C.
- Análises realizadas em todos os 20 traços propostos (para escolha dos mais adequados a ser aprofundado o estudo): retração, resistência a flexão simples, absorção de água, densidade
- Análises físico-químicas nos traços escolhidos para aprofundar o estudo: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), Mapeamento, Difração de raios X (DRX).
- Análise ambiental: Lixiviação de metais potencialmente tóxicos identificados nas etapas anteriores.

A figura 5 apresenta o fluxograma da pesquisa para melhor visualização das etapas desta, conforme descritas acima.

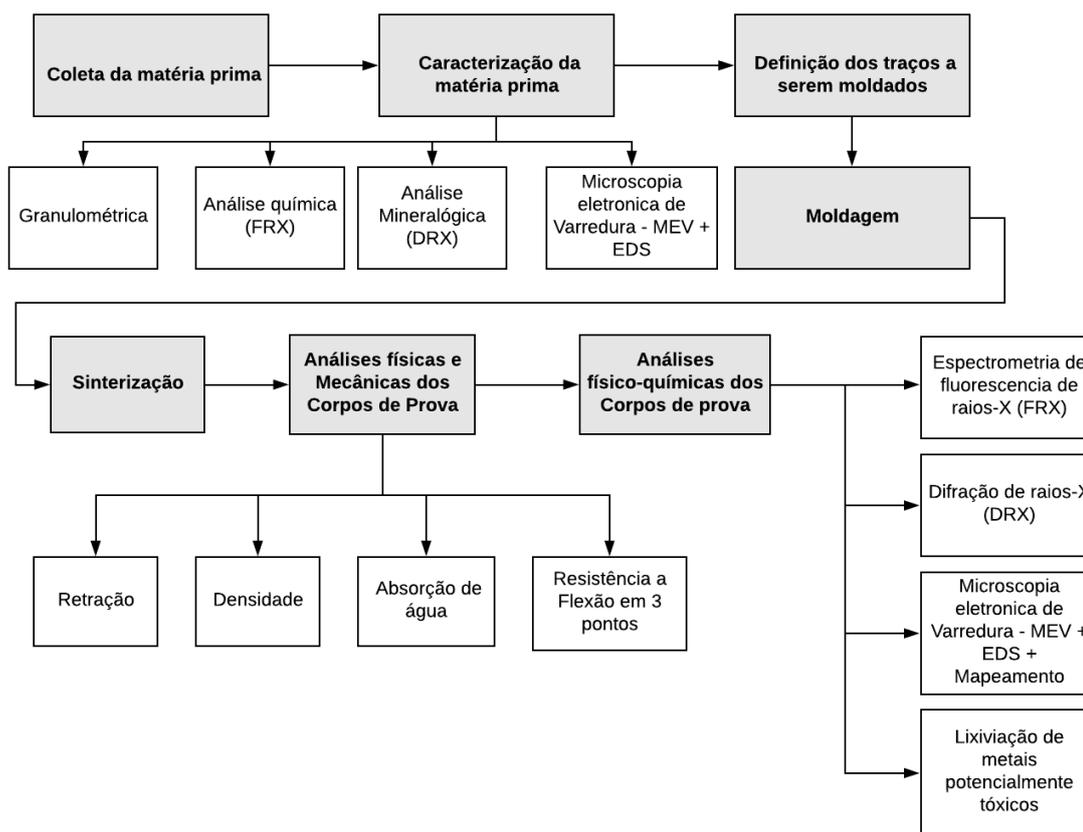


Figura 5 - Fluxograma da metodologia para o desenvolvimento da pesquisa.

3.1 COLETA DO MATERIAL

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram coletados de duas diferentes fontes, das proximidades com a sede abandonada da empresa Plumbum S.A na cidade de Adrianópolis foram coletados os resíduos de flotação e o solo. A areia de fundição (chamada de areia verde) utilizada no processo de moldagem de tampões e grelhas de ferro nodular foi cedida pela metalúrgica Voigt, na cidade de Curitiba. As imagens da coleta podem ser visualizadas no apêndice A 3.

Após a coleta, o material fora armazenado em baldes de 20 quilos e acomodados no laboratório da universidade em temperatura ambiente até o momento do envio de amostras dos materiais para análises físico/químicas e mineralógicas. Imagens da coleta podem ser conferidas no apêndice A 3, página 144.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Para caracterização dos materiais utilizados três diferentes metodologias, respeitando as particularidades de cada material, bem como a disponibilidade de verbas e laboratórios.

A figura 06 apresenta o fluxograma das etapas de caracterização das matérias primas que foi separada em quatro etapas seguindo nesta ordem: caracterização granulométrica, análise química utilizando o método FRX e análise mineralógica pelo método DRX e caracterização micro estrutural utilizando MEV, EDS e mapeamento.

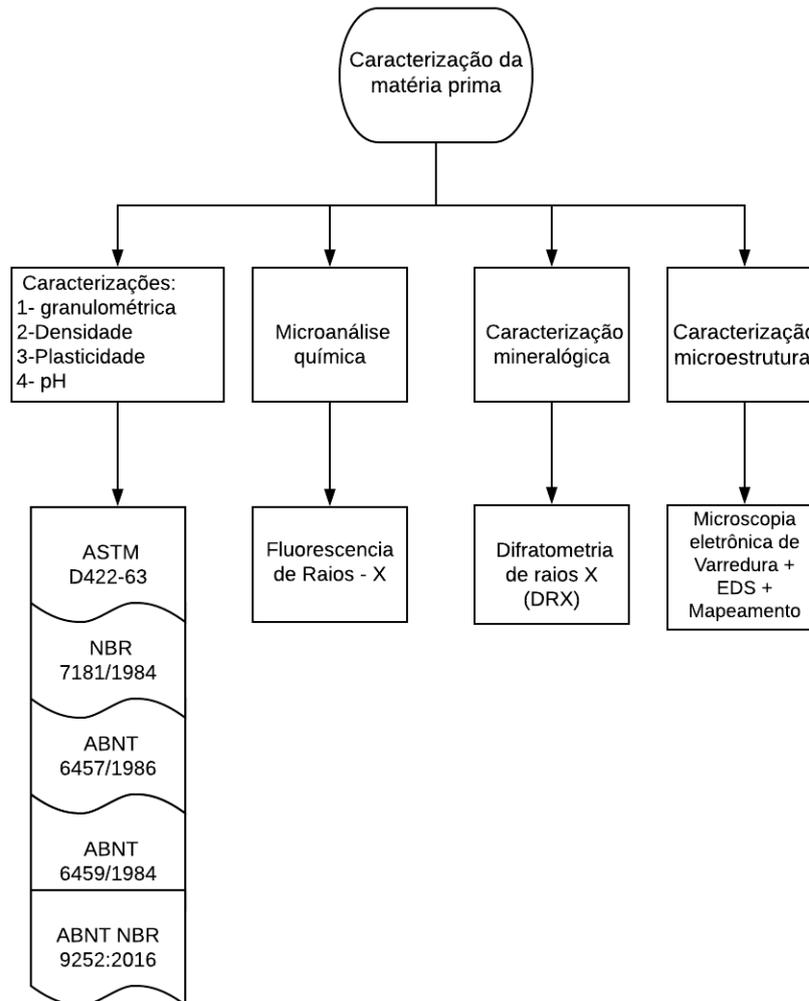


Figura 6 - Fluxograma da Caracterização da matéria prima

Para caracterização granulométrica dos resíduos utilizados nesta pesquisa realizou-se o peneiramento e análise granulométrica a laser como método de apoio. Para caracterização da granulometria do solo, bem como cálculo da densidade real das partículas foram consultadas normas Brasileira ABNT 6457 (ABNT 1986) – Amostra de solos – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização, NBR 7181 (ABNT 1984), Solo - Análise granulométrica e norma internacional American *Society for Testing and Materials* - *ASTM D 422-63: Standard test method for particle size analysis of soils*. A partir destas normas foi

realizado o ensaio de sedimentação do solo, cálculo da densidade real dos grãos utilizando norma técnica do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - DNER – ME 093/64 e plasticidade utilizando a norma NBR 7180 (ABNT, 1984). Para realização da análise granulometria dos resíduos utilizados nesta pesquisa, realizou-se peneiramento a seco e granulometria a laser para identificação de partículas menores que 75 μ m, utilizou-se para esta análise o equipamento de granulometria a laser Microtrac modelo S3500.

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada com o equipamento Philips/Panalytical modelo PW 2400,41 com tubo de 3 kW e alvo de ródio, do Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR, software Philips High Score X'Pert.

Para caracterização mineralógica, realizou-se difratometria de raio X (DRX), empregando o equipamento da marca Empryrean alpha 1, configurado com um monocromador Ge simétrico (tipo Johansson) que fornece dados de geometria de reflexão de Bragg-Brentano para determinação de estrutura e, banco de dados JCPDS, as análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, no campus da UFPR Jd. Botânico.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o mapeamento foram realizados com o detector OXFORD X-MAX e WDS Incawave 500, do Centro multiusuário de caracterização de materiais - CCM, localizado na Sede Centro do Campus Curitiba Junto ao MEV o Espectrômetro Dispersivo de Energia (EDS) realiza a microanálise química para a obtenção dos elementos químicos encontrados na amostra em uma área pré-determinada pela microscopia eletrônica de varredura.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E GRANULOMETRICA DO SOLO, RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE GALENA E CERUSITA E AREIA DE FUNDIÇÃO

Normas internacionais apresentam diferentes classificações para tamanhos de partículas de solo, para o Departamento de agricultura dos Estados Unidos partículas de argila fina são caracterizadas por estar entre a faixa de 0,0002 mm a 0,002 mm, enquanto para a classificação definida pelo Canada *Soil Survey Committee* – CSSC para os mesmos tamanhos de partículas divide-se a caracterização granulométrica da argila em partículas finas e partículas grossas e pela *American Society for testing and Materials* D248 – ASTM a classificação é dada de forma mais abrangente, as partículas finas tanto silte como argila são classificadas em uma faixa granulométrica desde 0,0002 mm até 0,05mm.

Para caracterização do solo usado neste trabalho utilizou-se a norma brasileira de classificação dos solos NBR 6502/1995 – Rochas e Solos do item 2.2.23 até 2.2.25 que define o tipo de solo de acordo com o tamanho de partículas que o compõe. Assim as areias estão sub

classificadas desde 0,06 mm até 2 mm, silte formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm (item 2.2.191 da NBR) e argilas possuindo granulação fina constituído por partículas com dimensões menores que 0,002 mm

Para cálculo do diâmetro das partículas, utilizou-se a Lei de Stokes conforme indicado no item 5.4 da NBR 7178/1984 e item 15 da ASTM D422 -1963 (revista e aprovada em 1998), onde se relaciona a velocidade da queda das partículas num fluido ao seu peso específico (γ_s), ao peso específico do fluido (μ) e a sua viscosidade com o diâmetro da esfera. A aplicação da lei de Stokes pode ser resumida conforme demonstrado na equação 01.

Lei de Stokes

$$d = \sqrt{\frac{1800n \times a}{\delta - \delta_a} \frac{a}{t}} \quad 01$$

Onde:

d = diâmetro da partícula em mm

n= coeficiente de viscosidade do meio dispersor à temperatura do ensaio em g x s/cm²

a= altura de queda das partículas, como mostrado no densímetro em cm

t = tempo de sedimentação em segundos

δ = massa específica real do solo em g/cm³

δ_a = densidade absoluta do meio dispersor, em g/cm³

3.3.1 Densidade real dos grãos – solo

Ao se calcular a densidade real dos grãos de um solo, pretende-se encontrar quão mais denso que a água ele é uma vez que a água é o padrão de comparação usualmente escolhido e possui densidade real 1,00000 g/cm³ a 4° C ,sendo o picnômetro o método mais prático para se obter tais resultados (CÉSAR; PAOLI; ANDRADE, 2004).

Para tal utilizou-se como referência a norma técnica do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - DNER – ME 093/64 – “Densidade real dos solos” que foi desenvolvida tendo como parâmetro normas internacionais tais como ASTM D 854-83 *Specific gravit of soils* e AASGHTO T 100-86 *Specific gravit of soils*, devendo ser aplicado como descrito na equação 02.

Densidade real dos grãos à temperatura

$$\delta_t = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \quad 02$$

Onde:

δ_t = Densidade real do solo à temperatura t do ensaio;

P1 = Peso do picnômetro vazio;

P2 = Peso do picnômetro mais amostra, em gramas;

P3 = Peso do picnômetro mais amostra mais água, em gramas;

P4 = Peso do picnômetro mais água, em gramas.

Para o cálculo da densidade real a referência a ser utilizada deve ser a água a 20°C, calculando o valor de acordo com a equação3:

Densidade real dos grãos referenciado a água a 20°C

$$D_{20} = K_{20} \times D_t \quad 03$$

Onde:

D20 = densidade real do solo a 20°C; 20

K = razão entre a densidade relativa da água à temperatura (t) e a densidade relativa da água a 20°C, obtida na tabela disponível na norma DNER-ME 093/94

Dt = densidade real do solo à temperatura (t).

O valor da densidade real do solo quando referenciado à água com a temperatura diferente de 20°C, deverá ser calculado o valor de x k, para a temperatura x desejada.

3.3.2 Plasticidade

A plasticidade das argilas é a propriedade que interessa a toda indústria cerâmica. As exigências relativas a esta propriedade variam, todavia gradativamente de ramo para ramo industrial. O método de Casagrande determina tradicionalmente as características referente a plasticidade das argilas e são constituídas pelo limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), também denominamos de índices de Atterberg (ALMEIDA, 2005). O ensaio do limite de liquidez (LL) é determinado pela NBR 6459 (ABNT, 1984). Enquanto o limite de Plasticidade pela norma NBR 7180 (ABNT, 1984). O índice de

plasticidade é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. JENKINS organizou a classificação da plasticidade das argilas em:

- Fracamente plástica - $1 < IP < 7$;
- Medianamente Plástica $7 < IP < 15$
- Altamente Plásticas > 15

3.3.3 Granulometria a laser

Teorias decorrente das equações de Maxwell (1861-1862) embasam os princípios da granulometria a laser onde uma fonte de luz vermelha, conhecida como neon de hélio se espalha frontalmente, lateralmente e acima da partícula e definirá o tamanho da partícula. Outras teorias como Mia (1908) e Fraunhofer (1787–1826) estabelecem princípios para medida das partículas, o primeiro equivale o peso-volume ao diâmetro esférico sendo essencial conhecer o índice de refração da amostra. Já Fraunhofer ignora o índice de refração o que torna a medição mais propensa a erros em materiais com partículas menores a $632,8\mu\text{m}$ (XU,2002). O material é medido após dispersão em meio aquoso. O método foi utilizada para medir grãos dos resíduos de flotação e areia de fundição. Para tal utilizou-se aproximadamente 70 gramas de cada resíduos. Utilizou-se o defloculante hexametáfosfato de sódio em um béquer por um o período de 12 horas e em seguida a mistura foi vertida no copo de dispersão adicionando ao copo água destilada, ficando a mistura sob ação do dispersor por quinze minutos. O produto desta mistura foi levado ao laboratório para leitura no equipamento Microtrac modelo S3500.

3.3.4 Determinação do PH

Para leitura do pH fora utilizado pHmetro de bancada Kasvi K39- 1014B com solução tampão de calibração pH 7 a 25°C .

A determinação do pH através do pHmetro de bancada consiste na calibração do equipamento com uso de uma solução conhecida como tampão que vem pronta em sachês e é adicionada a água destilada onde o medidor é mergulhado por 15 minutos para que possa ser calibrado. Eletrodos são produzidos por uma tensão em milivolts, que possibilita a leitura no equipamento convertendo a tensão em uma escala de pH. A realização da leitura do pH pelo método eletrométrico foi realizado com a utilização do pHmetro digital modelo PHS-3E de bancada (Sede Ecoville de Curitiba), que faz a leitura digital. O procedimento de calibração seguiram as normas NBR 9251/1986 e a NBR 14339/1999. Averiguou-se que o solo possui pH

levemente ácido (5,94), e areia de fundição e resíduo da flotação pH neutro não ultrapassando 8. A determinação do pH da matéria prima é uma característica importante uma vez que a interação destas matérias primas pode corroborar para o resultado final da superfície do material e até mesmo nas interações químicas das moléculas.

A tabela 3 apresenta a comparação obtida através dos dois métodos para cada uma das matérias primas. Concluindo-se as metodologias podem ser complementares.

Tabela 3 - Determinação pH matérias primas

Material	pHmetro de bancada
Argila	5,94
Areia de fundição	8,00
Resíduo flotação	7,70

Fonte: Dados da autora (2018)

3.3.5 FRX: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X - Análise Química das Matérias Primas

Ao intervalo completo das possíveis frequências de radiação dá-se o nome de espectro eletromagnético, se estendendo desde ondas de baixa frequência chamadas de ondas de rádio até as ondas de radiação gama chamadas de ondas de alta frequência. Sendo os raios X parte do processo que compõe o espectro eletromagnético podem ser originados pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia por meio de tubos catódicos ou pela transição de elétrons entre as camadas profundas dos átomos. Os raios X podem formar espectro contínuo quando produzidos pela desaceleração do feixe de elétrons ou espectro discreto quando originados pela transição de elétrons de forma que o número atômico do elemento está diretamente ligado a formação do espectro discreto. Desta forma, a técnica por de trás da espectrometria de fluorescência de raio X consiste na provocação de transições eletrônicas do raio X característico que permite a identificação da energia do elemento químico presente no material (FLUORESCENCE *et al.*, 2006).

Através do efeito fotoelétrico retiram-se os elétrons das camadas K, L, M dos átomos assim, os raios X característicos são originados. Para tal, o sistema de fluorescência de raios X é composto de uma fonte que gera a excitação das amostras, um detector de raios X característicos e uma placa multicanal onde se registra o espectro obtido (APLICADA, 2006). A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar e estabelecer proporções dos elementos químicos de uma amostra. A intensidade de raios X característicos e sua concentração são relacionados na equação 4:

Intensidade de Raios X

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A$$

04

Onde:

I_i – intensidade do elemento i (no total de fótons dividido pelo tempo de medida),cps;

C_i –concentração do elemento i na amostra, $\mu\text{g/g}$;

i – sensibilidade do sistema de medidas para o elemento i ,

Para submeter a matéria prima a análise de espectrometria de fluorescência de raio X, um quilo de cada material foi estorroadado e em seguida enviado para estufa por 24 horas a 100° . Em seguida moeu-se cada matéria prima por 60 segundos no moinho de bolas, o material moído foi novamente enviado para estufa a 100°C por mais 24 horas. Para melhor homogeneização se realizou o quarteamento manual das amostras secas escolhendo por fim 200 g de cada material enviados ao laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR para análises químicas e mineralógicas através da metodologia Difração de raios-x (DRX), granulometria final 425 micrometros (50 mesh). O pó da moagem foi prensado em pastilhas e as pastilhas analisadas no equipamento Philips/Panalytical modelo PW 2400,41 com tubo de 3 kW e alvo de ródio, do Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR.

Através das análises de fluorescência de raios-x (FRX) realizadas pelo Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR, foi possível identificar e quantificar os principais elementos químicos que formam a matéria prima utilizada nesta pesquisa.

A figura 07 apresenta os equipamentos utilizados para a análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) moinho de panelas de ágata (primeira imagem) utilizado para a moagem da matéria prima, o equipamento está disponível nas dependências da Universidade Tecnológica Federal Do Paraná *campus* Ecoville,



Figura 7 - Moinho de panelas de ágata e Panalytical Empyrean X'
Fonte: A AUTORA (2018)

3.3.6 DRX: Composição Mineralógica pelo Método de Difratoimetria de Raios X –DRX

Para identificação mineralógica do conteúdo de cada matéria prima utilizada neste trabalho, empregou-se a difratometria de raios-X. A difratometria de raios-X é uma técnica muito utilizada por não necessitar preparação muito elaborada das amostras, permitindo a compreensão de propriedades mineralógicas estruturais importantes. A técnica consiste na emissão de raios-X mantendo fixo o comprimento de onda λ incidindo sobre o material um feixe de radiação monocromática. Enquanto o comprimento de onda se mantém fixo o ângulo de incidência poderá variar de θ - 2θ . A incidência do feixe na amostra permitirá a captação dos fótons difratados (CULLITY; STOCK, 2014). O difratômetro utiliza a geometria de Bragg, mantém fixo a incidência da emissão dos raios X e permitindo girar tanto o detector quanto a amostra. Ambos se mantêm no círculo do foco da radiação no diafragma e do detector (FREITAS, 2016).

O ângulo de incidência é normalmente posicionado em θ e o detector sincronizado na direção 2θ , registrando a intensidade da difração, explicando desta forma, a aplicação prática da Lei de Bragg. Que é a base do funcionamento dos equipamentos que realizarão a leitura do material estudado, detectando informações correspondentes ao período de modulação, cristalinidade, rugosidade, etc, de cada amostra difratada (SANSONE, 2018).

Para realização do ensaio, o material deve ser moído em moinho de bolas resultando em um material fino, passante na peneira 200 e em seguida o pó moído deve ser colocado em estufa à temperatura de 100° a 110° por 24 horas para redução da umidade. Na seqüência, 20 gramas do material devem ser compactados, formando uma pastilha cilíndrica que é colocada no

difratômetro. Os elementos que constituem a amostra são excitados pela incidência de Raios X, estes elementos irradiarão linhas espectrais de energias características, cujas intensidades, estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (SPÍNOLA, 2015).

A figura 08 apresenta a amostra preparada e o equipamento utilizado para realização da análise, o difratômetro Empyrean alpha 1. A amostra foi preparada pelo método do pó. Faz-se necessário que a amostra esteja com baixo teor de umidade e granulometria menor ou igual a 45 micrometros, promovendo assim melhor orientação randômica dos cristais. A pastilha analisada, inserida no equipamento deverá conter quantidade aproximada de 3,0 cm³.

Após a introdução da amostra no difratômetro inicia-se o bombardeamento da radiação e a captação do feixe difratado irá gerar um gráfico dos sinais captados, característicos da estrutura cristalina da amostra. A identificação da estrutura cristalina da amostra é obtida com comparações de padrões difratométricos fornecidos pelo International Center for Diffraction Data – ICDD, permitindo assim realizar cálculos relacionados a cela unitária, quantificar as fases da amostra através de seus picos característicos (da proporção cristalina ou proporção amorfa do material estudado) bem como o grau de cristalinidade.

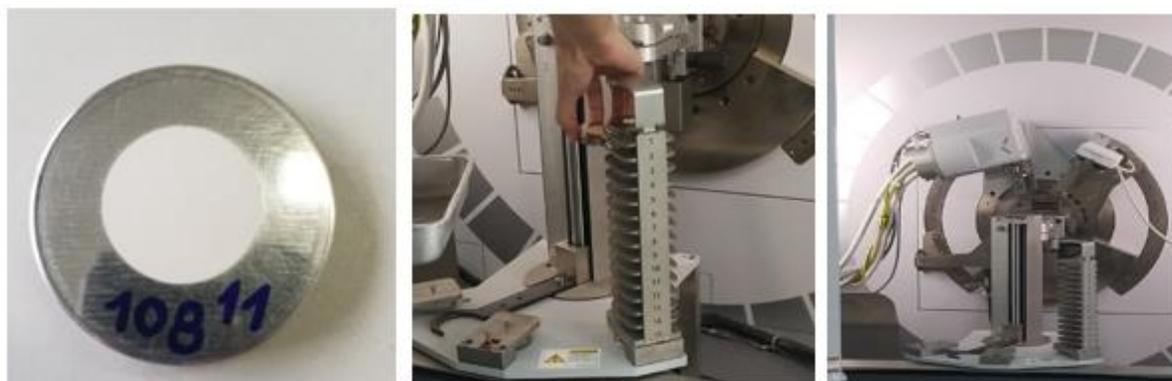


Figura 8 - Esquema prático amostra e difratômetro.
Fonte: A AUTORA (2018)

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A análise de microscopia eletrônica de varredura-MEV tem como objetivo demonstrar ao olho humano através de imagens de alta resolução, a superfície de qualquer material sólido, sendo atualmente um dos instrumentos mais versáteis para análise de superfícies sólidas, fornecendo imagens tridimensionais. Podem ser produzidos altos potenciais de resolução quando uma voltagem é incidida e os elétrons podem ser focalizados por campos eletromagnéticos formando imagens. A ampliação das imagens pode ocorrer entre uma faixa de 30 e 300 mil vezes (WATT, 1997).

No microscópio eletrônico de varredura um feixe de elétrons é acelerado operando em uma faixa de tensão entre 1 a 50 Kv, a maioria dos instrumentos utiliza um filamento de tungstênio (W) aquecido como fonte de elétrons. O comprimento de onda de um elétron é função de sua energia, e essa energia é comunicada partícula a partícula através de um campo elétrico acelerador. Estes elétrons acelerados irão “varrer” a superfície da amostra, desta interação (feixe de elétrons e amostra) serão produzidos fótons e elétrons que são coletados e transformados em sinal de vídeo. Assim, resolução da imagem da superfície da amostra é consequência da amplificação do sinal da interação amostra e feixe. Das interações entre feixe e superfície da amostra são geradas radiações capazes de fornecer rapidamente informações importantes como morfologia e identificação de seus elementos químicos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

Para a realização da análise de Microscopia eletrônica de varredura, faz-se necessário o recobrimento da amostra por disposição de íons metálicos de ouro (Au) ou liga ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt) entre outros. As amostras são colocadas em uma câmara com pressão de 01 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de argônio, um gás inerte. Com este procedimento, mais elétrons são emitidos resultando em melhores imagens. Outro motivo para o recobrimento é a necessidade do descarregamento do excesso de elétrons (GOLDSTEIN, 1992). O carbono também pode ser aplicado para recobrir superfícies sólidas, mesmo não sendo um bom emissor de elétrons é indicado para superfícies com diferença de altura ou quando se deseja identificar elementos próximos do ouro. A câmara metalizadora acoplada a um sistema de aquecimento de fibras de carbono é utilizada onde fibras de carbono são aquecidas a 2000° em vácuo e evaporadas sobre a amostra.

A figura 09 apresenta o procedimento de recobrimento das amostras. Primeiramente retira-se um pedaço do material a ser estudado e fixa-o sob a placa redonda que será inserida na câmara do equipamento. A placa com as amostras é introduzida na metalizadora para que o alvo metálico seja bombardeado sobre a superfície da amostra (podendo ser bombardeado por ouro, platina ou carbono), possibilitando a condução da corrente elétrica. É somente após este procedimento que as amostras são inseridas no Microscópio eletrônico de varredura.



Figura 9 - Procedimento de preparo de amostras com recobrimento em ouro.
Fonte: A AUTORA (2018)

Após o recobrimento da superfície do material, as amostras são inseridas no compartimento onde o microscópio eletrônico de varredura irá gerar as imagens e informações da superfície da amostra. No microscópio eletrônico, feixes de elétrons acelerados são bombardeados sobre a amostra, para serem detectadas os raios eletromagnéticos resultantes devem retornar a superfície da amostra. O equipamento que captará os sinais de elétrons produzidos na superfície da amostra e os transformará em imagens é chamado de detector. Cada elemento químico que compõe a amostra possui sua própria energia que quando interagem com os raios do feixe eletrônico, retornam a superfície da amostra. Ao retornar para superfície, a energia retroespalhada dos elétrons e a energia secundária dos elétrons são captadas, a primeiro possuindo mais energia que a segundo (KESTENBACH, 1994).

A figura 10 apresenta a metalizadora Qorun Q150R utilizado no preparo das amostras para análise de Microscopia eletrônica de varredura realizada pelo Microscópio Zeizz, acoplado ao detector Oxford está o sistema Energy Dispersive System -EDS utilizado para as análises de EDS e mapeamento. Para melhor visualização a figura 11 apresenta separadamente o Detector OXFORD X-MAX



A – Metalizador

B- Microscópio ZEISS e detector OXFORD X-MAX

Figura 10 - A- Metalizadora Quorum Q150R ES, B-Microscópio ZEISS com detector Oxford.
 Fonte: A AUTORA (2018)

O detector de elétrons irá operar na faixa de maior ou menor energia para resolução espacial dependendo diretamente da energia com que as partículas atingirem o detector. Elétrons retroespalhados possuem mais energia que os elétrons secundários, desta forma, o detector irá opera em faixa de maior energia para elétrons retroespalhados e menor energia para os elétrons secundários.



Figura 11 - Detector OXFORD X-MAX.
 Fonte: A AUTORA (2018)

Acoplado ao MEV encontra-se o sistema de *Energy Dispersive System*–EDS (ver figura 10B) que realiza micro análise química possibilitando determinação de análises quantitativas e semi quantitativas dos elementos químicos distribuídos na superfície da amostras, gerando assim o mapeamento de uma área predeterminado cada elemento tem uma assinatura de absorção e outra de emissão (DUARTE *et al.*, 2003).

3.3.8 Lixiviação de metais potencialmente perigosos

A definição de metais pesados encontra controvérsias no mundo acadêmico. Livros didáticos como os de Carvalho (1994) e Feltre (2004) classificam como metais pesados os elementos químicos com massa específica superior a 5g/cm³. Santos *et al* no livro Química e sociedade (2005) relacionam as propriedades químicas dos metais e com sua toxicidade.

Pesquisadores ao redor do mundo têm substituído a expressão metais pesados por metais potencialmente tóxicos, uma vez que basear a toxicidade de um elemento por sua densidade atômica ou massa específica vem sendo considerado equivocado. Kiehl (2004) afirma que metais leves e pesados podem gerar toxicidade. A pesquisa de Appenroth (2010) sugere uma nova definição para o termo, criando subgrupos que melhor definam o termo. Na China, Shi *et al.* (2008) e Jian-Min (2007) realizaram pesquisas importantes sobre contaminação de solos e poeiras em áreas urbanas e áreas abandonadas por mineradoras e tratam os componentes estudados como metais potencialmente tóxicos. Desta forma utilizou-se o termo metais potencialmente perigosos para tratar de elementos químicos que possam causar prejuízos à saúde humana e meio ambiente quando presentes acima dos limites recomendados pela legislação.

É sabido que a exposição direta de produtos potencialmente perigosos pode levar a lixiviação de seus compostos, contaminando assim o solo e cursos d'água. Torna-se necessário a avaliação da estabilidade química e física dos produtos que tenham em sua composição tais materiais (POON, 1999). Para realização da análise de lixiviação uma das vinte composições será escolhida a partir dos resultados de resistência a flexão. A análise de lixiviação tem como objetivo de avaliar a estabilidade química do produto. Para extração do líquido lixiviado utilizou-se as orientações contidas na NBR 10005 (ABNT, 2004). A extração do líquido lixiviado foi extraído no laboratório levado ao laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR e levado ao TECLAB – Tecnologia em Análises Laboratoriais para análise do líquido lixiviado comparando com os limites de lixiviação estabelecidos pela NBR 1004 (ABNT, 2004) e solubilização NBR 1006 (ABNT, 2004).

3.3.9 Análise dos resultados e exclusão de outliers

As inferências estatísticas são frequentemente baseadas em testes de médias nas quais o desvio padrão é utilizado como medida de flutuação normal dos processos realizados. Por

isso, a verificação de valores discrepantes em um conjunto de dados poderá exercer influência nas médias e assim invalidar os resultados apresentados (BARNETT E LEWIS, 1994).

Contido na estatística descritiva o conceito de média é influenciado pelo aparecimento dos outliers (sejam eles muito maiores ou muito menores que a maioria das observações). Os *outliers* são dados que se diferenciam drasticamente de todos os outros, são pontos fora da curva. Em outras palavras, um outlier é um valor que foge da normalidade e que pode (e provavelmente irá) causar anomalias nos resultados obtidos por meio de algoritmos e sistemas de análise (JUNIOR E DIAS, 2013)

Ainda, no estudo da tecnologia cerâmica Fonseca *et al.* (2015), alertam que: “quando ocorrem (outliers) e possuem uma causa identificável, devem ser retirados do conjunto de dados, de forma a ser obtida uma análise estatística consistente com os dados restantes”.

Para cada massa cerâmica foram fabricados 40 corpos de provas, queimados (sinterizados) em oito diferentes temperaturas. Em todas as observações realizadas utilizou-se, após a retirada os outliers, o cálculo da média aritmética dos valores para representar o conjunto de corpos cerâmicos da massa cerâmica específica. Os resultados das médias estão apresentados diretamente no capítulo 4- Resultados e Discussões.

3.4 RESULTADOS ANÁLISES SOLO: FÍSICAS E GRANULOMÉTRICA

3.4.1 Granulometria – Sedimentação

O solo utilizado foi retirado dos arredores da mineradora abandonada na cidade de Adrianópolis PR e armazenado em baldes de 20 kg. Para o preparo da amostra seguiu-se as orientações contidas na NBR 6457/1996. O solo foi destorroado manualmente, devidamente homogeneizados e assim, retirou-se através do quarteamento manual dois quilos do solo para as devidas análises de caracterização.

Para melhor compreensão da granulometria, realizou-se a análise de sedimentação e seguiu-se as orientações normativas contida na NBR 7178- Solo - Análise granulométrica.

Para o ensaio de sedimentação foram utilizadas 70 gramas de solo parcialmente úmido misturados ao defloculante hexametáfosfato de sódio em um béquer por um o período de 12 horas e em seguida a mistura foi vertida no copo de dispersão adicionando ao copo água destilada, ficando a mistura sob ação do dispersor por quinze minutos. O produto desta mistura foi adicionado a uma proveta de 1000 cm³ e agitada manualmente por um minuto (procedimento foi repetido por 3x).

Ao final do procedimento anotou-se o horário do início das medições, colocou-se o densímetro dentro da proveta e realizou-se a primeira medição meio minuto após anotação do início da análise bem como a temperatura, a proveta foi colocada em tanque com água para manutenção da temperatura as três primeiras leituras foram feitas em triplicada. Realizou-se as medições por 24 horas e ao final realizou-se a lavagem do material da sedimentação na peneira de 0,075 mm, removendo todo material da proveta com auxílio de água, o material retido foi colocado em estufa a 105 graus Celsius e o peneiramento do material seco foi realizado no dia seguinte.

Há diferentes interpretações para o termo argila e argilominerais para os diferentes setores científicos que utilizam o material. Quimicamente os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, certo teor de alcalinos e alcalinos terrosos, partículas de quartzo, mica, pirita, calcita e ainda podem conter minerais não cristalizados ou amorfos (SOUSA, 1989).

A figura 12 apresenta gráfico gerado pela análise da distribuição granulométrica do solo de acordo com os resultados obtidos e tomando como referência NBR 6502/1995, composto de 57% de argila, 24% silte e 18% areia divididas em fina (9%) média 6% e grossa

3%. O solo pode ser classificado como argila siltosa de alta compressibilidade, uma vez que 57% do total das partículas são menores que 0,002 mm.

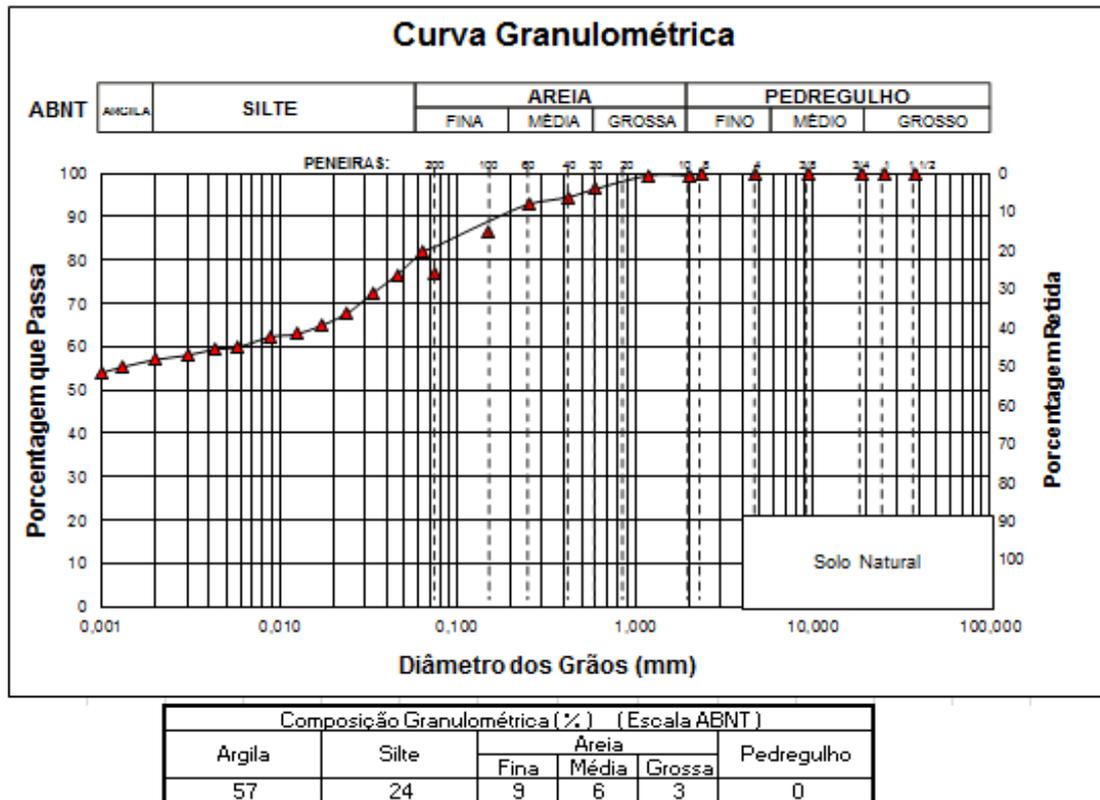


Figura 12 - Granulometria da Matéria prima (mm) – Solo

Além de granulometria análises de umidade, densidade e plasticidade foram realizadas uma vez que, podem ser encontradas na forma de folhelho (argilas laminadas) ou ainda como argilito (completamente adensado e duro) as argilas quimicamente são compostas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. (SOUSA, 1989).

- Umidade pelo método Estufa

"O teor de umidade é definido como sendo a relação entre o peso da água existente no solo e o peso seco das partículas sólidas do solo, expressa em porcentagem" CAPUTO (1977). Para verificação da umidade do solo retirou-se três cápsulas devidamente pesadas em seguida as cápsulas foram colocadas em estufa a 100 graus Celsius por 24 horas, após esse período as cápsulas foram pesadas novamente para obtenção do índice de umidade do solo. A média de umidade do solo apresentou resultado de 2,9%, e o fator de correção (fc) igual a 0,9717 %. O fator de correção ao ser multiplicado pelo peso da amostra úmida fornece o peso da amostra se estivesse seca.

- DENSIDADE SOLO DE ADRIANÓPOLIS

A densidade dos grãos depende principalmente dos seus constituintes mineralógicos. Para os solos mais comuns, a densidade dos grãos varia de 2,65 a 2,90 (ALMEIDA, 2005). Conclui-se após a aplicação da metodologia descrita na norma técnica do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - DNER – ME 093/64 que a densidade real do solo estudado é igual a 2,69.

- PLASTICIDADE SOLO DE ADRIANOPÓLIS

A interação química das argilas com outras substâncias ocorre com facilidade, uma vez que as argilas possuem elevada área superficial e ligações químicas não saturadas, desta forma o comportamento plástico quando em contato com água podem ser um risco ou uma qualidade desejada dependendo da sua aplicação. A exemplo, a caulinita bem cristalizada pode apresentar superfície de $15 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ de material enquanto de speiolita possui até $240 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ de superfície e a montmorilonita até $800 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, quanto maior a área superficial maior a capacidade de realizações de interações químicas (KAMPF,2009). MORAES (2006) indica que a plasticidade do grupo de argilominerais caulinita pode variar de 8,9 a 56,3% enquanto o grupo de illita pode variar de 17 a 38,5%. Santos (2009) relaciona o aumento da a plasticidade com seis principais propriedades, sendo elas: 1- a composição mineralógica (especialmente aos argilominerais),2- percentual de partículas finas, 3- quanto a superfície específica (maior possibilidade da água fixar na partícula), 4- a carga elétrica dos cristais, 5- natureza dos cátions e 6- granulometria.

O quartzo presente na amostra age como redutor da plasticidade, sendo possivelmente sua presença responsável pelo limite adequado de plasticidade especialmente em cerâmicas vermelhas. Moraes (2006) atribui a granulometria influência sobre a permeabilidade e resistência mecânica dos blocos cerâmicos secos.

A tabela 04 apresenta os resultados obtidos após análises, concluindo que este solo pode ser classificado como altamente plástico, uma vez que o índice de plasticidade é de 29% ($LP > 15\%$). A literatura indica que a plasticidade ideal para cerâmica vermelha varia de 17,2 a 32% tornando este solo adequado para uso em compósitos cerâmicos (CAMPOS; KIYHARA E FERREIRA, 2008).

Tabela 4 - Plasticidade do solo estudado

PARÂMENTRO	Solo
Limite de Plasticidade -LP (%)	22
Limite de liquidez –LL (%)	51
Índice de Plasticidade (%)	29

3.4.2 FRX - Fluorescência de raios X –Solo

A Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) realiza análise quantitativa e qualitativa da presença de elementos químicos.

A análise do solo apresentado na tabela 05 aponta os principais componentes químicos da amostra. Os óxidos de silício, alumínio, ferro, potássio, titânio e magnésio são os principais constituintes deste solo, outros óxidos em menores quantidades também fazem parte de sua composição sendo eles óxido de cálcio, sódio, pentóxido de fósforo e trióxido de enxofre, em menores quantidades ainda a presença de óxido de bário e rubídio.

É notado a predominância de silício/sílica (SiO_2) com 55,6% a sílica possui ponto de fusão a 1713° , sua estrutura em tetraedro e densidade de 2.2g/cm^3 sua presença na composição atuará como “esqueleto” do corpo de prova, conferindo estabilidade estrutural quando ligado aos elementos fundentes. O segundo mineral mais presente é a alumina (Al_2O_3) 23,1% que possui ponto de fusão igual a 2.072° , estruturada de forma octaedral, possui densidade igual a $3,94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O óxido férrico ou hematita (Fe_2O_3) também bem presente, representando 10,1% na composição mineralógica, sua estruturada cristalina se dá de forma romboédrica, tendo seu ponto de fusão a 1556° e densidade igual a 5.242 g/cm^3 que são os componentes predominantes neste material, hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro presentes nas massas e surge nas temperaturas acima de 800°C (VIEIRA, 2013). No entanto, quantidades significativas de óxido de potássio (1,75%) e dióxido de titânio (1,3%) com ponto de fusão em 1870° e densidade g/cm^3 de 4.23, conferindo a argila características interessantes para produção de material cerâmico além de outros componentes.

Tabela 5 - Espectrometria de Fluorescência de raios-X da Argila

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	MgO (%)	MnO (%)	CaO (%)
Solo Natural (Argila)	55,6	23,1	10,1	1,7	1,3	0,5	0,2	0,1
	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	BaO (%)	Rb_2O (%)	P.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	7,02	

Fonte: A autora (2018)

Os fundentes como MgO , CaO , K_2O darão a argila melhorias durante a fase de vitrificação e auxiliam no suporte de altas temperaturas sem que as propriedades físico químicas sejam perdidas (tendência de refratariedade diminuir). A presença predominante de óxido de silício anuncia a formação de sílica livre e silicatos, onde minerais não argilosos e quartzo podem aparecer. A forte presença do alumínio irá dar características da plasticidade deste solo, em contraponto a presença do óxido de ferro irá colaborar para diminuir a plasticidade e a

retração linear. O óxido de titânio tende a modificar a cor do material, dando a coloração alaranjada além de conferir melhora a resistência ao choque térmico aumentando a resistência ao intemperismo (MONTEIRO, 2012).

A presença de metais potencialmente perigosos foi observada nesta análise. Esta observação aponta para a necessidade de análises futuras de lixiviação uma vez que tais metais se destacam por apresentarem risco a saúde humana e ao meio ambiente já que são bioacumuláveis e não são metabolizados, sintetizados nem destruídos. A principal preocupação é com a identificação da presença do chumbo (Pb), sendo ele um micro contaminante ambiental.

3.4.3 DRX - Composição Mineralógica do Solo Argiloso

O solo argiloso é o único material natural usado neste projeto como matéria prima. A composição mineralógica é composta por quatro aluminossilicatos⁵: mica⁶ - sua estrutura formada em camadas e tendo a fórmula $3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$; Caulinita (Kaolinite) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Muscovita $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Microcline (microclina) $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$; e Quartzo SiO_2 - o mineral mais comum da crosta terrestre (HARRIS & WHITE, 2008). Esse teor de hidro aluminossilicatos e a sua estrutura laminada explica a alta plasticidade da argila e é, portanto, usado neste estudo para maximizar a compactação das amostras, conferindo-lhes resistência em todas as fases da tecnologia de fabricação de cerâmica.

A figura 13 apresenta o Difratoograma do solo utilizado, onde pode-se observar picos predominantemente quartzo, mica, caulinita, muscovita e microclina.

⁵ Esta classe contém cerca de 95% dos minerais petrográficos. São minerais cuja composição química inclui obrigatoriamente o silício (Si) e o oxigênio (O), em combinação com outros elementos.

⁶ Os minerais desta subclasse são hidratados e suas unidades tetraédricas dispõem-se em laminais onde cada tetraedro está ligado a outros 3 oxigênios em comum.

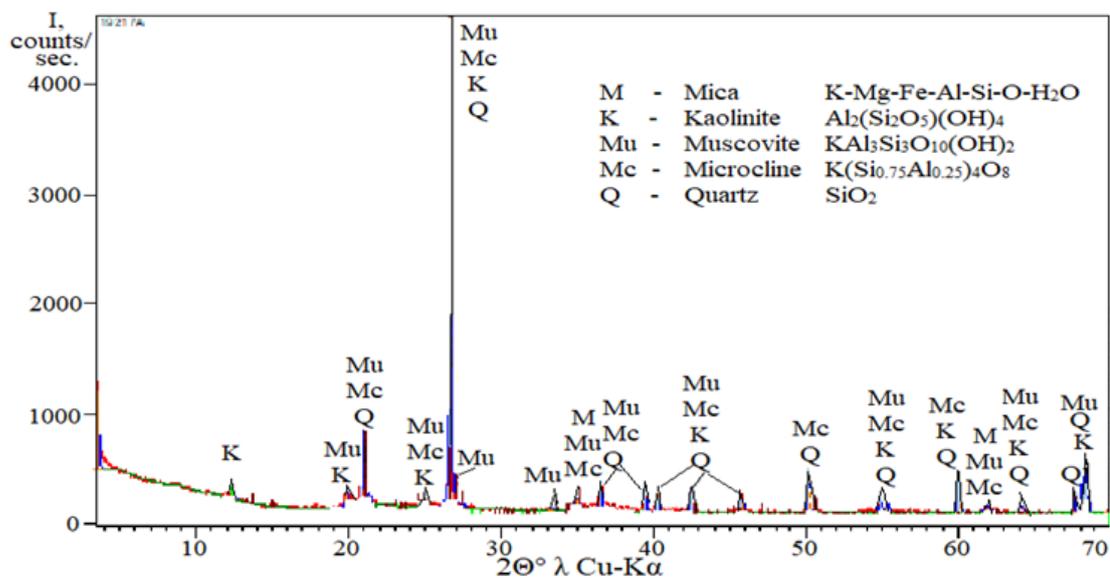


Figura 13—Difratograma do Solo pelo método XRD

Muscovita, micas e caulinita são minerais filossilicatos, a característica marcante deste grupo são as lamelas de clivagem flexíveis/plásticas, baixa dureza, clivagem basal perfeita a proeminente, são formados por folhas bidimensionais de octaedros coordenados (BRIGATTI, 2006; KLEIN, 2007). A caulinita é um filossilicato 1:1, estas ligação se dão pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio de lamina tetraedral que se ligam a lamina octaedrais (Óxido de sílica tetraedral se ligando a óxido de alumínio (octaedral)) formando assim os silicatos do tipo 1:1 que por possuírem um átomo de hidrogênio no meio dos dois planos criam ligações extremamente forte impedindo que elas se afastem e evitando expansão dos grãos. A presença da Caulinita (1:1) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, conferirá a argila plasticidade que resultará em melhores resistências mecânicas sem que seja necessário altas temperaturas. A microclina faz parte do grupo dos tectossilicatos que tem como principal característica estrutura atômica fortemente unida e estável (WINCHELL, 1929; NAVARRO 2016).

Já as micas possuem estruturas do tipo 2:1 formadas por dois planos de átomos de oxigênio que poderá causar repulsão permitindo a sua expansão. A cada nova expansão criam-se duas novas superfícies por isso a área superficial se torna grande, mas esta não é regra para todos os minerais deste grupo, pois o tipo de ligação irá interferir no aumento de sua área superficial que como consequência irá ter influência sobre outras propriedades. Os minerais 2:1 podem ser distinguidos por sua quantidade de cargas elétricas e por sua capacidade de expansão, estando relacionadas uma vez que quanto mais alta a carga elétrica maior a fixação de Potássio (K) influenciando na expansão do mineral. Microclina e Muscovita são ricos em K, possuem estrutura estáveis que não se rompem com facilidade por meios artificiais (KLEIN, 2009;

BORGES *et al.* 2016; SILVA *et al.*, 2018). A caulinita é um importante componente de uma massa cerâmica, pois atua na conformação favorecendo a trabalhabilidade do material.

3.4.4 MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 14 apresenta imagens dos grãos que compõe o solo com ampliação de 100 vezes. O solo foi submetido a Microscopia eletrônica de varredura onde foi possível visualizar que os grãos que compõe a amostra são de diferentes formatos e tamanho, presentes em tamanhos menores a 10 μ m até grãos maiores que 60 μ m e não estão ligados quimicamente.

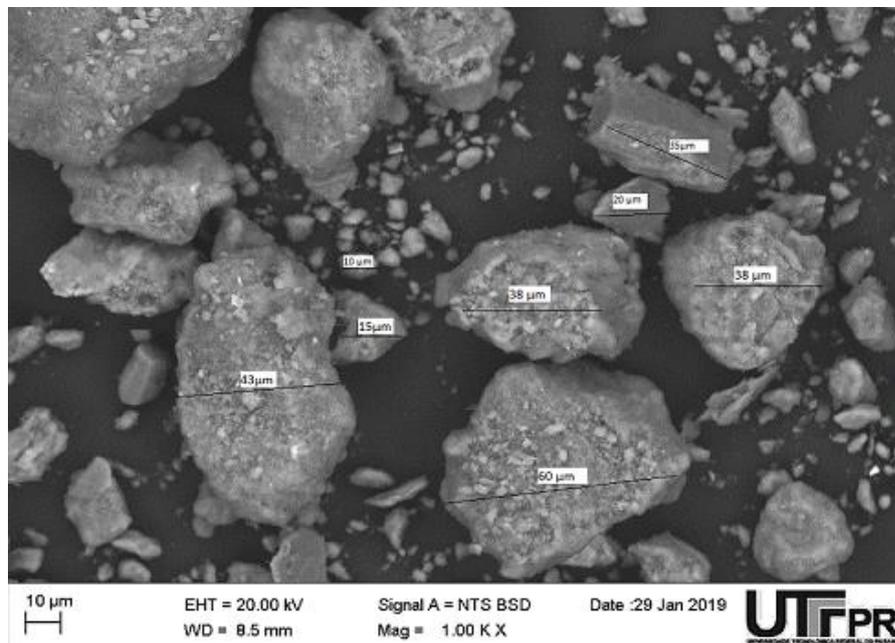


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de solo

Para melhor compreensão da distribuição dos componentes químicos realizou-se o mapeamento através da técnica de espectroscopia de dispersão em energia (EDS - do inglês: *Energy Dispersion Spectroscopy*, ou EDS ou XEDS), que nada mais é que a micro análise química da superfície de pontos de uma determina área.

A imagem 15 apresenta os pontos de análise de EDS para melhor compreensão da composição química da superfície das partículas do solo, onde foram determinados seis pontos específicos.

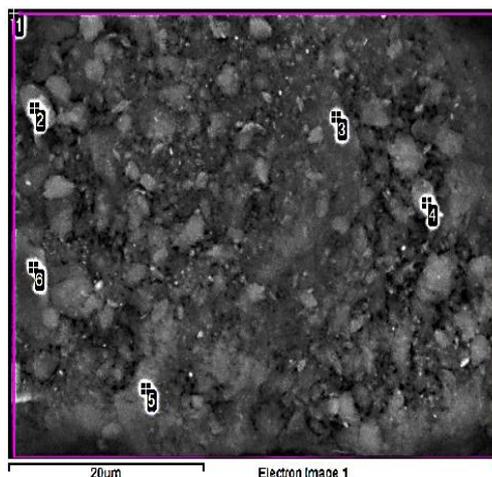


Figura 15 - EDS do Solo argiloso

A tabela 06 apresenta os resultados das análises químicas da área e dos pontos selecionados. Para cada ponto determinado, observou-se diferentes distribuições dos componentes químicos, a presença predominante de sílica, alumínio, ferro, cálcio e titânio foram identificados em todos os pontos.

Tabela 6 - Micro análise química do Solo - MEV/EDS

	Si	Al	Fe	Ca	K	Na	Ti	Mg
1- Área total	70.08	16.75	10.39		1.91		0.56	0.31
2	58.12	24.91	13.49		2.31		0.73	0.44
3	76.14	14.43	7.13		1.74		0.57	
4	57.24	24.13	14.04	0.49	2.94		0.73	0.43
5	50.11	30.87	15.01		2.49		0.91	0.60
6	45.77	36.34	7.50	7.17	1.35	1.42	0.45	
Max.	76.14	36.34	15.01	7.17	2.94	1.42	0.91	0.60
Min.	45.77	14.43	7.13	0.49	1.35	1.42	0.45	0.31

O mapeamento permite a visualização desta distribuição, identificando cada componente químico de uma cor distinta. A figura 16 apresenta a distribuição dos componentes químicos presentes na área superficial estudada, distribuído em quadros de diferentes cores. O quadro 1 da cor verde, 0 2 de cor amarelada representa o silício (ou sílica) representa a distribuição do alumínio presente, no quadro 3 de cor cinza claro temos a distribuição do potássio, o titânio pode ser notado no quadro 4 de cor cinza escuro e o ferro no quadro 5 onde as partículas são representadas na rosa/lilás.

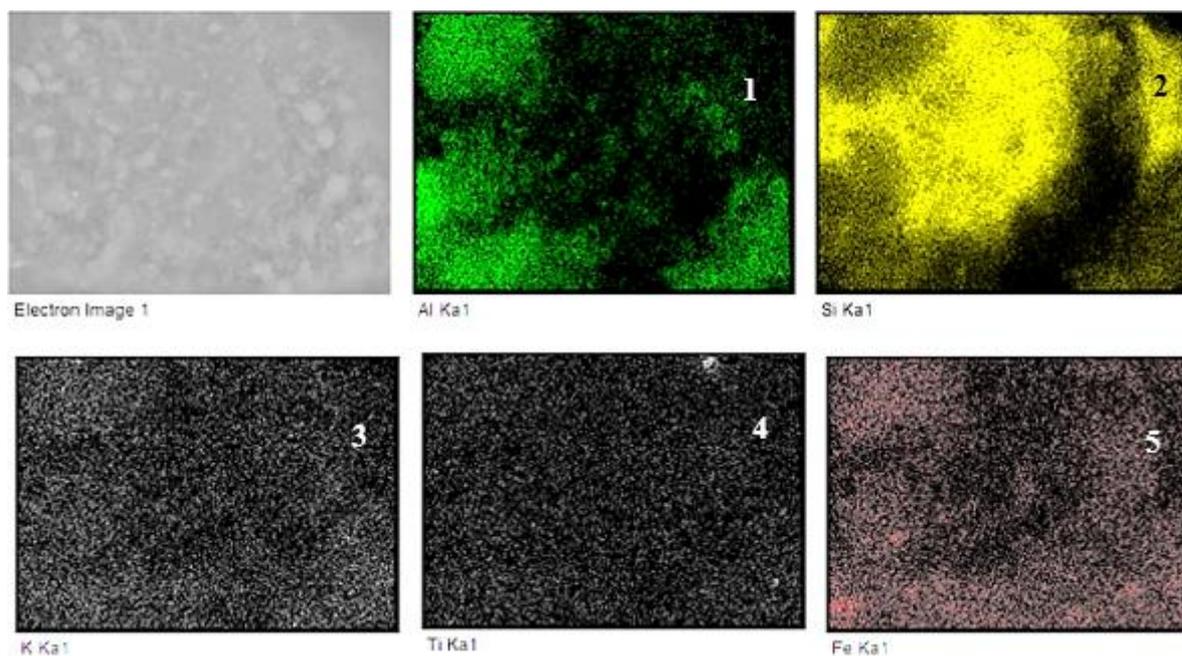


Figura 16 - Mapeamento dos componentes químicos presentes na amostra do Solo

3.5 ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS E MINERALÓGICA DOS RESÍDUOS DA FLOTAÇÃO DE GALENA E CERUSITA

3.5.1 Análise granulométrica

Para análise da granulometria do resíduo de flotação peneirou-se 1 kg do resíduo usando peneiramento a seco até peneira com abertura de 200 mesh, partículas maiores que 75 μ m ficaram retidas e as menores que 75 μ m formaram o resíduo de fundo. A tabela 07 apresenta os dados do peneiramento, onde a massa de fundo totalizou 24,12g ou 244% da massa total. Essa massa de fundo foi misturada ao defloculante hexametáfosfato de sódio em um béquer por um período de 12 horas e em seguida a mistura foi levada ao laboratório de ensaios. Para análise a laser utilizou-se o índice de refração igual a 1,51 utilizando como base as tabelas cedidas pelo fabricante do equipamento considerando o principal componente do resíduo de flotação que é o óxido de sílica e o óxido de bário, a curva desta análise pode ser conferida no apêndice A-1. A análise a laser foi feita em duplicata, não apresentando diferença nas medidas apresentadas ao usar o mesmo índice de refração. No entanto ao se alterar o índice de refração também altera-se as medidas das partículas da amostra.

A tabela 07 apresenta a distribuição do peneiramento a seco, onde apenas 2,44% do material peneirado possui partículas menores de 75 micros. Realizou-se a análise

granulométrica com auxílio do equipamento Microtrac modelo S3500 a fim de se obter informações precisas quanto ao tamanho das partículas desta massa de fundo.

Tabela 7 - Distribuição granulométrica Peneiramento a seco resíduo de flotação

Peneira	Peneira mm	Massa retida (g)	% Retida	% Acumulada	% Do Passante
40	0,42	46,55	4,7%	4,7%	95,3%
50	0,297	242,34	24,2%	28,9%	71,1%
100	0,149	512,66	51,3%	80,2%	19,8%
200	0,075	164,25	16,4%	96,6%	3,4%
Fundo		24,12	3,4%	99,0%	2,49%

A figura 17 apresenta o gráfico do peneiramento a laser, ao lado do gráfico a distribuição das partículas finas menores que 0,75 mm ou 75 microns.

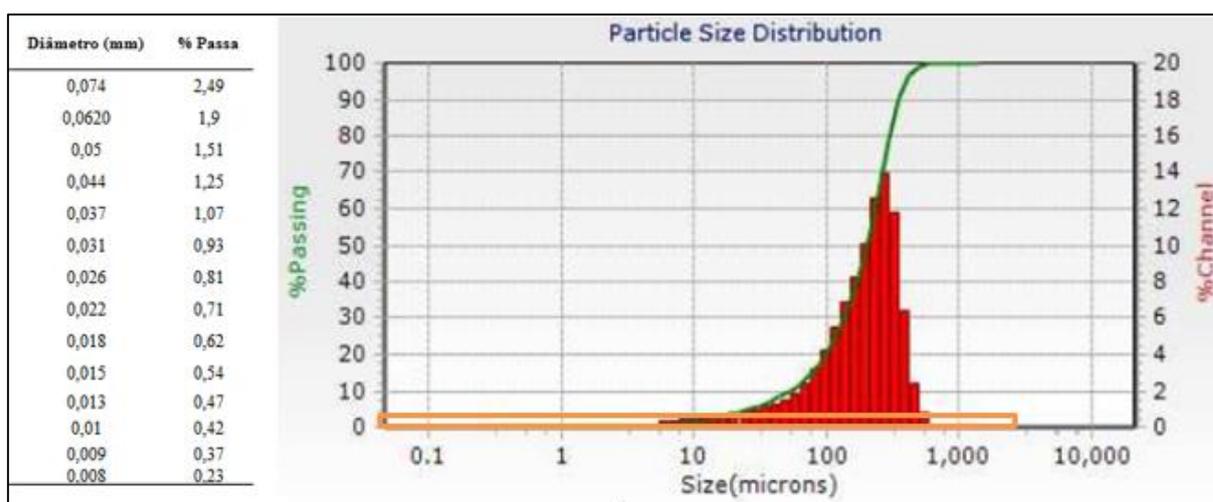


Figura 17- Análise granulométrica a Laser - Foco nas partículas < 75 microns

Conclui-se pela granulometria que trata-se de um material composto principalmente por grãos parecidos (granulometricamente) solo granular composto por com areia fina representando 66,7% do material retido, areia média em 28,9% e silte entre 2,44% (material de fundo no peneiramento a seco) e 2,49% pela análise a laser apontando a menor dimensão em 0,008 mm.

3.5.2 FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Flotação

Ao serem submetidos à análise de espectrometria de fluorescência de raios X observou-se a presença de sílica, bário, óxido sulfúrico e hematita de forma equilibrada, porém cada componente químico possui suas características distintas desde sua densidade até sua formação cristalina. A presença de metais pesados como chumbo, zinco traços de estrôncio (apresentam ponto de fusão, densidade e formas de estrutura dos materiais) também são identificados.

Tabela 8 - Espectrometria de Fluorescência de raios-x dos resíduos de Flotação

Amostra Flotação	SiO ₂ (%)	BaO (%)	SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)
		20,6	18,5	14,8	13,6	7,8	4,9	4,3
Amostra Flotação	ZnO (%)	PbO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	SrO (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	
	1,0	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	11,40	

Fonte: A autora (2018)

Os óxidos mais presentes no resíduo são: óxido de sílica, bário ferro, cálcio, magnésio, alumínio e potássio, estando presentes em menores teores os óxidos de zinco, chumbo, titânio, manganês, estrôncio e pentóxido de fósforo. Entre eles, o óxido de bário tem recebido atenção científica quanto à sua influência quando incorporado a massa cerâmica. Silva et al (2005) realizaram estudo da influência do sulfato de bário identificado em resíduos da extração de petróleo e incorporado em massas cerâmicas na quantidade de 0,5,10,15 e 20%, indicando que a aplicação do resíduo com teores acima de 10% de barita podem influenciar na resistência mecânica, apontando que quanto maior a incorporação do resíduo rico em barita na massa cerâmica menores resistências mecânicas foram observadas. Nos estudos de AKIOL e OYMAN (2017) sobre as nano partículas de bário aplicadas em diversas áreas, entre elas na cerâmica, foi verificado que o bário pode conferir benefícios especiais para cerâmicas, como melhorias nas propriedades térmicas e no aumento da taxa de cristalização.

Entre os óxidos em menores concentrações cabe atenção especial ao trióxido de enxofre. Este óxido é comumente identificado em processos industriais que queimam compostos sulfetados (a galena é um dos principais sulfetos: PbS), que se ligam ao oxigênio e reagem com água, originando o ácido sulfúrico. Possui um ponto de fusão muito baixo e é totalmente solúvel em água, sua densidade é de 1,8302 g/cm³(JOLLY;1996).

3.5.3 DRX - Composição Mineralógica dos Resíduos da Flotação

A figura 18 apresenta a decifração da curva do difratograma de raios – X do resíduo de flotação de chumbo do depósito de Adrianópolis. A presença de seis minerais cristalinos foram identificados, sendo eles: barita BaSO_4 , nantokite, CuCl (cloreto de cobre), ortoclasio (ortoclasio) KAlSi_3O_8 , hotsonite $\text{Al}_5(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, e dickite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

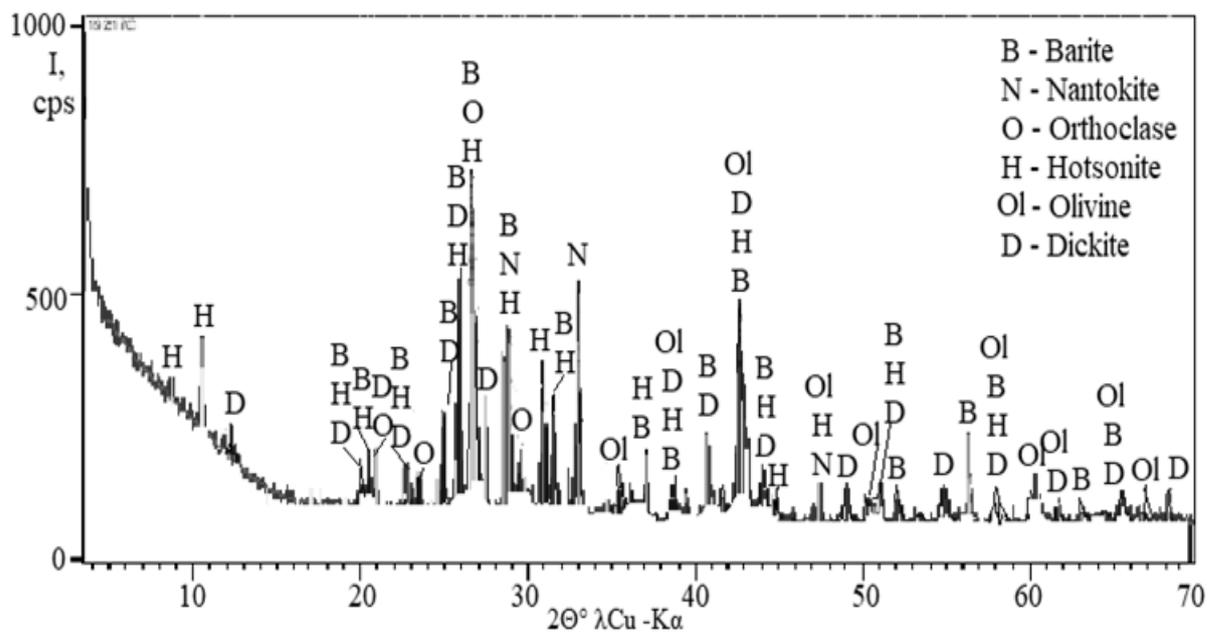


Figura 18 - Difratograma de Raios -X da lama residual de flotação de Adrianópolis, usada nesta pesquisa.

Os picos na escala de intensidade são muito baixos (1000 pulsos por segundo) e os picos cristalinos também apresentam valores relativamente baixos (perto de 700 cps) significando a prevalência de fase amorfa neste material. Este fato pode ser uma consequência tanto das condições para a formação deste depósito como do efeito da tecnologia de extração desta matéria-prima e seu processamento para aumentar a separação química do chumbo do minério.

AKIOL e OYMAN (2017) apontam em sua pesquisa que a utilização da barita pode melhorar resistências mecânicas. A presença do ortoclasio indica a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio, passando a ser classificado como feldspato. O feldspato no processamento de massas cerâmicas é usado como fundente e tem o papel de formador de fase líquido, uma vez que seu ponto de fusão é inferior aos demais componentes (MENEZES, 2006)

3.5.4 MEV - Resíduo do Processo de Flotação

Observa-se por meio da microscopia eletrônica de varredura grãos de diferentes tamanho compondo a massa do resíduo, todos sem nenhuma ligação entre si. Realizou-se o peneiramento do resíduo a fim de visualizar os diferentes grãos que compõem o resíduo.

A figura 19 apresenta duas imagens, a primeira com grãos até 75microns, a segunda com imagem dos grãos menores que 75 microns. As imagens apresentam partículas com manchas mais claras o que indica a presença de óxido de chumbo. Também percebe-se formatos irregulares das partículas oriundos do processo de granulometria por diferentes máquinas de moer e os efeitos do intemperismo bem como as alterações químicas recebidas por cada componente da ganga do minério.

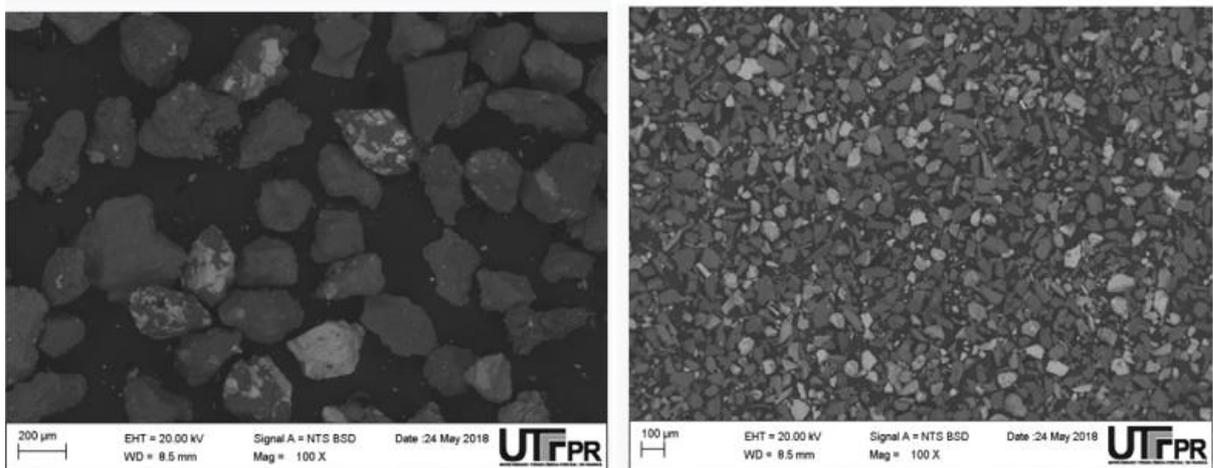


Figura 19 - Microscopia eletrônica de Varredura Resíduos de flotação de galena e cerusita

Com a utilização da análise de EDS, realizou-se a micro análise química das áreas claras indicam a presença de partículas que contem chumbo, entre os 11 pontos mapeados 8 continham chumbo em sua composição em altíssima concentração.

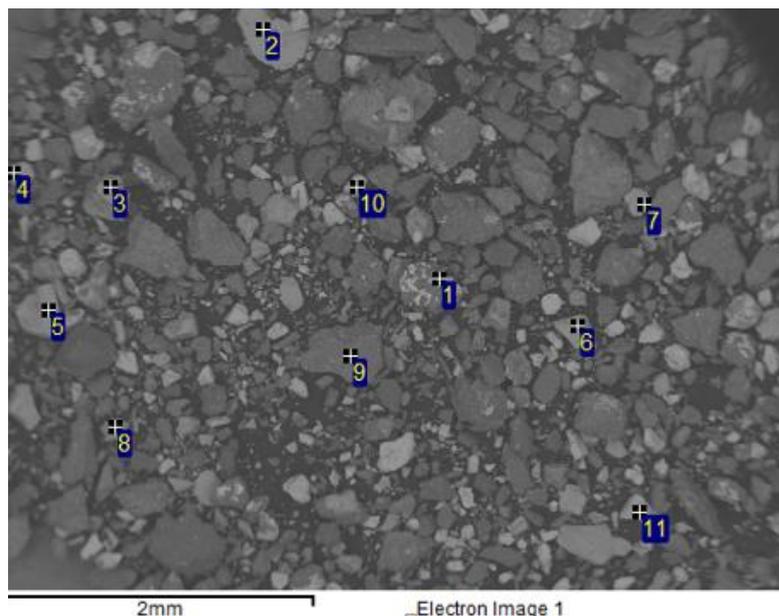


Figura 20 – Imagem da área selecionada e pontos para escolhidos para análise por EDS – Resíduo de flotação

Na área selecionada para estudo da micro análise química foram escolhidos 11 pontos. A tabela 09 apresenta o resultado desta análise. A presença do chumbo foi identificada em oito dos 11 pontos estudados, apontando para presença do chumbo em alguns pontos da amostra com até 93,03% de concentração de chumbo e em outros pontos 1,84%, depois do chumbo o mineral com grande percentual foi o ferro seguido de enxofre. Outros minerais como silício, alumínio, cálcio, ferro e manganês e bário também podem ser verificado. O titânio foi identificado em apenas um dos pontos estudados estando associado ao manganês, e desassociado ao chumbo e ao enxofre ambos em baixa concentração.

Tabela 9 - EDS da área estudada e pontos selecionados

Pontos	Pb	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Mg	Ba
1	93.0	1.09	1.75			0.50			2.04	0.60	0.99	
2	2.29	0.49	1.48	39.69		3.25			44.22	6.06	2.52	
3	4.66	0.61	2.87	42.36					45.39	2.66	1.45	
4	2.35	0.36	0.56	49.80					45.93	1.00		
5	2.59	0.68	1.85	45.20		0.30			45.24	2.14	1.19	0.80
6	2.15	0.32	0.54	46.36					49.78	0.62	0.24	
7	1.84	0.30	0.66	53.89					42.21	1.10		
8	2.44	0.36	0.97	49.98					46.25			
9		15.56	33.49		14.82		0.95	0.80	19.71	0.74	13.94	
10		0.71	0.63	20.84							0.37	77.46
11		1.26	2.05	22.05		0.30			1.47		0.95	71.92
Max.	93.0	15.56	33.49	53.89	14.82	3.25	0.95	0.80	49.78	6.06	13.94	77.46
Min.	1.84	0.30	0.54	20.84	14.82	0.30	0.95	0.80	1.47	0.60	0.24	0.80

Observa-se que a presença do enxofre é inversamente proporcional a presença de chumbo na partícula. Também é possível verificar que enxofre e ferro crescem proporcionalmente e quanto mais alta a concentração de silício menor a concentração de enxofre. O enxofre foi encontrado em 9 dos 11 pontos analisados.

A figura 21 apresenta o mapeamento das partículas do resíduo de flotação demonstrando a distribuição dos componentes químicos na superfície. A apresentação dos elementos químicos é demonstrada quadro a quadro em diferentes cores.

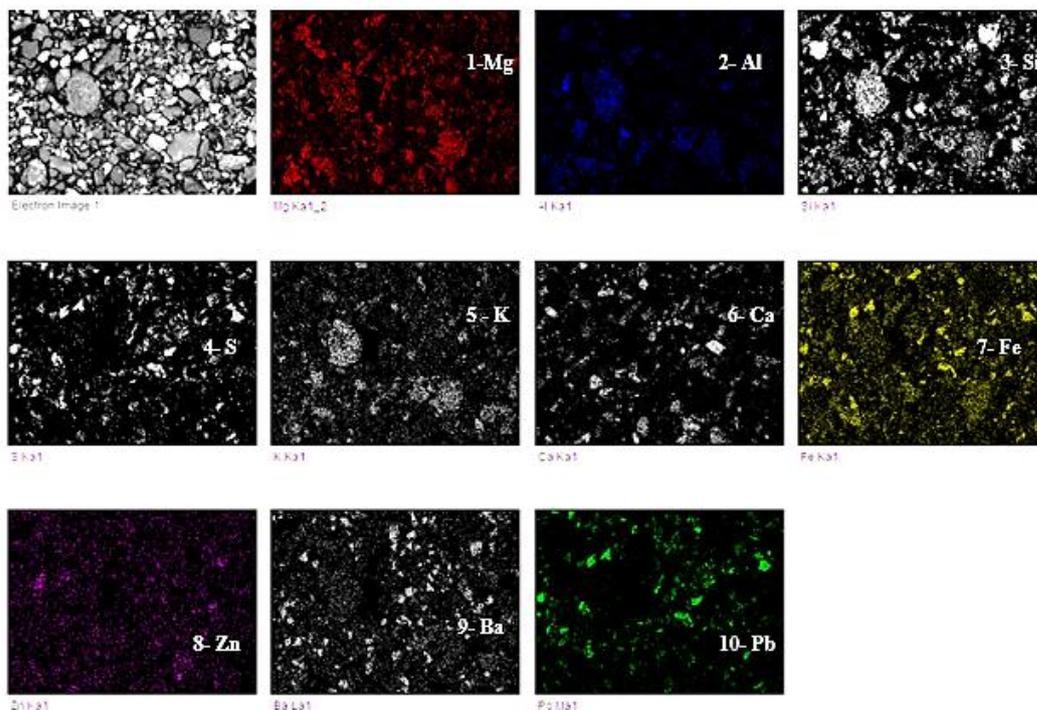


Figura 21- Mapeamento Resíduo de flotação

3.6 ANÁLISES AREIA DE FUNDIÇÃO

3.6.1 Granulometria resíduos da areia de fundição

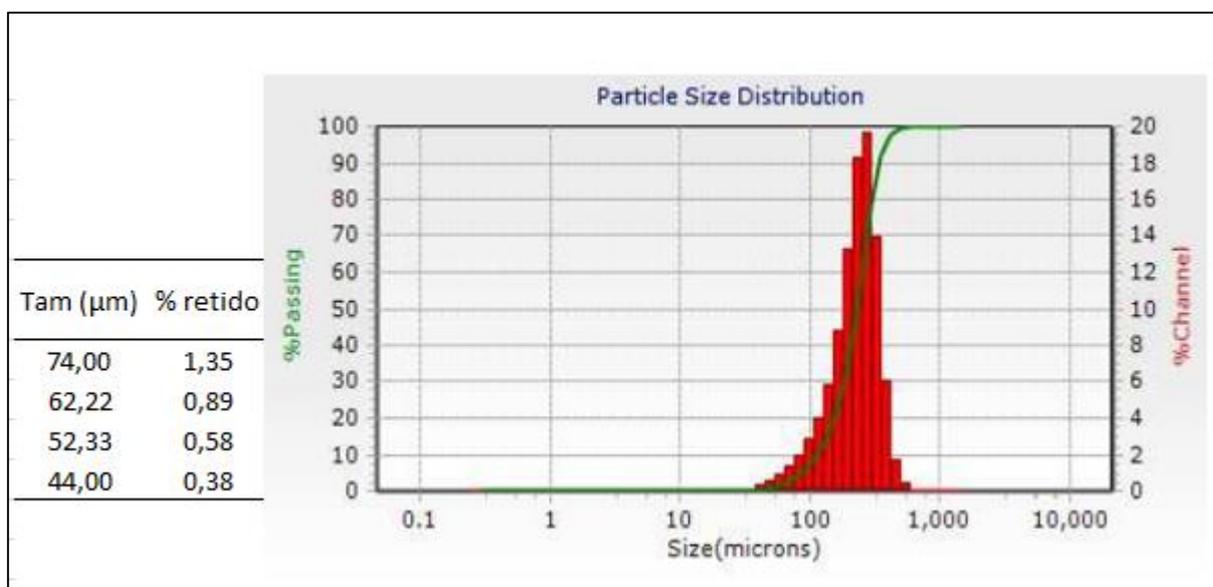
Para análise da granulometria do resíduo da areia de fundição peneirou-se 1 kg do resíduo usando peneiramento a seco até peneira com abertura de 200 mesh, partículas maiores que 75 μ m ficaram retidas e as menores que 75 μ m formaram o resíduo de fundo. Utilizou-se para a classificação a NBR 6502 (ABNT 1995) rochas e solos, uma vez que não foram realizados ensaios de plasticidade por se tratar de um material contendo 98,7% de areias.

A tabela 10 apresenta os resultados da análise de granulometria realizando o peneiramento a seco. O material de fundo foi de 3,5% da massa total peneirada.

Tabela 10 - Granulometria a seco, Areia de fundição.

Peneira	Peneira mm	Massa retida (g)	% Retida	% Acumulada	% Do Passante
40	0,42	13	1,3%	1%	98,7%
50	0,297	245	24,5%	26%	74,2%
100	0,149	543	54,3%	80%	19,9%
200	0,075	164	16,4%	97%	3,5%
Fundo		35	3,5%	100%	0%

Para análise a Laser utilizou-se o índice de refração de 1,51 conforme indicado na tabela do fabricante do equipamento utilizado para o método laser, uma vez que o óxido de sílica é o principal componente químico do resíduo. A figura 22 apresenta o gráfico gerado pela análise a laser.

**Figura 22 - Granulometria a Laser. Análise com foco nas partículas menores que 75 µm**

A granulometria a laser apresenta distribuição de partículas menores que 75 µm representando um total de 1,35% da amostra, enquanto o peneiramento a seco apresentou 3,5% de matéria de fundo.

De acordo com a NBR 6502 (ABNT 1995) rochas e solos, este material pode ser classificado contendo: aproximadamente 3,5 % de silte, areia fina 70,7% e areia média 25,8 %.

3.6.2 FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X - Areia de fundição

A tabela 10 apresenta os principais componentes químicos na areia de fundição, sendo composto por um percentual majoritário de dióxido de silício (SiO_2), também conhecido por sílica ou quartzo, representando 91,15% do percentual da composição possuindo ponto de fusão a 1713° , estrutura em tetraedro densidade de 2.2g/cm^3 . Também identificou-se a presença de 2.18 % Alumina (Al_2O_3), que possui ponto de fusão igual a 2.072° , estruturada de forma octaedral possuindo densidade igual a $3,94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a presença de Hematita (Fe_2O_3) correspondeu a 1.89% da composição, sendo a hematita estruturada de forma romboédrica, tendo seu ponto de fusão a 1556° e densidade igual a 5.242 g/cm^3 . As informações foram compiladas na tabela abaixo para melhor visualização dos resultados.

Tabela 11 - Fluorescência de raios-x da Areia de Fundição

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	Na_2O (%)	CaO (%)	SO_3 (%)	MgO (%)
Areia de Fundição	91,15	2,18	1,89	0,25	0,13	0,18	0,23

3.6.3 DRX – Da Areia de Fundição

A figura 23 apresenta o Difratoograma de raios X da composição mineralógica da areia de fundição, onde se visualiza somente picos muito fortes de quartzo SiO_2 com intensidade maior do que 3600 impulsos/sec. O alto teor de sílica amorfa é bem visível, uma vez que este é o produto da destruição das estruturas cristalinas do quartzo cristalino por choques térmicos do processo de fundição do metal líquido aquecido com temperaturas, alcançando de 1300 até 1500°C .

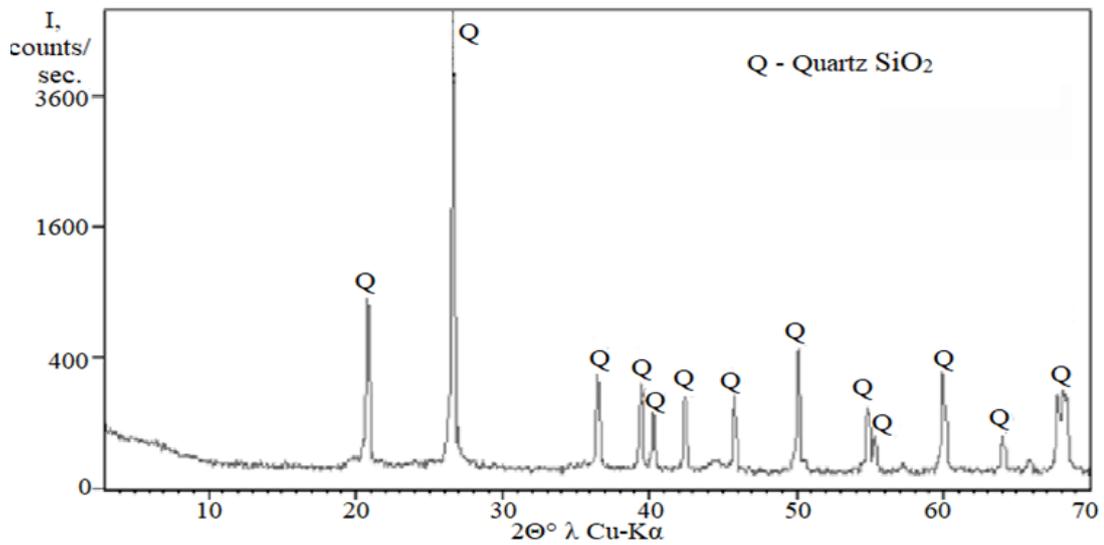


Figura 23 - Difratoograma de Raios X de areia de fundição, observou-se apenas picos de Quartzo

As características observadas nesta areia indicam que quanto mais alta temperatura de sinterização maior será a possibilidade de interação química dos componentes da mistura se comparado a temperatura inicial de sinterização das cerâmicas propostas neste trabalho, assim, a ligação com as partículas de metais tornam-se muito confiável à medida que as temperaturas aumentam, especialmente quando ligadas a metais pesados.

3.6.4 MEV – Areia de Fundição

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura é possível visualizar a estrutura da partícula ao aumentarmos centenas de vezes seu tamanho original.

A figura 24 apresenta a imagem captada através da Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 77 vezes. Podemos observar grãos de diferentes tamanhos, mas com predominância de partículas com diâmetros próximos a 200 μm . Os grãos apresentam-se arredondados e sem nenhuma ligação entre eles.

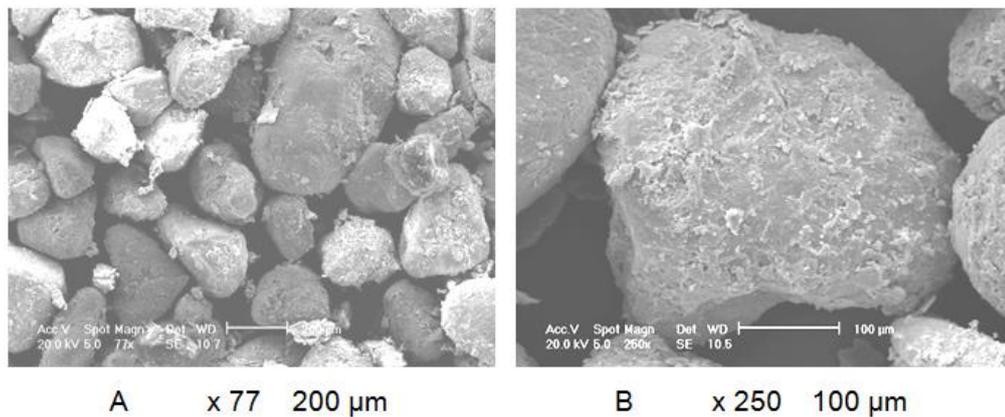


Figura 24 - Microimagem da areia de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Já com magnificação de 250 vezes, observamos que na superfície da partícula da areia oriunda de processo de fundição, existe uma camada de material semelhante a escamas que não está completamente ligado ao corpo da partícula. Este fenômeno é resultado de choques térmicos durante o processo de moldagem do metal líquido com temperaturas de até 1300° C. As camadas externas durante o choque térmico transformam-se do estado cristalino para o estado amorfo.

A figura 25 apresenta a área selecionada para análise onde o conteúdo químico na superfície da amostra poderá conhecida. Foram escolhidos 06 diferentes pontos distintos.

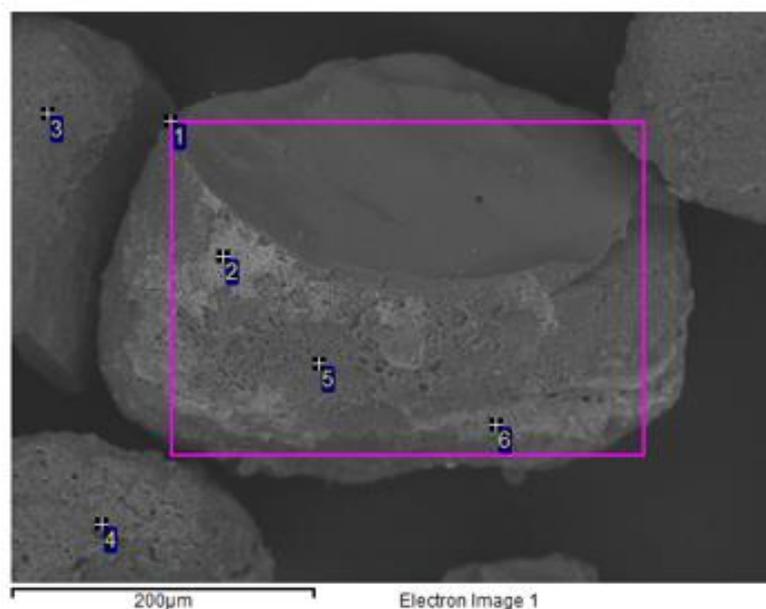


Figura 25- EDS areia de fundição

A análise de EDS está descrita na tabela 11. Os pontos selecionados, apresentaram a predominância de sílica, ferro e alumina. Potássio, titânio e manganês foram identificados em pequenas proporções quando comparados aos demais elementos.

Tabela 12 - EDS - Areia de fundição

EDS	Si	Fe	Al	Na	Mg	K	Ca	Ti	Mn
1-Área Total	59.76	26.56	8.02	1.93	1.58	0.86	0.78	0.51	
2	28.54	60.49	4.92	0.79	3.97		0.26	0.35	0.67
3	56.52	28.18	9.16	2.68	2.16		1.30		
4	3.24	90.51	2.47				1.76	2.02	
5	74.51	6.76	7.80	2.18	2.86		5.43	0.47	
6	12.48	83.68	2.59		0.69				0.56
Max.	74.51	90.51	9.16	2.68	3.97	0.86	5.43	2.02	0.67
Min.	3.24	6.76	2.47	0.79	0.69	0.86	0.26	0.35	0.56

A figura 26 apresenta a distribuição de elementos de superfície da areia de fundição, o sódio é distribuído finamente sobre a partícula sendo a presença alumínio, sílica e do magnésio explicada pela necessidade do processo de fundição precisar de areias dúcteis e resistentes a choques térmicos. Algumas industrias adicionam o silicato de alumínio em sem seu processo para melhorar o acabamento da peça fundida, diminuindo a deformação plástica do grão de quartzo, sendo assim considerado um aditivo de fluidez, justificando assim sua distribuição na superfície do grão (DE SA ROCHA,2015).

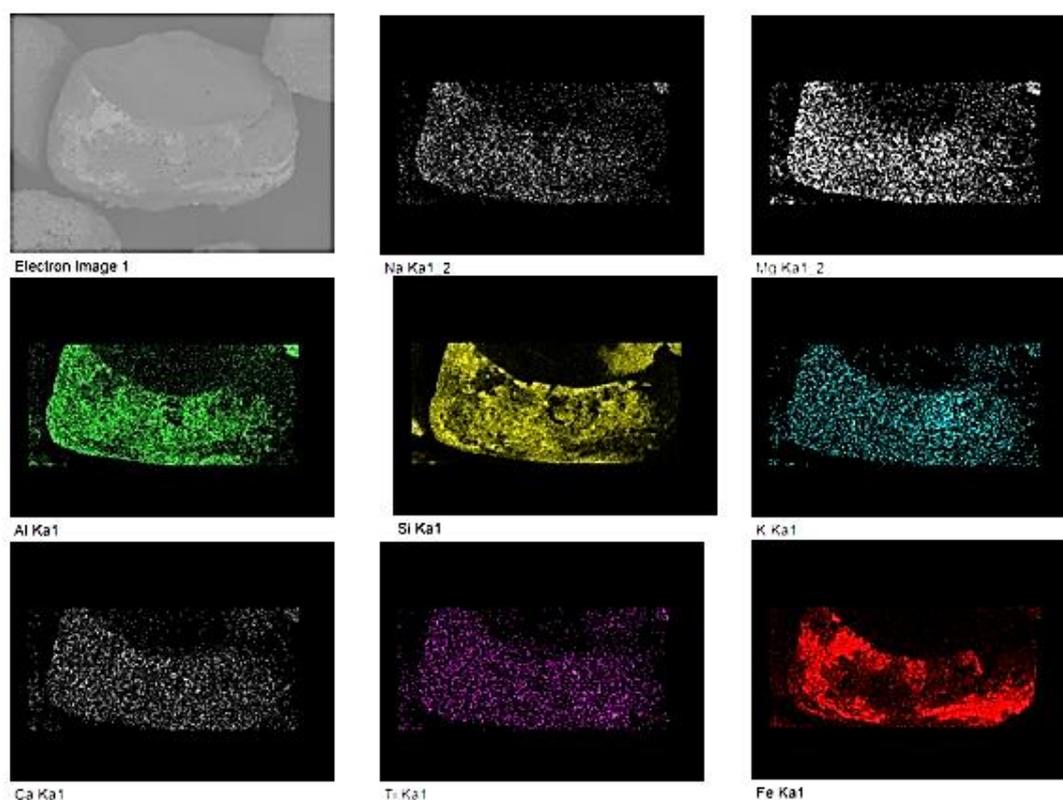


Figura 26 - Mapeamento areia de fundição

3.7 DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES A SEREM MOLDADAS

Após as análises das matérias primas, elaborou-se para esta pesquisa 20 diferentes traço. Os resíduos de flotação foram utilizados em percentuais de 0 a 7%, a areia de fundição foi introduzida na massa cerâmica com percentuais de 10 a 30% e a argila em percentuais de 90 a 70%.

Para cada traço utilizou-se 800g de massa cerâmica. A massa foi homogeneizada a seco, e em seguida adicionou-se entre 14 a 16% de água em relação a massa de 800g. Cada corpo de prova foi moldado com 20 gramas da massa úmida, em molde de aço na medida de 60x20x10mm e com auxílio de prensa manual foram moldados a 4MPa de pressão. O tempo de prensagem foi de aproximadamente 20 segundos.

A tabela 13 apresenta as 20 composições preparados nesta pesquisa, sinterizados em 08 diferentes temperaturas (de 900-1250°C), onde é possível conferir o teor de cada matéria prima em cada composição.

Tabela 13 - Composições Moldadas

Composições			
Traço	Flotação%	Areia de Fundição %	Argila Local%
1	0	10	90
2		15	85
3		20	80
4		25	75
5		30	70
6	2	10	88
7		15	83
8		20	78
9		25	73
10		30	63
11	5	10	85
12		15	80
13		20	75
14		25	70
15		30	55
16	7	10	83
17		15	78
18		20	73
19		25	68
20		30	63

O teor de areia de fundição permaneceu variando entre 10, 15, 20, 25 e 30% enquanto o teor de argila foi alterado de 90 a 63% com a adição do resíduo de flotação variando de 0 até 7%.

Devido a limitações financeiras tornou-se necessário a escolha de duas composições para investigações microscópicas. Após a moldagem, sinterização e análises mecânicas dos corpos cerâmicos as composições 01 (traço 01) e a 16 foram as escolhidas para o aprofundamento de análises microscópicas resultados por apresentarem melhores resultado de resistência mecânica.

3.8 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

A compactação dos corpos realizou-se em prensa manual, empregando-se 4 MPa em cada corpo de prova por aproximadamente 20 segundos em cada um. Os corpos de prova foram confeccionados nas medidas 60x20x10, tendo no interior do molde 20g. Após a moldagem,

colocou-se os corpos de prova em estufa a 100°C por 24 horas. Finalmente, após as 24 horas de estufa, realizou-se a sinterização nas temperaturas desejadas. O ciclo da queima da cerâmica acontece aumentando 1°C por minuto até atingir 300°C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas ininterruptas, voltando a aumentar a temperatura após esse período em 5°C por minuto até atingir as temperaturas desejadas.

A figura 27 apresenta as etapas de prensagem e os equipamentos utilizados como molde e prensa manual hidráulica, até o início da sinterização dos corpos de prova em fornos que alcançam altas temperaturas.



Figura 27–Etapas para confecção de corpos de prova cerâmicos: Moldagem até queima.

Após sinterização e resfriamento dos corpos de prova, realizou-se a tomada de medidas para obtenção do índice de retração pós queima. Análise de resistência a flexão, densidade e absorção de água foram realizadas em todos os corpos de prova. Resistência a flexão.

3.9 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS E ANÁLISES MECÂNICAS

A sinterização dos corpos de prova foi realizada nas seguintes temperaturas: 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1250°C. Após moldagem e sinterização, foram realizados os seguintes testes para determinar as características mecânicas das amostras e definição dos traços a serem aprofundados nesta pesquisa:

- Resistência a flexão simples;
- Retração linear;

- Densidade;
- Absorção de água;

3.10 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

De acordo com NBR 1527:1 (2017) - Componentes Cerâmicos – Blocos e Tijolos para Alvenaria Parte 1: Requisitos - o resultado da resistência a flexão deverá ser dado em MPa, para isso, a utilização da equação 4 descrita abaixo é o método utilizado para converter o valor obtido na prensa após a ruptura do corpo de prova, dado em Kgf. As peças cerâmicas foram submetidas a ensaios de flexão em carregamento de três pontos. Para realização do teste de resistência de ruptura à flexão das amostras, foi utilizada uma prensa automática EMIC DL 10000, ajustada a velocidade de 0,05 mm/min, localizada no laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Foi realizada análise de desvio padrão entre os resultados obtidos para cada traço. A tensão de ruptura à flexão foi então determinada de acordo com a seguinte expressão:

A resistência à flexão (RF) é expressa em Mega Pascal (MPa), calculada através da equação 5:

Resistência a Flexão

$$RF = (3PL)/2(bh^2) \quad 5$$

Onde:

RF= Força de flexão (Mpa);

P: Força de ruptura da prensa em (Kgf);

L: Distância entre os pontos do suporte (40 mm)

b: Largura do corpo de prova (mm);

h: altura do corpo de prova (mm)

A tabela 15 apresenta as resistências estabelecidas pela NBR 15270-1 (ABNT 2017) onde blocos cerâmicos são classificados como comuns, especiais B e especiais C, de acordo com sua resistência pode-se determinar a categoria cerâmica do tijolo produzido, sendo elas divididas de acordo com tabela abaixo:

Tabela 14 - Resistência mínima à flexão em relação a categoria

Categoria	Resistência (MPa)
A (comuns)	1,5 < 2,5
B (especiais)	>2,5 <4,0

Categoria	Resistência (MPa)
C (especiais)	>4,0

A figura 28 ilustra o ensaio de resistência a flexão realizada em carregamento de 3 pontos com célula de carga de 20 KN. Todos os corpos de prova fora ensaiados até sua ruptura, para obtenção dos valores que melhor representasse o conjunto de dados a média aritmética e o desvio padrão foi calculado.

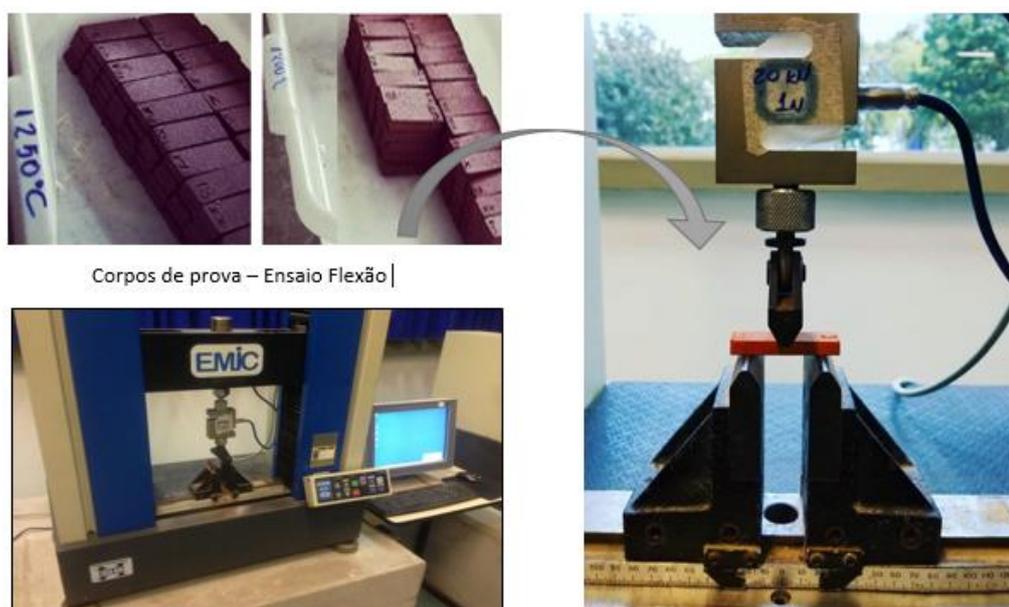


Figura 28 - Rompimento corpo de prova. Resistência à Flexão

3.11 ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os corpos de prova foram medidos e pesados após o seu resfriamento à temperatura ambiente, após as medições (quando secos) foram imersos em água a temperatura aproximada de 23 graus Celsius por 24 horas, em seguida retirados da água um a um e secos superficialmente pesados em balança de precisão de duas casas. Para o ensaio de absorção de água foram usadas as normas NBR 15270-3 (ABNT 2005) Bloco cerâmico para alvenaria. A Norma Brasileira NBR 15270-3 estabelece que o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%

Tomada as anotações referentes ao peso inicial e final o índice de absorção foi calculado usando a equação abaixo:

Equação 3 – Índice de absorção

$$a = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad 06$$

a= a absorção total, em porcentagem (%)

m1= massa do corpo de prova seco em estufa, em gramas

m2= a massa do corpo de prova saturado, em gramas.

Foi realizado o cálculo de absorção de água para todos os corpos de prova sinterizados. Totalizando 40 corpos de prova por traço, sendo cinco corpos de prova para cada temperatura de sinterização. Dos cinco corpos de prova devidamente medidos e pesados foi retirada a média dos valores, excluindo da média valores/índices de absorção muito acima ou muito abaixo dos três mais próximos.

3.12 DENSIDADE APARENTE

Foi realizada a tomada das dimensões dos corpos de prova, após a sinterização, com auxílio de um paquímetro digital de precisão de um micrometro também foi utilizado balança eletrônica com precisão de duas casas (0,001g). A relação massa/volume foi calculada para cálculo densidade aparente dos corpos de prova, para tal relação utilizou-se a equação 07, descrita abaixo:

– Densidade Aparente

$$d = m/V \quad 07$$

Em que:

m = massa do CP em gramas;

V = volume do CP em cm³ e;

d é a densidade aparente do CP.

3.13 DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA ANÁLISES EDS, FRX, MEV, DRX, MAPEAMENTO E LIXIVIAÇÃO

ALONSO *et al.* (2012) pesquisaram sobre a aplicação de areia de fundição para fabricação de tijolos aplicando até 35% de areia de fundição, concluindo que não há

inconvenientes em sua aplicação, indicando a utilização em até 30% sem que haja inconvenientes quanto as propriedades mecânicas quando comparado com areias utilizadas em processo naturais. Quijorna *et al.* (2012) na Espanha utilizaram de 20 a 40% de areia de fundição e escórias para fabricação de tijolos, concluindo que a introdução dos resíduos conferem as cerâmicas menor absorção de água do tijolo sinterizado devido à reduzida porosidade conectada, reduções significativas de CO₂ e emissões de NO_x durante a queima e melhorias na potencial lixiviabilidade de alguns poluentes.

A tabela 15 apresenta as composições dos traços escolhidos para realização de análises físico químicas. O critério para a escolha destes traços foram os resultados de resistência à flexão das composições que contém o menor percentual de areia de fundição e máximo teor de flotação (7%) definiu-se o traço 16 (resistência máxima de 10,8 MPa) para traçar comparativo com o traço 01 (resistência máxima de 9,31 MPa) que não contem resíduo de flotação em sua composição.

Tabela 15 Traços escolhidos para análises mais complexas

Composição N°	Flotação (%)	Areia de Fundição (%)	Argila Local (%)
1	0	10	90
16	7	10	83

Foram realizadas as seguintes análises adicionais nestas cerâmicas selecionadas:

- Análise química - FRX
- Análise Mineralógica - Difractometria de raios-X – DRX, para análise das novas formações cristalinas
- Análise de superfície - Microscopia eletrônica de Varredura –MEV
- Análise de pontos da superfície – espectroscopia de Fluorescência de raios- EDS, para análise química em pontos específico da amostra identificando visualmente a influência da temperatura nas mudanças químicas no material desenvolvido;
- Análise de metais potencialmente perigosos - Análises de Lixiviação

3.14 LIXIVIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

A definição de metais pesados encontra controvérsias no mundo acadêmico. Livros didáticos como os de Carvalho (1994) e Feltre (2004) podem classificam como metais pesados

os elementos químicos com massa específica superior a 5g/cm³. Santos et al no livro Química e sociedade (2005) relacionam as propriedades químicas dos metais e com sua toxicidade.

Pesquisadores ao redor do mundo têm substituído a expressão metais pesados por metais potencialmente tóxicos, uma vez que basear a toxicidade de um elemento por sua densidade atômica ou massa específica vem sendo considerado equivocada. Kiehl (2004) afirma que metais leves e pesados podem gerar toxicidade. A pesquisa de Appenroth (2010) sugere uma nova definição para o termo, criando subgrupos que melhor definam o termo. Na China, Shiet al. (2008) e Jian-Min (2007) realizaram pesquisas importantes sobre contaminação de áreas urbanas e áreas abandonadas por mineradoras e tratam os componentes estudados como metais potencialmente tóxicos.

O levantamento de metais potencialmente tóxicos vem sendo estudado também pela influência da interação de cátions presentes no solo em diversos setores como o agrícola com estudos de Oates e Caldwell (1985) que encontraram aumento na lixiviação de Mg, K, Na quando gesso e calcário foram aplicados na tentativa de aumentar os nutrientes. Na ciência dos materiais Quijorna *et al.* (2012) avaliaram o potencial de lixiviação em cerâmicas contendo resíduos da indústria de fundição. Guidolin (2016) encontrou após análise de lixiviação traços de chumbo nas composições cerâmicas após sinterização com resíduos de tratamento de bauxita e escórias siderúrgicas.

Para realização do procedimento de extração do líquido lixiviado utilizou-se a NBR 10005 (ABNT 2004) – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. Para a determinação da solução utilizada para extração 5g do material é colocada em um béquer com 96,5mL com água deionizada, dentro do béquer um agitador magnético é colocado e o frasco é coberto com vidro relógio, a mistura será agitada por 5 minutos. Após esse período o pH é medido, a depender do pH a solução que será utilizada para extração do líquido lixiviado é definida pela norma. O pH da amostra foi menor que 5, por esta razão utilizou-se a solução 01 descrita na norma.

Os corpos de prova da cerâmica 16 foram estorroados até que os grãos passassem em peneira de 9,5mm. O material foi transferido para um béquer inerte e adicionado 5,7 mL de ácido glacial, 64,3 mL de hidróxido de sódio (1,0N) completando o frasco até o volume de 1L com água destilada. O líquido desta solução com o conteúdo dos grãos dos corpos de prova são colocados no Jartest e fechados com fita PTFE para evitar vazamento. O frasco é agitado por 18 horas na temperatura de 25°. Após esse período o líquido lixiviado retirou-se o líquido lixiviado que foi levado para análise de metais potencialmente tóxicos no laboratório de Tecnologia de análises laboratoriais - TECLAB, localizado em São José dos Pinhais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas análises de retração, densidade, absorção de água, resistência a flexão em todos os corpos de prova de todos traços moldados. No entanto, a máxima do trabalho com estes resíduos é a utilização do máximo teor possível de resíduo de flotação frente aos melhores resultados obtidos, principalmente na resistência à flexão, buscando minimizar custos com transporte de matéria prima (areia de fundição) até a cidade de Adrianópolis. Assim, realizou-se observações mais detalhadas nas massas cerâmicas com diferentes teores de resíduo de flotação contendo 10% de areia de fundição, uma vez que a areia de fundição é o único material que necessita de transporte para a produção da cerâmica. Todos os resultados estão dispostos nas tabelas de cada tópico.

4.1 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os efeitos provenientes da prensagem e as fissuras da queima diminuem fortemente a resistência à flexão, mesmo se elas se encontrarem no interior dos tijolos (ABNT NBR ISO 5014:2012).

A tabela 16 apresenta os resultados obtidos da média aritmética do conjunto de cinco corpos de prova de cada cerâmica testada em cada uma das oito temperaturas. Para cálculo da média e desvio padrão excluem-se medidas chamadas de *outliers*⁷. Nas colunas referentes às composições encontram-se as informações quanto ao número da cerâmica e a porcentagem de cada material utilizado para confecção dos corpos de prova. Nas colunas referente a média da resistência mecânica a ruptura por flexão pode-se observar as temperaturas de queima/sinterização e os respectivos valores médios obtidos.

Tabela 16 - Resultados resistência a ruptura por flexão em três pontos.

(Continua)

Nº	Areia %	R.F %	Argila	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
1	10	0	90	3,81	3,9	4,71	5,4	5,56	6,00	6,60	9,31
2	15		85	2,24	2,44	2,58	3,15	3,41	3,55	4,41	6,22
3	20		80	1,79	2,10	2,62	2,76	3,08	3,49	4,35	6,08

⁷Valor aberrante ou valor atípico.

N°	Areia %	R.F %	Argila	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
4	25		75	1,54	1,70	2,15	2,37	2,42	2,7	4,21	5,54
5	30		70	1,51	1,82	1,92	2,16	2,21	2,65	3,84	4,48
6	10	2	88	3,14	3,83	3,98	4,02	4,08	5,21	5,48	7,03
7	15		83	2,84	3,08	3,23	3,49	3,58	4,28	4,91	6,88
8	20		78	2,52	2,60	2,85	2,83	3,10	3,27	5,44	7,12
9	25		73	2,53	2,73	2,93	3,07	3,29	3,73	5,55	8,81
10	30		68	1,67	1,81	2,05	2,54	2,86	2,99	5,59	6,62
11	10		5	85	2,21	2,91	3,66	3,77	4,13	4,18	6,34
12	15	80		2,63	3,05	3,22	3,05	3,75	4,29	5,68	8,34
13	20	75		2,19	2,52	2,53	2,95	3,18	3,26	6,07	8,66
14	25	70		2,11	2,22	2,24	2,69	2,72	3,42	6,69	8,16
15	30	65		1,76	1,94	2,19	2,29	2,37	3,10	5,58	8,34
16	10	7	83	3,68	3,89	3,98	4,11	4,21	5,15	7,33	10,08
17	15		78	3,31	3,54	3,61	3,66	4,03	4,52	6,41	9,47
18	20		73	2,46	2,77	3,18	3,32	3,42	3,55	6,63	9,36
19	25		68	2,07	2,58	2,63	2,74	2,94	4,06	5,55	8,83
20	30		63	1,91	2,07	2,12	2,19	2,24	2,65	6,41	8,83

Após análise dos resultados conclui-se que as massas cerâmicas com melhores desempenhos em relação a resistência à flexão foram as massas cerâmicas de número 01 (10% de areia e 90% de argila) e a 16 (7% de resíduo de flotação+10% de areia +83% de argila). Serão estudadas as interações químicas e formações mineralógicas a partir das análises de FRX, DRX, MEV, EDS e mapeamento da massa cerâmica 01 contendo 10% de areia de fundição e 90% de solo natural (argila), a massa cerâmica de número 16 contendo 7% resíduo de flotação e 10% de areia de fundição e 83% de solo natural (argila).

Realizou-se análise do desvio padrão das resistências obtidas. O menor desvio padrão foi observado no traço 10 sinterizado com adição de 2% resíduo da flotação, 30% de areia de fundição e 68% de argila, a 950°, apresentando desvio de 0,007 entre os corpos de prova rompidos. O maior desvio observado foi de 1,37 no traço 13 sinterizado a 1250°, contendo 5% de resíduo de flotação 20% de areia e 75% de argila fundição e 80%. A diferença do desvio padrão encontrado no rompimento dos corpos de prova pode ser atribuído a temperatura de queima, a composição mineralógica e ao tamanho dos grãos, tais fatores influenciaram na porosidade do material que quando submetido a testes mecânicos propagam sua ruptura de diferentes formas, quanto maior a temperatura menor a porosidade do material. A rigor a fase líquida quando resfriada se transforma em filamentos finos de vidro que tende a preencher parcialmente os poros abertos na estrutura da peça cerâmica (PINHEIRO E HOLANDA, 2010).

A tabela contendo cálculos do desvio padrão de cada massa cerâmica pode ser conferida no apêndice A 2 – Tabela do desvio padrão calculado para resistência à flexão.

4.1.1 Influência da Areia de Fundição

De acordo com Fernandes (2008) como a areia de fundição é rica em quartzo, é possível afirmar que quanto mais areia é adicionado a massa cerâmica maior será a permeabilidade da peça crua e, do coeficiente de expansão térmica linear da peça queimada, evitando assim que não ocorra retração ou deformação, tanto a seco como durante a queima. A medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta.

Quaranta (2009) produziu corpos cerâmicos utilizando de 10-50% de areia de fundição e lama vermelha da construção civil sinterizados a 1000°, obtendo produtos com resistência mecânica de até 15MPa. Hossiney *et al.* (2018) produziram tijolos em tamanhos comerciais utilizando até 50% de areia de fundição alcançando resistências mecânicas mínimas de 3,3MPa quando sinterizada a 900°.

Para melhor compreensão da influência da massa cerâmica nas várias temperatura realizou-se análise de correlação, trata-se de uma medida da variância compartilhada entre duas variáveis. Embora não implique em causalidade, objetiva quantificar a relação entre as variáveis x e y , o quanto esta relação explica os resultados obtidos em uma série de dados, sendo necessário análise dos *outliers* que podem comprometer fortemente as estimativas da pesquisa (FIGUEIREDO *et al.*, 2009). Ao traçar a linha de tendência do comportamento da massa cerâmica nas diferentes temperaturas, o coeficiente de determinação (r^2 =Valor da variação de y explicado pela reta de regressão, que é o coeficiente de correlação ao quadrado) também foi calculado, para melhor ajuste.

A figura 29 apresenta visualização gráfica da influência da areia de fundição na resistência à ruptura por flexão na massa cerâmica sem adição do resíduo de flotação. Diferentes percentuais de areia adicionado a massa cerâmica foram sinterizados à partir de 900°. Os percentuais de areia de fundição variaram de 10 até 30%. Conclui-se com dados obtidos dispostos na figura 29 que a adição de 10% de areia de fundição na massa cerâmica (solo + areia de fundição) resulta em melhores resultados da resistência à ruptura por flexão, observados ganhos da resistência em todas as temperaturas de queima, quando comparado as misturas com maiores teores de areia de fundição. A cerâmica contendo 10% de areia alcançou resultados à resistência à ruptura por flexão variando de 3,81 MPa em 900° até 9,32 MPa

quando sinterizadas em 1250°. Concluindo-se que a temperatura de queima influencia no aumento da resistência sendo diretamente proporcional ao conteúdo de areia contido na massa.

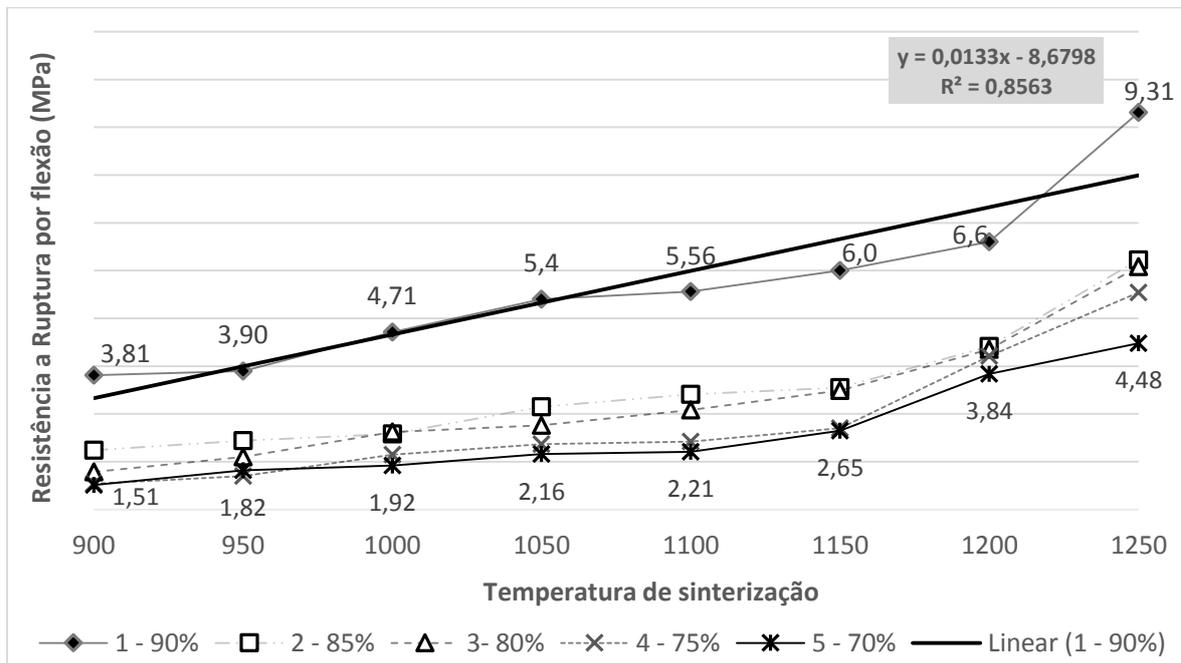


Figura 29 - Correlação resistência à flexão x Temperatura

Observa-se que as resistências vão crescendo à medida que a temperatura aumenta em todas as composições.

O quartzo e a hematita (ou óxido de ferro) são fases presentes em todas as formulações e temperaturas estudadas. O quartzo é a fase predominante devido seu alto ponto de fusão (1713°), o diagrama de fase do quartzo pode ser conferido no apêndice A-2. Durante a queima promovida pelos óxidos fundentes (Mg, K, Ti, Mn, Na) presentes nas composições de 1 a 5, o quartzo se dissolve apenas parcialmente e mantém a estrutura do corpo cerâmico. O aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram diminuindo assim a porosidade e aumentando a capacidade de resistências mecânicas (PUREZA *et al.*, 2007). Também foi notado que a medida que a temperatura aumenta com a dissolução do quartzo, a fase amorfa (líquida) reage com os demais constituintes resultado em novas fases, podendo ser confirmado com as análises de DRX e FRX nas páginas 72 e 73.

A redução da resistência nas massas cerâmicas com maior teor de areia de fundição se explica devido a altas temperaturas necessária para que o quartzo (silício) inicie o processo de fundição (aproximadamente 1713°C), assim os minerais fundentes nos argilosminerais (solo) não estão presentes em quantidades suficientes para baixar o ponto de fusão do quartzo,

retardando o início da fase de vitrificação das superfícies cerâmicas. Enquanto que o teor de 10% de areia para 90% de argila resulta em um material com melhores interações químicas e início de fases vítreas que conferem ao material melhores resistências.

Traçou-se uma linha de tendência para melhor visualização deste comportamento na composição com menor adição de areia de fundição e melhores resultados de resistência. Sendo possível traçar uma linha de tendência onde o coeficiente de determinação é forte igual a 0,8563, o que significa que temperatura e resistência à flexão estão fortemente relacionadas, podendo ser expressa em uma equação linear representada por $y=0,00133x-8,6798$, esta equação representa um possível modelo matemático que correlaciona o crescimento das resistências com o aumento da temperatura. A terceira variável que influenciou os resultados, é a composição da massa cerâmica, ou seja, a quantidade de areia de fundição que está implícita no modelo.

4.1.2 Influência do Resíduo da Flotação

A figura 30 apresenta os resultados da influência do resíduo da flotação massa cerâmica contendo o teor de fixo de 10% de areia de fundição e resíduo de flotação variando de 2 até 7%. Observa-se que as cerâmicas contendo 7% do resíduo apresentam os melhores resultados de resistência em todas as temperaturas. Observou-se um aumento nas resistências a partir de 1200°C. Mynrin *et al.* (2014) produziram tijolos, solo natural, areia e resíduos industriais contendo alto teor de Pb, Br, Sr e Cr sinterizados a de 950 a 1050 obtendo resistência a flexão de até 14 MPa.

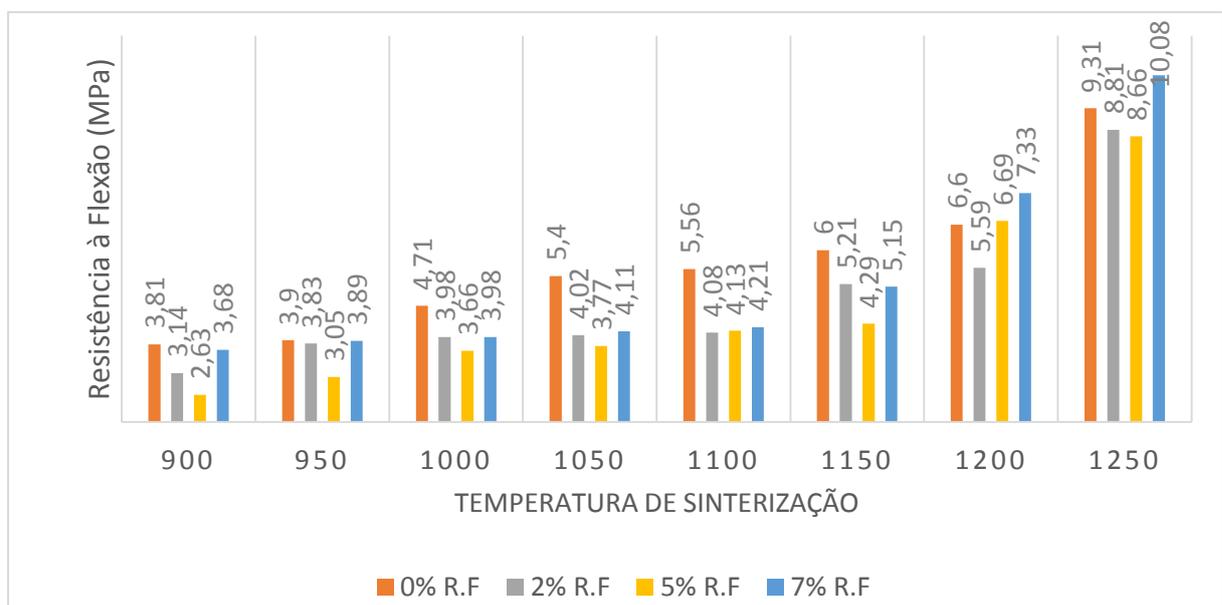


Figura 30 - Influência resíduo de flotação + 10% areia de fundição

A tabela 17 apresenta os principais componentes químicos de cada matéria utilizada para composição da massa cerâmica de número 16, onde é possível notar que no resíduo de flotação há uma grande proporção de fundentes, na areia de fundição a presença predominante da sílica e no solo a presença de sílica, ferro, alumínio e potássio.

Tabela 17 - Composição química da matéria prima

Composição química	Resíduo de flotação %	Areia de fundição %	Argila %
SiO ₂	20,6	91,15	55,6
BaO	18,5	-	< 0,1
SO ₃	14,8	0,18	0,1
Fe ₂ O ₃	13,6	1,89	10,1
CaO	7,8	0,13	0,1
MgO	4,9	0,23	0,5
Al ₂ O ₃	4,3	2,18	23,1
K ₂ O	1,5	-	1,7
ZnO	1	-	-
PbO	0,7	-	-
TiO ₂	0,4	-	1,3
MnO	0,3	-	0,2
SrO	0,1	-	-
P ₂ O ₅	0,1	-	0,1
Na ₂ O	-	0,25	0,1
ZrO ₂	-	-	0,1

O resíduo de flotação é complexo, contendo minerais como barita, ortoclásio, olivina, nantonite, hotsonita (hotsonite) e dickite. A presença do ortoclásio indica a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio, passando a ser classificado como feldspato. O feldspato no processamento de massas cerâmicas é usado como fundente e tem o papel de formador de fase líquido, uma vez que seu ponto de fusão é inferior aos demais componentes (MENEZES, 2006).

Os minerais não plásticos dessas massas cerâmicas podem ser divididos em três diferentes classes, sendo elas, os inertes, os vitrificantes e os fundentes. Como material inerte, exemplifica-se o quartzo, por não sofrer alterações significativas durante a queima faz a vez de esqueleto dos corpos de prova e seu teor impacta diretamente na porosidade do material e na sua plasticidade. Os vitrificantes atuam para a redução da temperatura de fusão aumentando a fase vítrea durante a sinterização. Como vitrificante tem-se nessas novas composições contendo o resíduo de flotação maior proporção de fundentes. Os fundentes como os feldspatos

plúmbicos (Pb) ou feldspatos como (Cálcio, Magnésio) carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio são fundentes secundários de alta temperatura, ou seja, auxiliam o feldspato a fundir. Feldspatos (alcalinos, sódico, cálcico, bórico), silicatos (argilominerais: caulinita, mica) e materiais alcalinos terrosos (magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba)) que também desempenham papel de desplastificantes na massa antes da queima e irão dar início a formação de silício aluminato cristalino, assegurando a resistência mecânica das cerâmica (MOTTA *et al.*, 2002).

O quadro 1 apresenta os comparativos entre as diferentes temperaturas de queima das massas cerâmicas contendo resíduo de flotação variando de 0-7% de resíduo de flotação, 10% de areia de fundição para melhor visualização da influência deste resíduo na resistência à flexão.

Quadro 1 - Influência resíduo de flotação na resistência à flexão. Massa cerâmica com 10% areia de fundição

Flotação %	N°	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
0	1	3,81	3,9	4,71	5,4	5,56	6,00	6,60	9,31
2	6	3,14	3,83	3,98	4,02	4,08	5,21	5,59	8,81
5	11	2,63	3,05	3,66	3,77	4,13	4,29	6,69	8,66
7	16	3,68	3,89	3,98	4,11	4,21	5,15	7,33	10,08

Pode-se visualizar na imagem 31 que nas temperaturas de sinterização entre 1000°C e 1100°C não há significativas alterações em relação aos valores de resistência à ruptura por flexão entre as cerâmicas que variam de 2 a 7% do resíduo de flotação, alterando menos de 0,5MPa, além disso alcançando nestas temperaturas resultados mais baixos que a massa cerâmica base sem resíduo de flotação. Ao atingir 1200°C a cerâmica de número 16 contendo 7% de flotação superou os valores da cerâmica base (01) sem o resíduo da flotação.

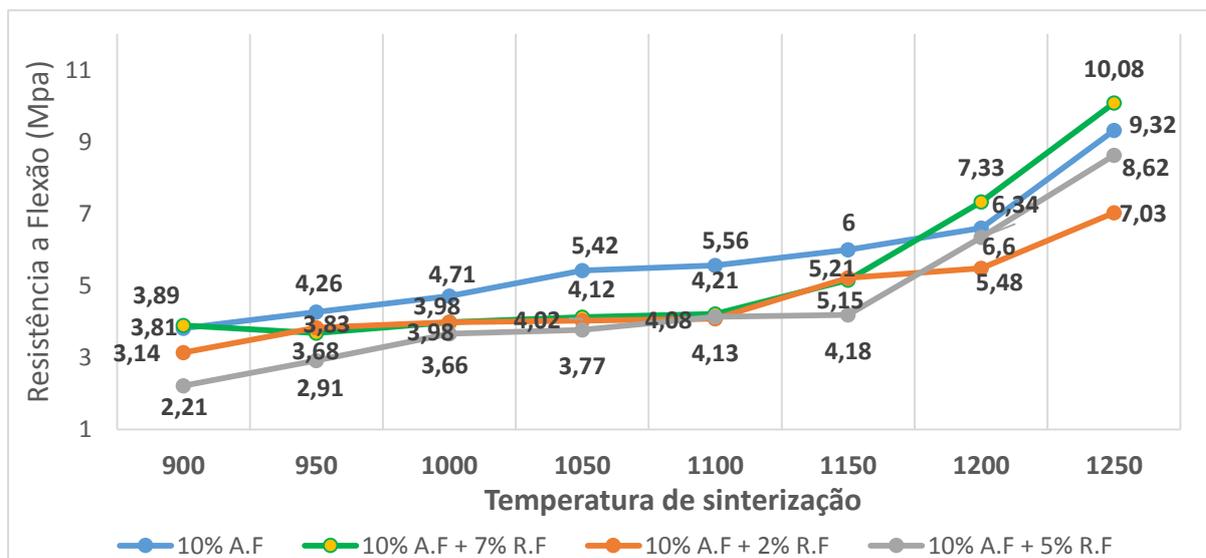


Figura 31 - Comparativo do comportamento à Resistência a Ruptura a Flexão traços variando 2-7% A.F

A escolha da composição 1 (10% de areia de fundição + 90% de argila) para aprofundamento nas análises, se deu por seus resultados a resistência a flexão, apresentando valores superiores aos estabelecidos pela legislação Brasileira em todas as temperaturas de queima. Também foi considerado o transporte do resíduo até a cidade de Adrianópolis onde se encontra o solo utilizado sendo em quantidade o material que mais representa as massas cerâmicas estudada nesta pesquisa.

A composição 16 foi escolhido por ser a composição que contém a maior quantidade de resíduos da flotação e por utilizar o menor percentual de areia de fundição, apresentando os maiores valores no teste de resistência a flexão, chegando a índices quase sete vezes maiores ao estabelecidos pelas normas na temperatura mais alta de queima e quase três vezes maiores ao valor mínimo exigido nas normas na temperatura mais baixa de queima.

Na figura 32 e tabela 18 comparou-se a introdução de 7% de R.F com a massa cerâmica sem resíduo de flotação, ambas contendo 10% de areia de fundição. Observou-se melhores resistências na massa cerâmica com 7% do resíduo de flotação nas temperaturas: 900, 1200 e 1250° quando comparado a composição 01 sem resíduo de flotação. A tabela 18 apresenta os valores desta comparação.

Tabela 18 - Resultado do teste de resistência compressão simples das composições cerâmicas escolhido

N°	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
1	3,81	4,26	4,71	5,42	5,56	6,0	6,60	9,32
16	3,89	3,68	3,98	4,12	4,21	5,15	7,33	10,08

A figura 32 também apresenta a tentativa de traçar uma tendência em relação ao comportamento da resistência à flexão quando é adicionado resíduo de flotação na massa cerâmica, é possível notar que o comportamento que mais representa a tendência da resistência, quando há o aumento de temperatura, é um comportamento polinomial, que realiza um ajuste suavizado se aproximando aos pontos (valores de resistência) obtidos com o rompimento dos corpos de prova. A curva apresenta um coeficiente de determinação de 0,9568 para os resultados obtidos, demonstrando que a adição do resíduo de flotação e temperatura influenciaram no ganho da resistência.

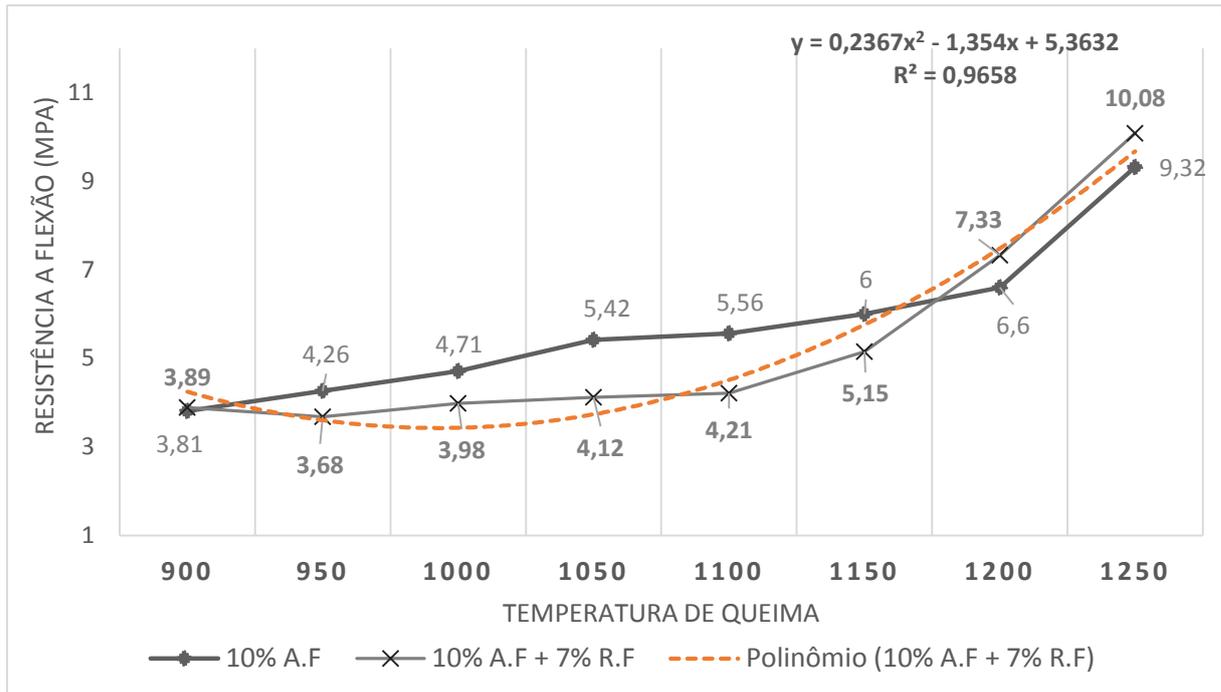


Figura 32 - Influência do resíduo da flotação na resistência a flexão 7% resíduo de flotação (R.F)

4.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Quando materiais à base de argila são aquecidos a temperaturas elevadas, ocorre a vitrificação, a formação gradual de um vidro que flui e preenche parte do volume dos poros (CALLISTER *et al.*,2005). Durante a sinterização do material em diferentes temperaturas temos a diminuição da superfície resultando em interações químicas entre as partículas que se formando novos materiais e diminuindo os espaços vazios entre elas. A 900°C, observou-se que a absorção de água em todas as composições da massa cerâmica é alta quando comparada a temperaturas mais elevadas, pode-se explicar a alta absorção de água devido a espaços entre as moléculas uma vez que a fase vítrea nas composições não está consolidada, e indica a existência de alta porosidade nos materiais. A medida que a temperatura aumenta é possível observar que a absorção de água diminui pois os poros da estrutura tendem a diminuir uma vez que a fase vítrea cresce, diminuindo os poros e conseqüentemente diminuindo a absorção de água (CALLISTER *et al.*,2005). Além da temperatura, a composição da massa cerâmica com diferentes teores de areia de fundição e de resíduos da flotação de galena influencia a formação da fase vítrea devido aos diferentes percentuais de óxido de sílica que exigem alta temperatura para iniciar a fase vítrea e aos teores de fundentes que influenciam na redução desta temperatura especialmente na superfície do material.

A figura 33 apresenta o comportamento da massa cerâmica sem a adição de resíduo de flotação, o aumento da absorção de água se dá a medida que o percentual de areia de fundição aumenta. A absorção vai diminuindo a média que a temperatura aumenta.

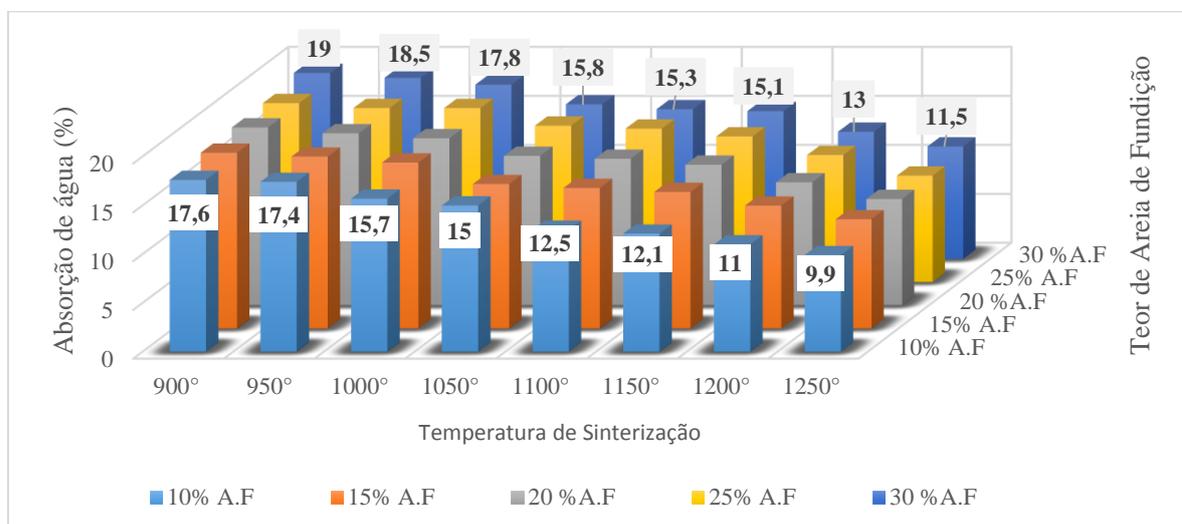


Figura 33 - Análise de Absorção de Água – Massas cerâmicas sem Resíduo de flotação

A tabela 19 apresenta a média dos valores obtidos para absorção de água nas 20 composições estudadas.

Tabela 19 - Análise da absorção de água em %

(Continua)

N°	Areia (%)	R.F (%)	Argila %	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
1	10	0	90	17,6	17,4	15,7	15,0	12,5	12,1	11,0	9,9
2	15		85	18,0	17,6	17,0	14,8	14,4	14,0	12,6	11,2
3	20		80	18,2	17,6	17,1	15,3	15,0	14,4	12,6	10,9
4	25		75	18,3	17,8	17,8	16,0	15,7	14,9	13,0	10,9
5	30		70	19,0	18,5	17,8	15,8	15,3	15,1	13,0	11,5
6	10	2	88	18,5	18,2	16,1	14,6	14,4	14,1	12,2	7,03
7	15		83	18,5	18,3	16,7	15,1	14,7	14,2	12,1	9,8
8	20		78	18,7	18,4	16,9	15,3	14,6	14,5	11,9	9,9
9	25		73	18,7	17,9	17,0	15,5	14,8	15,0	12,1	8,9
10	30		68	18,9	17,9	17,2	16,2	15,8	15,3	11,9	8,0
11	10	5	85	18,4	17,7	16,6	14,6	14,1	13,5	11,2	8,62
12	15		80	18,3	17,5	15,6	15,1	14,6	14,0	11,0	7,88
13	20		75	18,0	17,7	16,8	15,3	14,7	14,4	11,1	7,5
14	25		70	18,1	17,5	17,0	15,7	15,1	15,0	11,0	7,1
15	30		65	17,8	17,5	16,9	16,2	15,6	15,1	10,8	6,7
16	10	7	83	18,3	17,7	15,9	14,1	13,8	13,3	10,3	6,5
17	15		78	18,4	17,7	16,3	14,7	14,4	13,6	10,4	6,5

N°	Areia (%)	R.F (%)	Argila %	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
18	20		73	18,1	17,8	16,7	14,9	14,6	13,9	10,5	6,3
19	25		68	18,2	17,9	17,0	15,3	15,1	15,0	10,5	5,8
20	30		63	18,4	18,1	17,1	16,0	15,1	15,9	10,7	5,3

(Conclusão)

Cipriano *et al.* (2019) avaliaram a influência de resíduos da mineração de gipsita aplicados em cerâmicas em teores que variaram de 5 a 10% na massa cerâmica sinterizado de 800 a 1050°C obtendo absorção de água de 11,45%. Tijolos produzidos em tamanho comercial sinterizado a 900° com adição de areia de fundição variando de 0-50% produzidos na Índia por Hossiney (2018), apresentaram variação no índice de absorção de água de 9 a 21,6%. MYMRIN *et al.* (2014) utilizando resíduos ricos em zinco, chumbo, cromo, estanho e cobre (Zn - 5.28%, Pb - 1.32%, Sn - 0.67%, Cr - 4.28% e Cu - 3.78%), desenvolveu cerâmicas sinterizadas de 950° a 1010° reduzindo o teor de absorção de água em até 6,70% quando comparado a cerâmicas sem a adição dos resíduos.

Fundentes são substâncias capazes de reduzir a temperatura de sinterização do material ou composto ao qual é adicionado. Os óxidos de ferro formam com a alumina e sílica, sistemas ternários onde a fusão pode se iniciar em temperaturas abaixo de 1000°C. Quando a ação fundente dos alcalinos é reforçada pelo óxido de ferro. Os alcalinos mais comuns são óxido de bário, cálcio, potássio e sódio, quando sinterizados geram um líquido viscoso que permanece queimando como fase vítrea sem cristalizar. O óxido de potássio auxilia para que a temperatura de fusão inicial ocorra com temperaturas mais baixas que a temperatura que a da sílica (1713°C) (COELHO E TOFOFFILI, 2013).

4.2.1 Influência da areia de fundição na cerâmica

Além da temperatura, a composição da massa cerâmica com diferentes teores de areia de fundição e de resíduos da flotação de galena influencia a formação da fase vítrea devido aos diferentes percentuais de óxido de sílica que exigem alta temperatura para iniciar a fase vítrea e aos teores de fundentes que influenciam na redução desta temperatura especialmente na superfície do material.

A figura 34 apresenta o comportamento da massa cerâmica sem a adição de resíduo de flotação, contendo diferentes teores de areia de fundição. É possível notar que tanto o teor de areia adicionado à massa cerâmica como a temperatura de sinterização exercem influência na

propriedade de absorção de água. Ao observar o comportamento desta propriedade em uma única temperatura é possível concluir que o aumento da absorção de água se dá a medida que o percentual de areia de fundição aumenta. É possível concluir que a absorção vai diminuindo à medida que a temperatura aumenta.

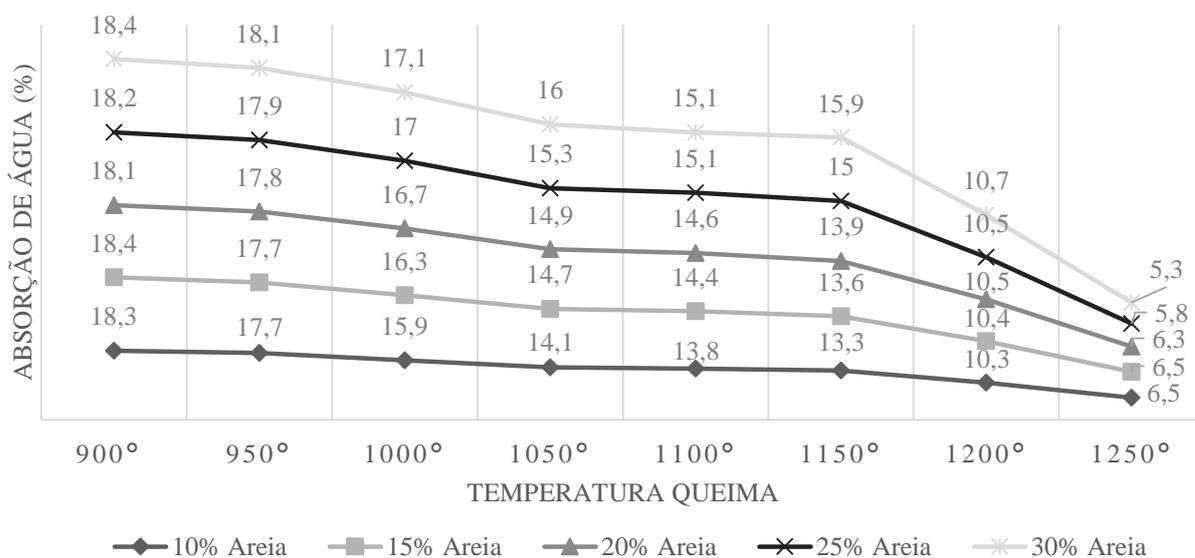


Figura 34 - Absorção de água cerâmicas com 7% de resíduo de flotação variando % de Areia de Fundição

O aumento de temperatura gera aumento excitação dos átomos que irão gerar mais energia para quebrar ou formar novas ligações na rede amorfa. Elementos como potássio, cálcio e bário ajudam a quebrar a estrutura química da sílica devido a facilidade destes elementos se ligarem com outros por possuírem camada de valência menor que 4 (OJOVAN,2008). Observa-se que a partir de 1200 graus existe uma redução significativa na absorção de água, indicando que há aumento na fase vítrea resultando em redução na absorção de água.

4.2.2 Influência do resíduo da flotação

No resíduo de flotação existem fundentes em quantidades significativas sendo eles: óxido de bário (18,5%), óxido de silício (20,6%), ferro e alumina (4,3%). Enquanto no solo o óxido de alumina (23,1%) seguido pelo óxido de ferro (10,1%) contém depois do óxido de silício (55,6%) a maior representatividade, exercendo assim papel fundamental para que as ligações entre as moléculas ocorram em temperaturadas mais baixas que o ponto de fusão da sílica, e assim reduza a quantidade de poros no material a medida que a temperatura aumenta

A figura 35 apresenta o comportamento das interações químicas na propriedade de absorção de água nas cerâmicas 7% de resíduo de flotação e diferentes percentuais de areia de fundição são inseridos na massa cerâmica.

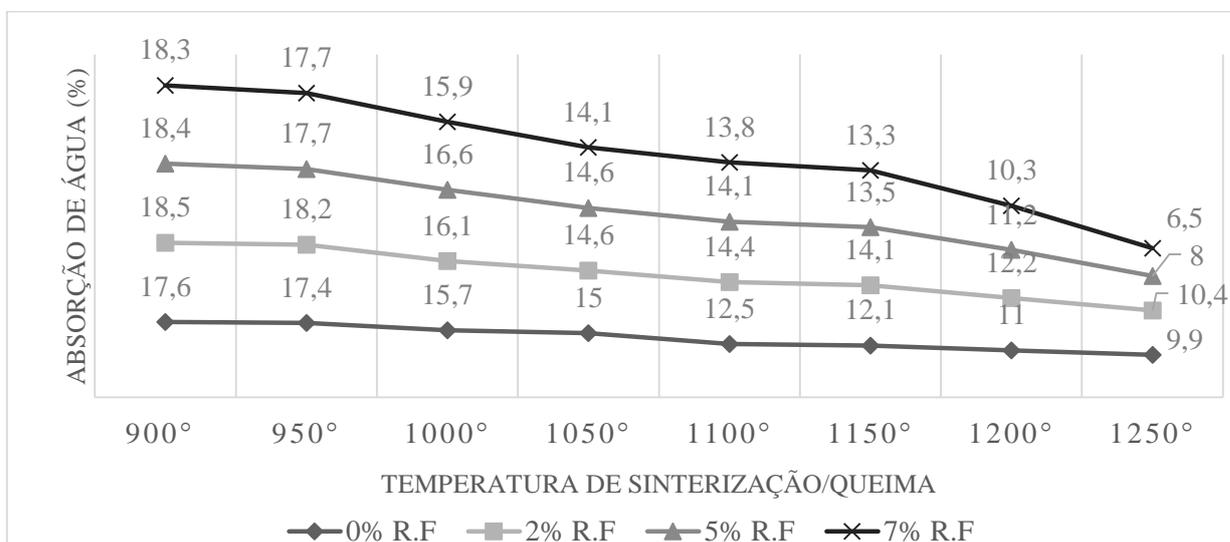


Figura 35 - Absorção de água com diferentes percentuais de resíduo de flotação e 10% de areia de fundição (A.F)

O aumento da temperatura gera aumento excitação dos átomos que irão gerar mais energia para quebrar ou formar novas ligações na rede amorfa. Elementos como potássio, cálcio e bário ajudam a quebrar a estrutura química da sílica devido a facilidade destes elementos se ligarem com outros por possuírem camada de valência menor que 4 (OJOVAN, 2008). Observa-se que a partir de 1200°C existe uma redução significativa na absorção de água, indicando que há aumento na fase vítrea resultando em redução na absorção de água.

A figura 35 apresenta comparativos da influência do resíduo de flotação nas composições cerâmicas, mantendo fixo o percentual de 10% de areia de fundição (A.F). Para o traço 16, onde foi inserido o resíduo da flotação do minério da galena na proporção de 7% da massa total, sinterizado a 900°C, obteve-se o percentual de 18,33% de absorção de água, enquanto a 1100°C observou-se o percentual de 13,08% e, a 1250°C averiguou-se um percentual de absorção de água de apenas 6,54%, assim, o traço 16 atende a norma regulamentadora até a temperatura de 1.200°C chegando a 10,3% de absorção e estando acima da absorção mínima estabelecida pela NBR 15270 (ABNT, 2005) que deve ser de 8%. Quando os resultados entre massa cerâmica 1 e massa cerâmica 16 a 1200°C são comparado há uma melhoria na redução da absorção da água de 6,37% na composição cerâmica 16 em relação a composição 01. Em temperaturas mais baixas a cerâmica 16 apresenta resultados de absorção de água levemente menor que a composição 01. Isso porque as partículas de minerais que compõe os resíduos da flotação contém metais que precisam de temperaturas mais altas para

melhor interação química entre as moléculas de argila e areia de fundição, uma vez alcançada temperatura de queima de 1200°C há aumento da fase vítrea dos componentes da massa que contém o traço de flotação tornando a sílica mais viscosa permitindo o escoamento para dentro das partículas, diminuindo o espaço entre moléculas e reduzindo a porosidade.

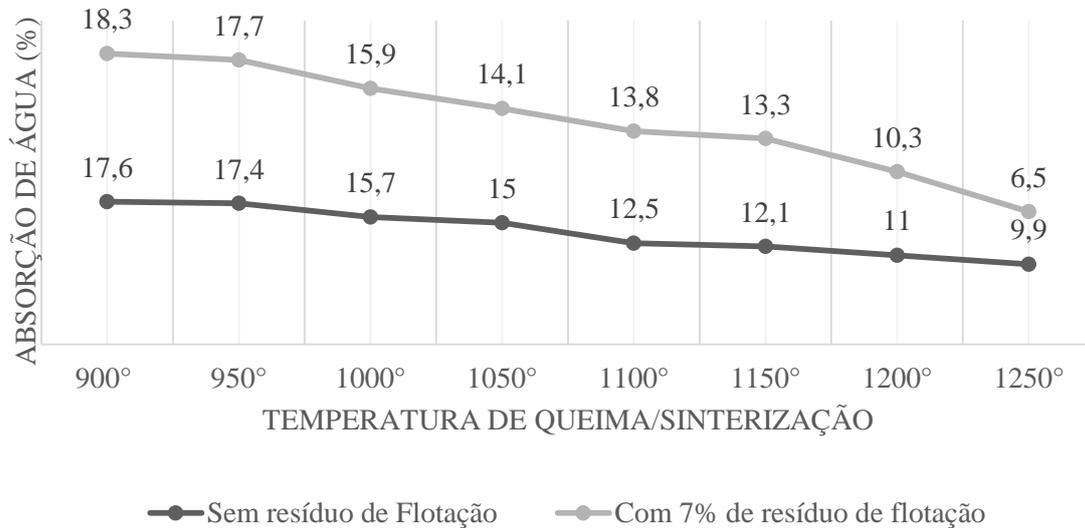


Figura 36 - Absorção de água traço com 7% de resíduo de flotação e sem resíduo de flotação

De acordo com NBR 15270 (ABNT, 2005) - Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos, no item 5.6 definiu-se que: “O índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%”. Assim, conclui-se que a utilização do resíduo da flotação atende a norma até a sinterização em 1200°C para blocos cerâmicos de estruturação ou vedação. No entanto a 1250°C com absorção de água de 6,5% a cerâmica passa a assumir características de porcelanato, tendo na NBR 13818 (ABNT, 1997) aos limites para classificação para porcelanato prensado de acordo com tabela 3 da norma se enquadrando como produto semi-poroso (BIIB), onde o índice de absorção e água é limitado entre 6 até 10%.

4.3 DENSIDADE

A densidade é a razão entre massa e volume utilizado para sólidos. De acordo com CASAGRANDE (2002) o aumento da massa específica aparente durante a compactação é decorrente da deformação plástica dos grãos de quartzo e argilominerais que passam a ocupar espaços vazios entre eles, reduzindo também a mobilidade das partículas que terão um espaço cada vez menor para que a água percole entre elas e as torne plásticas. Assim a massa é

constante e quando se reduz o volume (na compactação) aumenta-se a densidade do corpo de prova (Paula *et al.*, 1997).

De acordo com Paula *et al.* (1997) a densidade do corpo de prova compactado é dada pela razão entre a massa e o volume, a autora relaciona aumento da temperatura de sinterização a redução dos índices de absorção de água (e aumenta os parâmetros de retração), densidade e resistência à compressão uniaxial de amostras sinterizadas. CORREA (2005) conclui que a medida que o diâmetro do corpo de prova diminui, a tendência é que haja um aumento da densidade do corpo de prova.

A Tabela 18 apresenta os resultados inerentes a densidade nas diferentes massas cerâmicas. Chiang *et al.* (2008) atribuíram o aumento da temperatura de sinterização a redução dos índices de absorção de água uma vez que em altas temperatura os parâmetros de retração aumentam a densidade e resistência à compressão uniaxial de amostras sinterizadas.

Tabela 20 - Análise Densidade

Areia %	R.F %	Traço	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
10	0	1	1,70	1,73	1,82	1,82	1,84	1,85	1,87	2,23
15		2	1,72	1,68	1,77	1,78	1,78	1,78	1,79	2,14
20		3	1,69	1,66	1,73	1,75	1,75	1,75	1,76	2,13
25		4	1,68	1,63	1,69	1,69	1,72	1,73	1,73	2,11
30		5	1,65	1,67	1,69	1,72	1,74	1,74	1,75	2,08
10	2	6	1,69	1,70	1,72	1,75	1,77	1,78	1,81	1,87
15		7	1,69	1,71	1,74	1,75	1,75	1,78	1,77	1,81
20		8	1,66	1,70	1,73	1,73	1,73	1,77	1,73	1,78
25		9	1,64	1,68	1,71	1,72	1,72	1,71	1,73	1,74
30		10	1,63	1,66	1,66	1,68	1,70	1,70	1,71	1,72
10	5	11	1,66	1,72	1,80	1,80	1,81	1,82	1,82	1,83
15		12	1,68	1,70	1,74	1,75	1,78	1,78	1,79	1,81
20		13	1,70	1,70	1,73	1,75	1,77	1,77	1,77	1,79
25		14	1,69	1,70	1,71	1,74	1,71	1,73	1,75	1,78
30		15	1,65	1,66	1,66	1,69	1,69	1,69	1,69	1,72
10	7	16	1,72	1,74	1,77	1,80	1,80	1,81	1,82	1,84
15		17	1,70	1,71	1,74	1,74	1,77	1,81	1,80	1,83
20		18	1,70	1,70	1,70	1,72	1,77	1,77	1,79	1,81
25		19	1,68	1,70	1,71	1,72	1,74	1,74	1,74	1,77
30		20	1,66	1,66	1,67	1,68	1,68	1,68	1,69	1,71

Bragança *et al.* (2006) utilizando areia de fundição variando de 15 a 45% em massa cerâmica, sinterizadas de 1100°C a 1330°C avaliaram a densidade dos corpos de massa

cerâmica, obtendo densidade máxima a 1250°C de 2.19 e absorção de água de 2,69% para a massa cerâmica com teor de 45% de areia de fundição. Valores esses muito próximos aos descrito pelo autor foram alcançados nesta pesquisa, especialmente na massa cerâmica contendo 10% de areia de fundição a 1250°C.

4.3.1 Influência da Areia de Fundição

Observa-se que a medida que o percentual de areia de fundição aumenta (quando relacionado a mesma temperatura de queima) a densidade diminuiu. Além da densidade da matéria prima envolvida ser muito diferente onde a densidade real dos grãos da areia de fundição é de 1,7 g/cm³ enquanto a densidade do solo é de 2,69g/cm³ ao fato de que quanto maior o percentual de areia de fundição adicionado a massa, mais fundente é necessário para que ocorra a fase vítrea e assim aconteçam as interações químicas entre as moléculas que irão reduzir o espaço entre elas, causando redução da porosidade e vitrificação da peça. A figura 37 apresenta o comportamento da densidade em massa cerâmica contendo teores de areia de fundição de 10% até 30%.

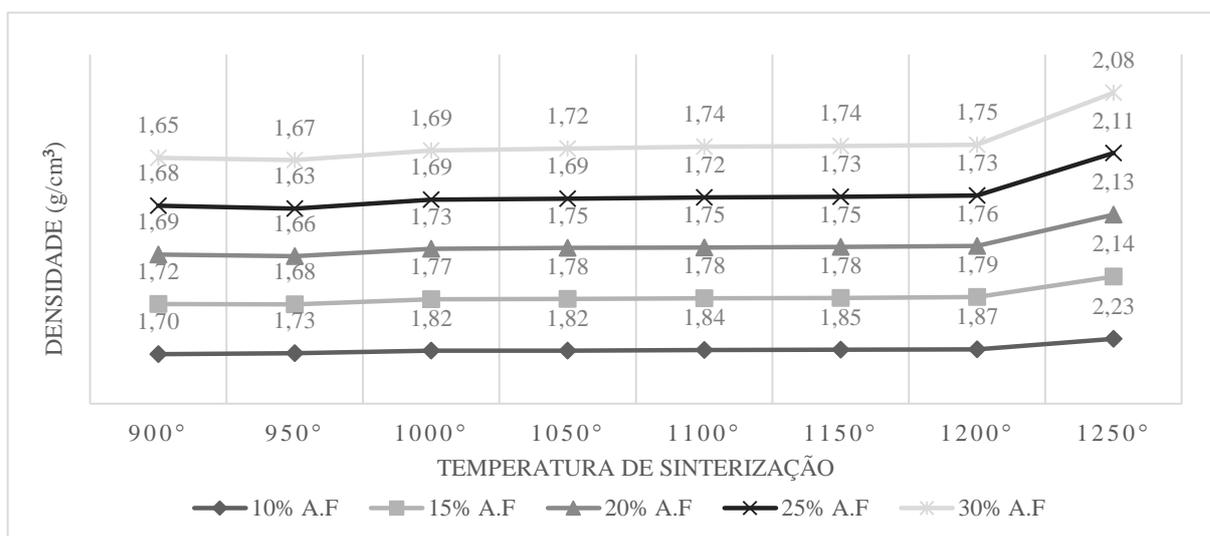


Figura 37 - Densidade sem influência de resíduo de flotação. Teores de Areia de fundição variando de 10% até 30%

4.3.2 Influência do Resíduo de Flotação

Durante o processo de sinterização diferentes mecanismos são ativados. A difusão superficial será responsável pela retração, quase desprezível nas temperaturas iniciais, com aumento da temperatura a formação de um fluxo viscoso se forma devido ao alto teor de

fundentes contido no resíduo da flotação, este líquido molha o sólido e junta as partículas por pressão capilar aumentando também a densificação, a porosidade diminui substancialmente, aumentando a redução do volume e conseqüentemente aumentando a densidade do corpo cerâmico (SANTOS *et al.*, 2016)

A figura 38 apresenta a influência do resíduo de flotação na densidade em massas cerâmicas contendo 10% de areia de fundição, influenciando principalmente nas temperaturas iniciais de sinterização, é possível notar as cerâmicas com teores de 7% de resíduo apresentaram melhores resultados quanto a densidade mesmo em baixas temperaturas, indicando que o resíduo de flotação auxilia a interação química entre as moléculas devido seu alto teor de óxidos alcalinos como bário, silício, manganês, cálcio e ferro especialmente nas primeiras temperaturas de queima. A densidade se mantém muito parecida com a da massa sem o resíduo da flotação até 1200°C.

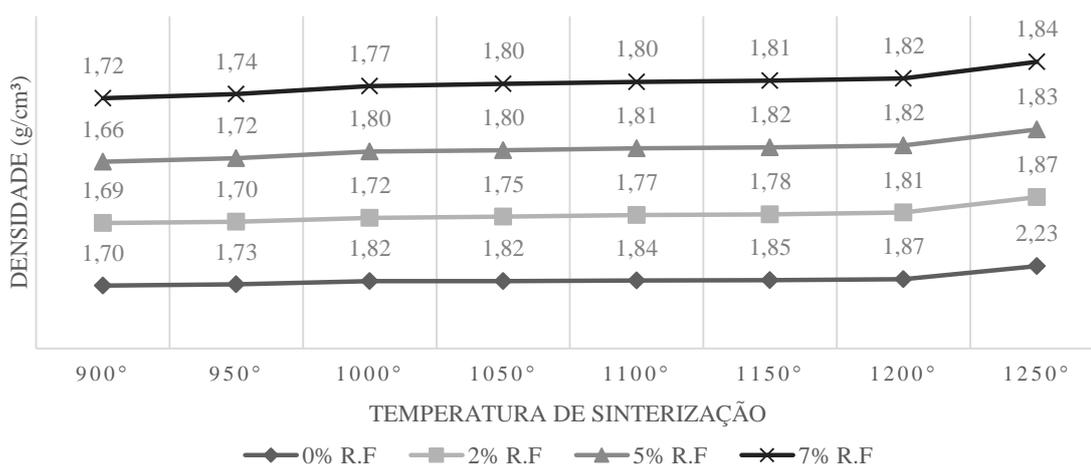


Figura 38 - Densidade. Influência resíduo de flotação variando 0% a 7%. Areia de fundição 10%

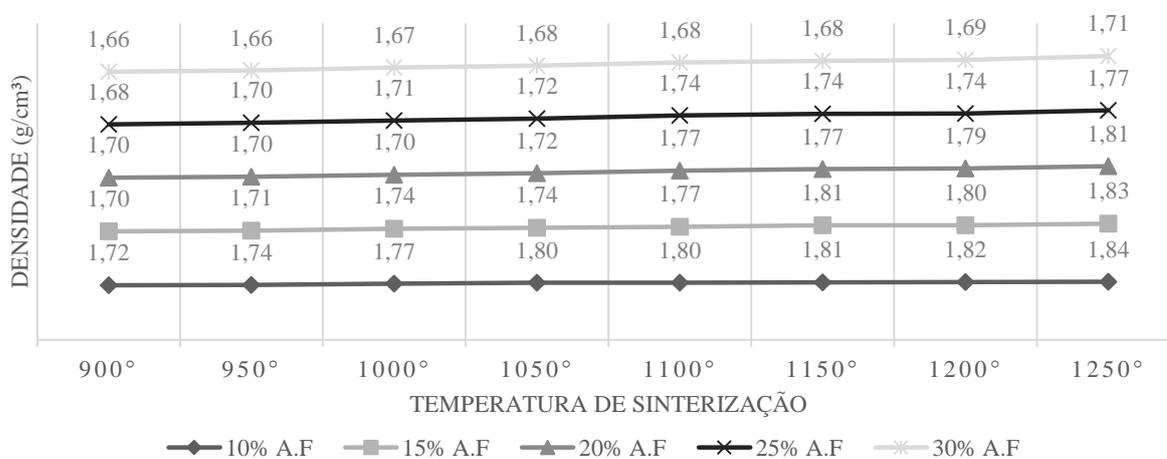


Figura 39 - Densidade. Influência 7% de resíduo de flotação em massa cerâmica com areia de fundição entre 10 e 30%

A figura 39 apresenta a influência da areia de fundição variando de 10 até 30% quando o teor de 7% de resíduo de flotação é mantido constante e sinterizado nas diferentes temperaturas. Demonstrando que a medida que a areia de fundição aumenta a densidade diminui.

4.4 RETRAÇÃO

A retração linear pode ser uma propriedade limitante na fabricação de cerâmicas. A NBR 13818 (ABNT, 1997) e a internacional ISO 13006 (ISO,1998), estabelece limites de retração para corpos cerâmicos que devem ser menores que 9,5%.

A retração linear é consequência do processo de sinterização, tendo como consequência a medida que a temperatura aumenta o agrupamento de moléculas que compõem a massa cerâmica, estando sempre abaixo do ponto de fusão do material, fazendo com que as imperfeições e poros diminuam, aumentando assim a densidade do material e diminuindo suas dimensões. Quanto maior a temperatura maior o volume das fases líquidas, reduzindo assim a velocidade da viscosidade, facilitando o preenchimento dos espaços vazios das moléculas aproximando as partículas e resultando na redução da porosidade e retração do corpo cerâmico. (MELCHIADES *et al.*, 1996 *apud* MACHADO *et al.*, 2018)

A tabela 21 apresenta os resultados das análises de retração dos corpos de prova. Todos os traços estão dentro do limite estabelecido pela NBR 13818 (ABNT, 1997). O aumento de temperatura exerceu influências esperadas para retração linear, uma vez que quanto mais alta as temperaturas mais retração sofrerão o corpo cerâmico. Em todas as massas cerâmicas adicionado resíduo de flotação obteve-se melhoras da propriedade mesmo nas temperaturas mais altas, onde se tem maiores perdas de dimensões. A adição do resíduo da flotação resultou em corpos cerâmicos com menores perdas de dimensões quando comparado aos traços sem resíduo de flotação na composição.

Tabela 21 - Análise de Retração

(Continua)

Traço	Flotação%	Areia de Fundição %	Argila Local %	900 °	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
1	0	10	90	2,10	2,13	3,38	3,79	3,80	3,85	3,78	3,99
2		15	85	1,58	1,68	2,32	2,52	2,59	2,64	2,66	2,71
3		20	80	1,32	1,60	1,96	2,15	2,18	2,20	2,54	2,82
4		25	75	1,31	1,48	1,69	1,78	1,81	1,88	1,95	2,33
5		30	70	1,19	1,31	1,45	1,53	1,68	1,76	1,88	2,14

Traço	Flotação%	Areia de Fundição %	Argila Local %	900 °	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
6	2	10	88	1,72	1,85	1,99	2,38	2,56	2,71	2,76	3,79
7		15	83	1,48	1,52	1,81	2,24	2,27	2,42	2,54	2,71
8		20	78	1,41	1,48	1,71	1,92	2,02	2,07	2,14	2,54
9		25	73	1,26	1,42	1,59	1,42	1,78	1,83	1,79	2,04
10		30	68	1,08	1,12	1,28	1,38	1,58	1,62	1,69	1,78
11	5	10	85	1,61	1,79	2,47	2,59	2,64	2,64	2,74	2,89
12		15	80	1,44	1,47	1,99	2,18	2,28	2,40	2,52	2,75
13		20	75	1,31	1,41	1,64	1,88	2,02	2,03	2,12	2,41
14		25	70	1,17	1,25	1,59	1,68	1,79	1,82	1,98	2,11
15		30	65	0,84	1,03	1,17	1,17	1,22	1,35	1,53	1,71
16	7	10	83	1,43	1,86	2,18	2,53	2,65	2,83	3,00	3,36
17		15	78	1,02	1,26	1,93	2,32	2,42	2,49	2,54	2,83
18		20	73	0,99	1,22	1,48	1,68	1,89	1,99	2,03	2,37
19		25	68	0,86	1,03	1,27	1,35	1,58	1,56	1,68	2,16
20		30	63	0,80	1,01	1,18	1,39	1,59	1,90	2,16	2,06

(Conclusão)

A presença de óxido de ferro (10,1%) presente no solo reduz a plasticidade dos corpos cerâmicos e confere coloração avermelhada juntamente com o óxido de titânio, mas também diminuem a retração de queima

4.4.1 Influência da Areia de Fundição

A areia de fundição desempenha papel importante ajudando a manter as dimensões dos corpos cerâmicos e com menores perdas em dimensões em todas as temperaturas nos traços sem resíduo de flotação observa-se neste conjunto de dados (traço 1 até 5) que em mesmas temperaturas para todos os traços, a perda das dimensões dos corpos cerâmicos diminuiu a medida que se adiciona mais areia de fundição na massa cerâmica.

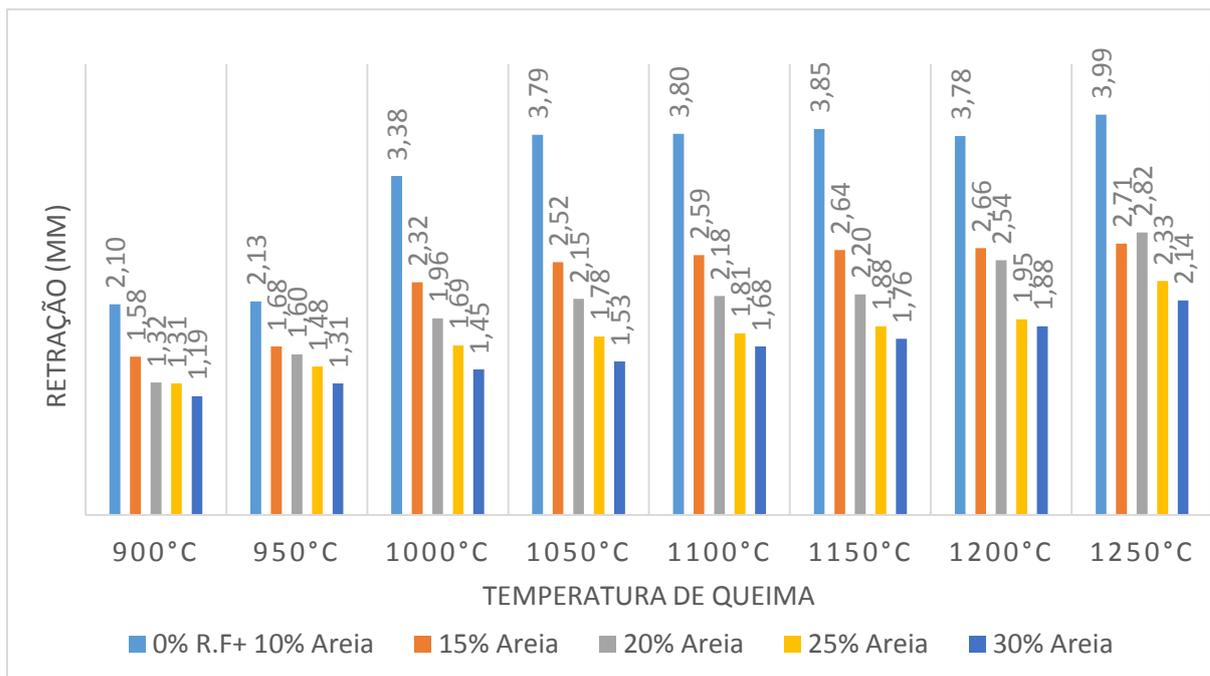


Figura 40 - Influência da flotação na retração dos corpos cerâmicos

4.4.2 Influência do Resíduo de Flotação

O quadro 01 apresenta em percentual o ganho da inserção do resíduo na massa cerâmica. É possível notar que a 900°C há um ganho de 47% na retração, quando inserido 2% de resíduo de flotação há um ganho de 38,1% e com 5% de flotação um ganho de 33,3% quando inserido 7% de flotação. A 1100°C com 2% do resíduo ganha-se 47,36% com 5% do resíduo ganha-se 31,6% e com 7% ganha-se 42,1%. A 1200°C com 2% do resíduo ganha-se 27%, com 5% ganha-se 25% e com 7% do resíduo ganha-se 15%.

Quadro 2 - Resumo do ganho em retração com inserção do resíduo de flotação

Nº	Areia %	% R.F	Argila	900°C	1100°C	1150°C	1250°C
6	10	2	88	47,0%	47,36%	33,3%	27%
11	10	5	85	38,1%	31,60%	13,3%	25%
16	10	7	83	33,3%	42,10%	13,3%	15%

A figura 41 apresenta a influência do resíduo da flotação em diferentes temperaturas em massa cerâmica contendo 10% de areia de fundição, é possível visualizar o ganho nesta propriedade comparada ao traço sem presença do resíduo da flotação. A redução da retração com a inserção do resíduo de flotação pode ser atribuído as característica não-plástica do resíduo.

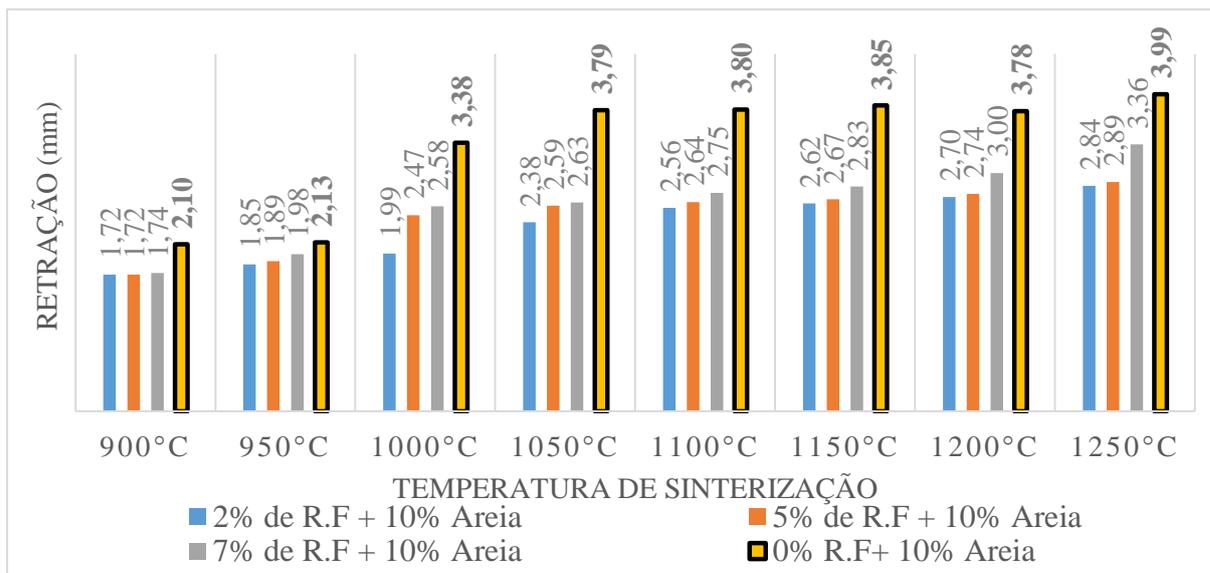


Figura 41 - Influência do resíduo de flotação (R.F) na Retração das cerâmicas contendo 10% de Areia de fundição

O resíduo de flotação é rico em fundentes como, óxido de cálcio, magnésio, potássio, bário, chumbo, alumínio e zinco. Os fundentes modificam a cadeia molecular, fornecendo cátions livres para a estrutura, interagindo com os átomos de oxigênio covalentes ao silício, eliminando uma porcentagem destas pontes de ligações. Isto reduz a energia necessária à fluidez, permitindo que exista o preenchimento dos espaços vazios entre as moléculas reduzindo o espaço entre as moléculas, reduzindo não só a porosidade do material mas também suas dimensões (VAN VLACK, 1984).

OLIVEIRA (2004) utilizou um resíduo de metalurgia do aço rico em ferro e silício na preparação de massas cerâmicas variando de 1-3%, os resultados mostram que todos os corpos tiveram retração de queima na faixa de 1,81 a 2,34%, o que segundo o autor está dentro dos limites para a produção industrial.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS

Os processos físico-químicos de formação da estrutura das cerâmicas desenvolvidas foram estudadas nas amostras da massa cerâmica 16. A cerâmica 16 é composta por 83% de argila, 10% de areia de fundição e 7% de resíduo de flotação. As temperaturas de sinterização escolhidas para análises físico química foram, 900°C, 1100°C e 1250°C. Esta composição foi escolhida pelas razões seguintes:

- A massa cerâmica 16 contém o máximo teor de resíduo de flotação (7%),

- A massa cerâmica contém o mínimo teor de areia de fundição (10%). Minimizando assim custos com transporte para Adrianópolis onde existe o resíduo de flotação e a argila necessária para fabricação dos corpos cerâmicos;
- Os resultados de resistência à flexão obtiveram melhores desempenhos nesta composição.
- Os resultados de absorção de água, variou de 18,3 (900°C) até 6,5% (1250°C)
- A retração variou de 1,43 até 3,36%, que quando comparada a massa cerâmica sem o resíduo da flotação apresenta ganho na temperatura de 900°C (massa sem resíduo de flotação a 900°C retração de 1,48%)
- A densidade desta massa cerâmica apresentou resultados muito similares as demais massas cerâmicas variando de 1,72% quando sinterizado a 900°C até 1,84% sinterizado a 1250°C.

4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – COMPOSIÇÃO 16

O estudo da composição mineralógica das cerâmicas foi executado pelo método de difratometria de raios-X. Os padrões de difração de raios-X apresentaram o aparecimento de minerais similares em 900 e 1100°C, sendo eles sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$), Hematita (Fe_2O_3), Perovskita (CaTiO_3), cristobalita (é um polimorfismo do quartzo) e quartzo. O aparecimento de perovskita em temperaturas abaixo de 1000°C não é comum. Para soluções sólidas acima de 1000°C há um decaimento irreversível com a formação de fases com estruturas de perovskita (NADEEV, 2008). No entanto, nos compósitos quimicamente complexos, a síntese de perovskita pode ocorrer em temperaturas mais baixas, (900°C ou ainda mais baixa). Como por exemplo, Xu *et al.* (2015), sinterizando o mineral sillimanite (Al_2SiO_5) filiforme⁸ a uma temperatura de 580°C e notaram o aparecimento de perovskita. Civera *et al.* (2003) perceberam a síntese de perovskita a temperatura 900°C. Assim, o aparecimento de perovskita está em concordância com a temperatura das condições de queima da cerâmica com a temperatura inicial de 900 ° C.

A figura 41 apresenta o comparativo dos difratogramas das cerâmicas da composição 16, demonstrando mudanças insignificativas entre as temperaturas queima de 900 e 1100°C. Estas mudanças podem ser explicadas pela baixa sensibilidade de método de DRX (5%) e pequenas intensidades de todos os picos, excluindo o pico de quartzo com $2\theta=26,8^\circ$. A

⁸Como fios de cabelo, extremamente fino.

intensidade deste pico foi visivelmente diminuída com aumento de temperatura de queima. Observa-se também que a maioria das fases estão sobrepostas e que os picos de maior intensidade estão associados a sobreposição das fases de quartzo e picos de intensidade menores sobrepostos a cristobalita, perovskita, hematita e soldalita.

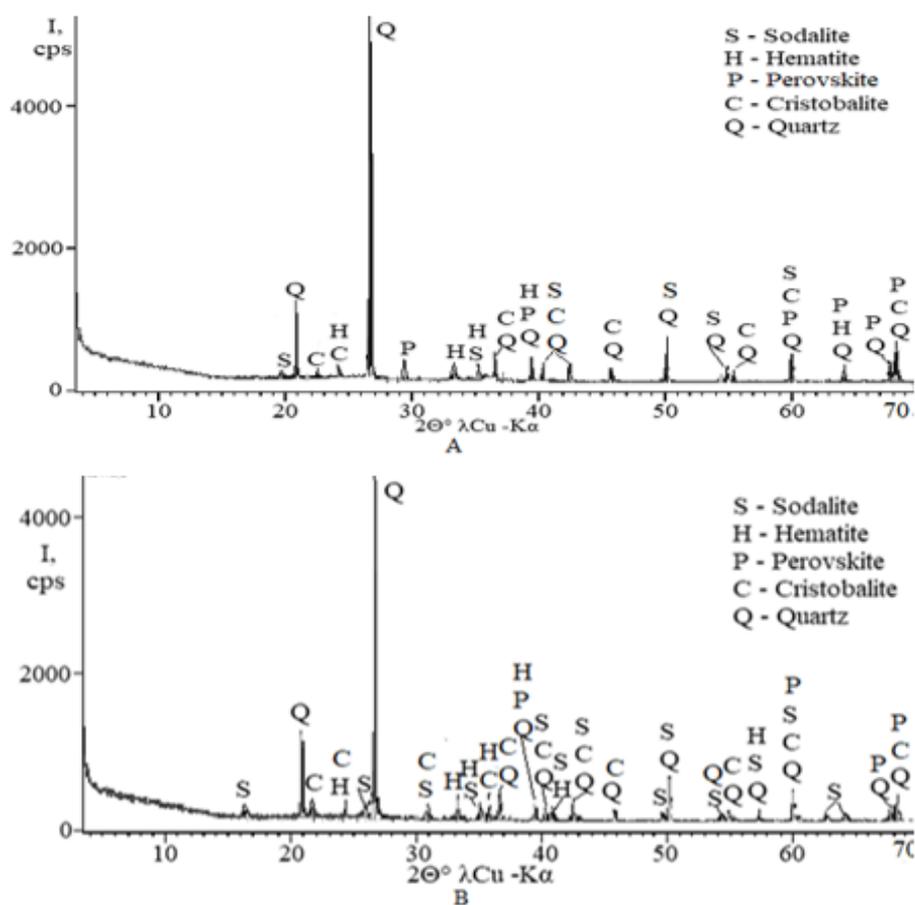


Figura 42 - Comparativo de Difratoograma cerâmica A)900°C e B)1100°C

A redução da intensidade observada na figura 41-B, demonstra de forma bem visível que o teor da intensidade dos corpos cristalinos no material foi reduzido quando sinterizados a 1100°. Isso significa o início do processo da parcial destruição das redes cristalinas dos minerais.

A ausência de novos minerais significa a transferência destas redes cristalinas destruídas nas estruturas amorfas ou recristalização destes em novos minerais com quantidade menor que 5% de cristalinos.

A Figura 43 demonstra que o aumento da temperatura de sinterização da cerâmica 16 até 1250°C leva à mudanças significativas na composição mineralógica do material. A

intensidade total do difratograma diminuiu de 4000 para 3000 pulsos por segundo, o que significa uma diminuição na quantidade de frações cristalinas de minerais, especialmente de quartzo. É notável o aumento do nível da curva zero total, o que significa um ligeiro aumento no constituinte amorfo da cerâmica.

Os picos de perovskita $MgSiO_3$ e sodalite $Na_8 Al_6 Si_6 O_2 4 Cl_2$ desapareceram, mas o aparecimento das duas novas estruturas cristalinas (mulita $Al_4 SiO_8$ e sillimanita $Al_2 SiO_5$) claramente indica a síntese desses novos minerais com um aumento na temperatura de queima em $150^\circ C$, a mulita é um mineral de alta refratariedade, capaz de reter $Fe_2 O_3$, TiO_2 em solução sólida evitando que formem eutéticos, possui alta estabilidade química e baixo coeficiente de expansão térmico. A redução da quantidade de quartzo SiO_2 cristalino e da sílica SiO_2 amorfa principalmente de areia de fundição e decomposição das estruturas cristalinas da perovskita ($MgSiO_3$) e sodalita ($Na_8 Al_6 Si_6 O_2 4 Cl_2$) aumenta a possibilidade de síntese de dois novos minerais (mulita e sillimanita). O alto teor de alumina ($Al_2 O_3 = 23,1\%$) da argila natural (Tabela 05 FRX) e a alta porcentagem (83%) de argila contida na composição 16 também confirmam a validade desta suposição.

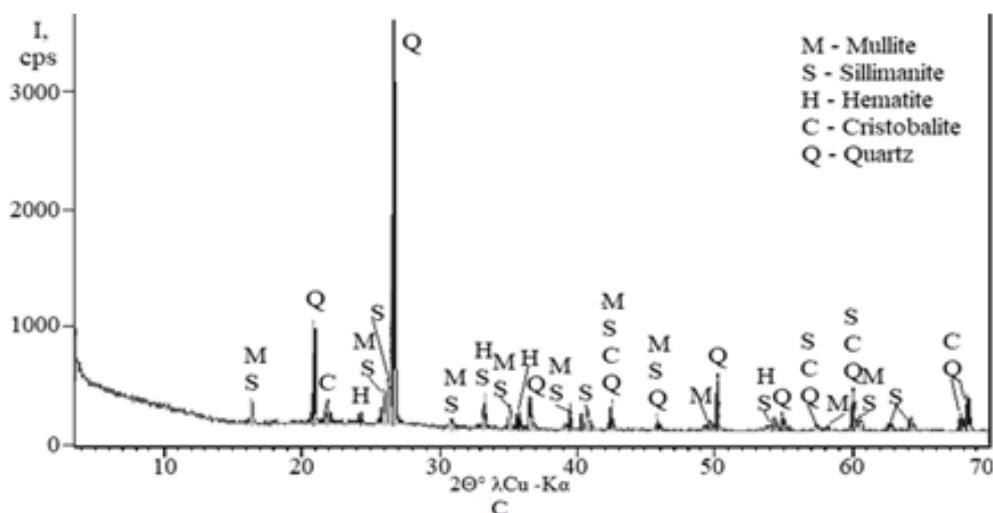


Figura 43 - Cerâmica 16 queimada a 1250°

Os componentes químicos das estruturas cristalinas destruídas evidentemente se tornaram parte de estruturas amorfas recém sinterizadas, aumentaram seu conteúdo e incorporaram às propriedades mecânicas das cerâmicas. A sillimanite foi obtida por meio de uma reação química de transporte a uma temperatura da zona quente de $1250^\circ C$ a $1140^\circ C$

O quadro 03 apresenta o resumo dos resultados das transformações mineralógica da composição da massa cerâmica contendo 83% de solo natural (argila) 10 % de areia de fundição e 7% de resíduo de flotação, sinterizado a 900, 1100 e $1250^\circ C$.

Quadro 3 - Resumo comparativo das análises das composições mineralógicas entre matérias primas e corpos de prova sinterizados em diferentes temperaturas.

Material Analisado		Composição	Fórmula
Matéria prima	Areia (A.F)	Quartzo	SiO ₂
	Resíduo de Flotação (R.F)	Barite Nantokite Ortoclasio Hotsonite Olivina Dickite	BaSO ₄ CuCl (cloreto de cobre) Al ₅ (SO ₄)(PO ₄)(OH)10•8H ₂ O KAlSi ₃ O ₈ (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ .
	Solo/Argila	Mica Caulinita Muscovita Microlina Quartzo	3(AlSi ₃ O ₁₀) (OH, F) ₂ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (K, Na) Al Si ₃ O ₈ SiO ₂
Cerâmica (traço 16):Composição: 83% Argila+7% R.F + 10% A.F	Temperatura °C	Composição	Fórmula
	900	Sodalita Hematita Perovskita Cristobalita Quartzo	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂ 4C ₁₂ Fe ₂ O ₃ CaTiO ₃ SiO ₂ SiO ₂
	1100	Sodalita Hematita Perovskita Cristobalita Quartzo	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂ 4C ₁₂ Fe ₂ O ₃ CaTiO ₃ SiO ₂ SiO ₂
	1250	Mulinita Sillimanite Cristobalita Quartzo	Al ₄ SiO ₈ Al ₂ Si O ₅ SiO ₂ SiO ₂

4.6 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DA CERÂMICA 1 e 16 DURANTE A SINTERIZAÇÃO COM TEMPERATURAS: 900°, 1100° E 1250°C

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em dois dos 20 traços sinterizados. A escolha dos dois traços foi definida pelo critério de melhores resultados quanto a resistência à flexão em três pontos. Também considerado o fato da massa cerâmica

utilizar o menor teor de areia de fundição e maior teor de resíduo de flotação. Cumprindo estes requisitos, realizou-se análise de microscopia eletrônica de varredura-MEV nos traços 01 e 16. O traço contendo 90% de solo natural e 10% de areia de fundição. O traço 16 contendo 83% de solo natural, 10% de areia de fundição e 7% de resíduo de flotação. Esta análise foi realizada sem custos adicionais, desta forma, foi possível realiza-la nas duas composições.

4.6.1 Traço 01 – Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV + EDS e Mapeamento 900°

A figura 44 apresenta a análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV do traço 01, sinterizado a 900°C e aumentado 5.000 vezes. É possível notar a interação entre as partículas de argila e areia de fundição iniciando a formação de estruturas amorfas com formato côncavo, também é perceptível a existência de fissuras na superfície indicando que o processo vítreo ainda está se iniciando existindo ainda espaço para ligações químicas e redução de poros e trincas. Esses espaços/trincas que resulta em redução da resistência a flexão e maior absorção de água uma vez que ainda não ocorreu a ligação completa entre os fundentes e o alto percentual de sílica.

Alves *et al.* (2012) atribui o uso de matérias primas ricas em feldspato o elevado potencial de formação da fase líquida durante a sinterização. Identificou na argila a presença de microclina que é um feldspato potássico (rico em silicato de alumínio combinados com sódio, potássio e eventualmente, bário). De acordo com Lira e Neves (2012) o feldspato microclina, apresenta solução sólida completa em altas temperaturas, mas apenas incompleta a baixas temperaturas. A interação entre grãos de quartzo e fundentes por não ser completa deixa uma quantidade de vazios significativos influenciando nas propriedades mecânicas da cerâmica.

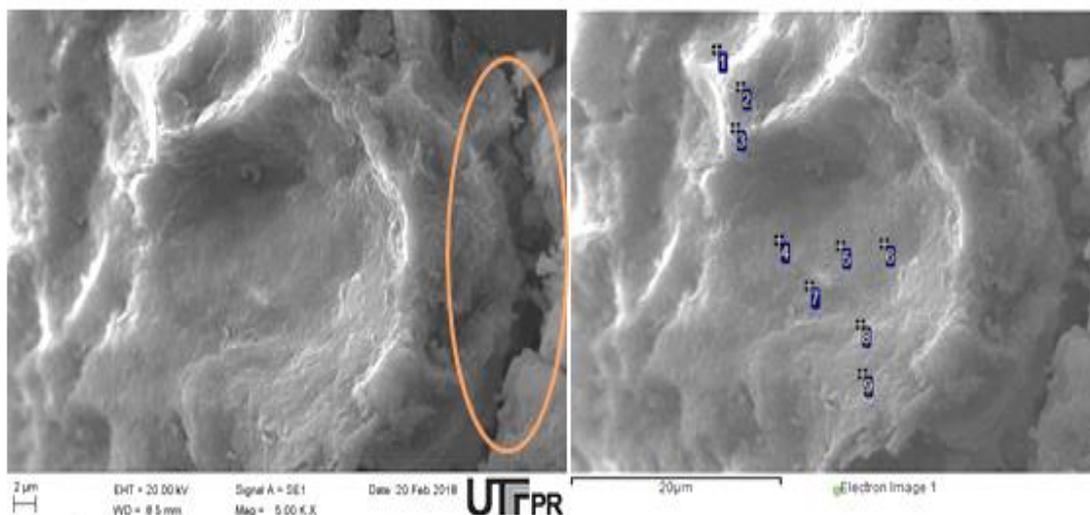


Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura + EDS. Traço 01 – 900 ° ampliação em 5000X

Realizou-se a tentativa da determinação mineralógica da amostra pelo método EDS (*Energy Dispersive System*) quantificando assim a composição química em pontos de uma determinada área da amostra. A tabela 22 apresenta os resultados obtidos em 09 pontos analisados. A presença de carbono foi identificado apenas no ponto 02, onde é a parte mais externa da partícula com baixo percentual de alumínio e ferro, enquanto pontos localizados na área côncava do ponto (4-9) apresenta altos teores de silício, alumínio, ferro, cálcio e até presença de titânio são identificados.

Tabela 22 – Análise micro química 09 pontos pelo método EDS

Análises	C	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1			6.56	88.65	0.93		3.86
2	37.73	0.26	1.41	58.93			1.67
3			11.80	80.61	1.37		6.21
4		0.50	31.44	47.77	3.21	1.15	15.94
5		0.56	30.70	46.27	2.50	0.90	19.07
6		0.52	29.83	52.23	3.11	0.83	13.48
7		0.64	31.49	49.26	4.17	0.81	13.63
8		0.59	31.10	49.84	2.83	1.72	13.91
9		0.53	31.23	50.80	3.06	2.47	11.93
Max.	37.73	0.64	31.49	88.65	4.17	2.47	19.07
Min.	37.73	0.26	1.41	46.27	0.93	0.81	1.67

A microclina encontrada no solo é um feldspatos potássicos (KAlSi_3O_8) atua ajudando na redução da temperatura de fusão do quartzo e ajudando a controlar a viscosidade, mas tem sua fase de fusão completa em temperaturas mais altas. A figura 45 apresenta o mapeamento da superfície, onde é possível visualizar a distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra. É possível notar que numerosas partículas de potássio estão distribuídas em toda superfície, o alto teor de alumínio presente no solo também é bem distribuído. Um ponto com maior concentração de sílica não ligada as partículas de ferro, potássio e alumínio é notada (cor verde) no canto superior do quadro

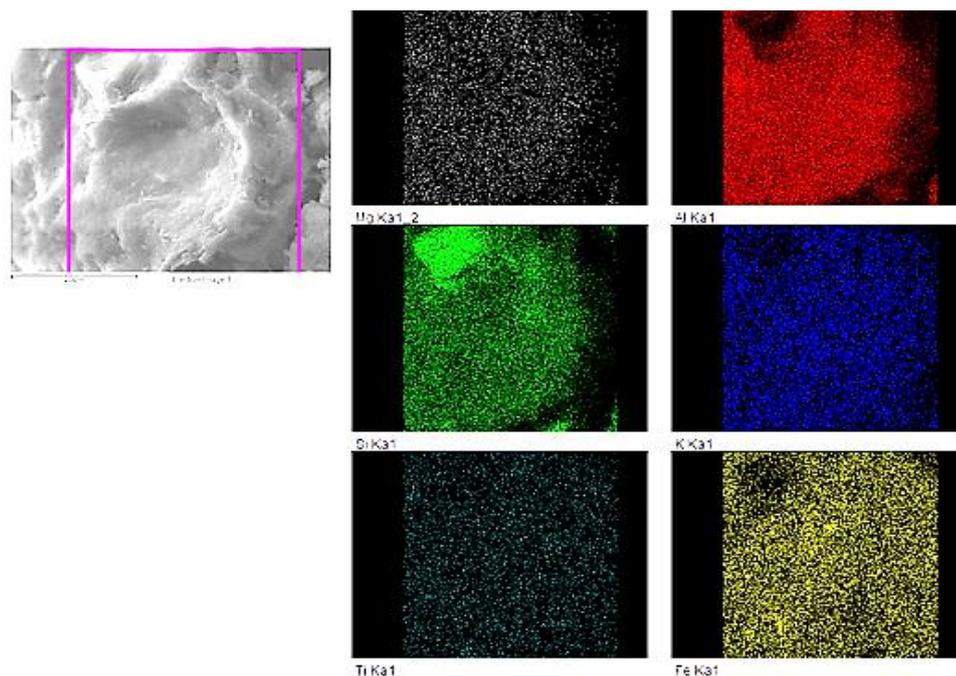


Figura 45 - Mapeamento. Massa cerâmica 01 sinterizada a 900°C.

Tais indicações quanto a composição química da amostra, indicam que o material irá fundir-se e melhorar suas propriedades mecânicas a medida que a temperatura de sinterização aumentar.

4.6.2 Traço 01 – Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV + EDS e Mapeamento a 1100°C

A figura 46 apresenta a imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1100°C, a ampliação em 300 vezes mostra transformação da sílica cristalina em sílica amorfa bem visível contendo muitos pequenos poros e micro fissuras entre as partículas ligadas. Segundo Mymrine (2013) os fundentes da massa cerâmica influenciam diretamente nas propriedades da cerâmica final, durante a sinterização parte dos componentes da massa cerâmica se transforma em líquido viscoso devido a inserção dos fundentes que baixam a temperatura de fusão, este líquido aumenta à medida que a temperatura também aumenta e ocupa espaços vazios entre as partículas refratárias, essa ligação influencia na redução da porosidade gerando também retração do corpo cerâmico. Na figura A com a superfície ampliada em 500X nota-se contornos de grãos de quartzos cobertos pelos fundentes e fase amorfa muito visível. Na figura B com área ampliada em 3.000X é possível visualizar as micro trincas e a uma superfície irregular.

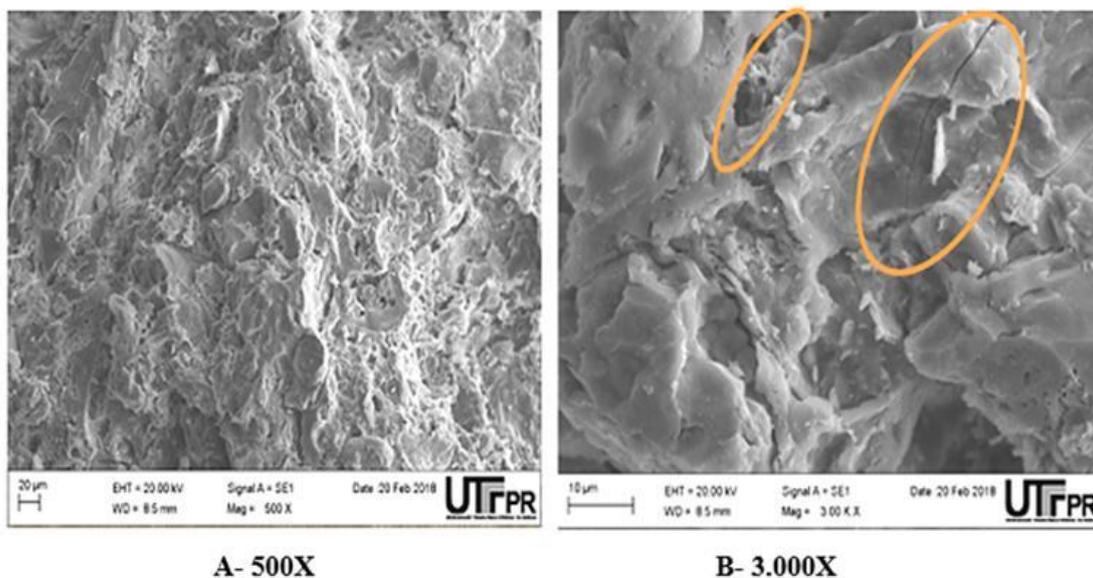


Figura 46– Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica traço 01 sinterizada a 1100°

Para melhor compreensão da micro estrutura química da superfície da amostra realizou-se o EDS em 09 pontos a fim de levantar a distribuição quantitativa dos elementos químicos da superfície da amostra.

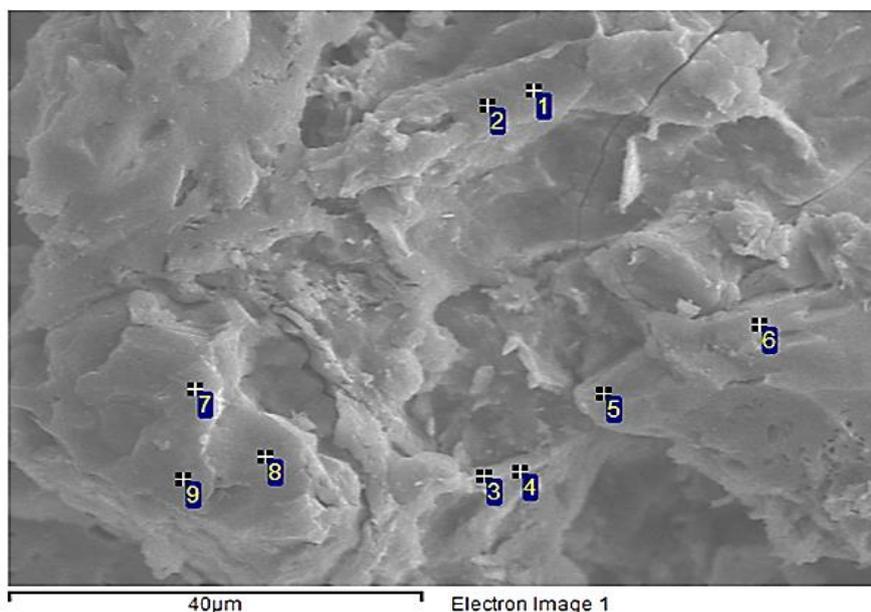


Figura 47–EDS em 09 pontos do traço 01 sinterizado a 1100°

A tabela 23 apresenta a distribuição química em cada ponto. Presença de carbono, silício, alumínio e ferro são predominantes no material. Pelo alto teor desses elementos, é possível afirmar que a cerâmica ainda pode suportar temperaturas mais altas sem sofrer deformações e ter ganhos significativos em outras propriedades como absorção de água (devido a redução da porosidade do material diminuir ainda mais a medida que a temperatura aumentar)

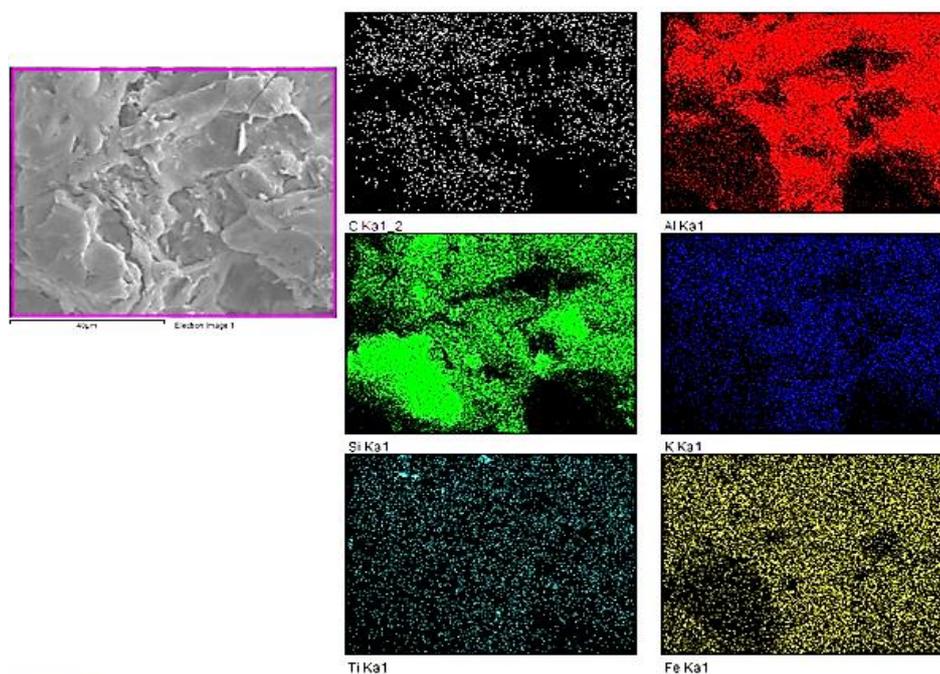
e influenciando no ganho de resistência à flexão, quanto mais ligados os grãos estiverem mais resistência mecânica a peça ganhará.

Tabela 23 - Composição química mapeamento

Análises	C	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1	40.63		19.05	25.48	2.08	0.59	12.18
2		0.56	30.40	46.76	3.25	0.79	18.24
3		0.66	30.58	50.28	3.23	1.01	14.25
4			30.12	48.39	3.59	1.17	16.72
5			17.43	70.30	2.11	0.56	9.60
6		0.59	31.86	57.00	3.84		6.71
7	58.91		0.23	40.30			0.56
8	50.57			48.82			0.60
9	19.14		1.68	77.03			2.15
Media	42,31	6,03	16,61	51,6	3,02	3,38	10,16
Max.	58.91	0.66	31.86	77.03	3.84	1.17	18.24
Min.	19.14	0.56	0.23	25.48	2.08	0.56	0.56

Através do mapeamento é possível notar como a distribuição da composição química na superfície da amostra se distribui. A ligação da sílica com alumínio e ferro pode ser avaliada observando as imagens da figura 48. É possível verificar que alguns pontos de sílica não estão ligados às partículas de ferro e alumínio e que o titânio mesmo em pequena quantidade na massa cerâmica desempenha ligações importantes com os demais componentes estando distribuído por toda superfície do material

Alumínio sílica, potássio e ferro estão distribuídos na superfície da amostra de forma abundante.



OXFORD
Figura 48- Mapeamento composição 01 a 1100°C

4.6.3 Traço 01 – Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV + EDS e Mapeamento 1250°C

A figura 48 apresenta a imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura da superfície da massa cerâmica sinterizada em 1250°C aumentada em 500 vezes é possível identificar aumento da fase vítrea em toda superfície com redução de poros e trincas. No entanto, ainda há espaços vazios na superfície da amostra, indicando a possibilidade percolar água entre a superfície, um grão de sílica coberto por fundentes é observado. A ampliação em 3.000 vezes possibilita visualizar os grãos amorfos de sílica recobertos ligado quimicamente devido à forte interação química com os fundentes presentes tanto no resíduo da flotação como no solo.

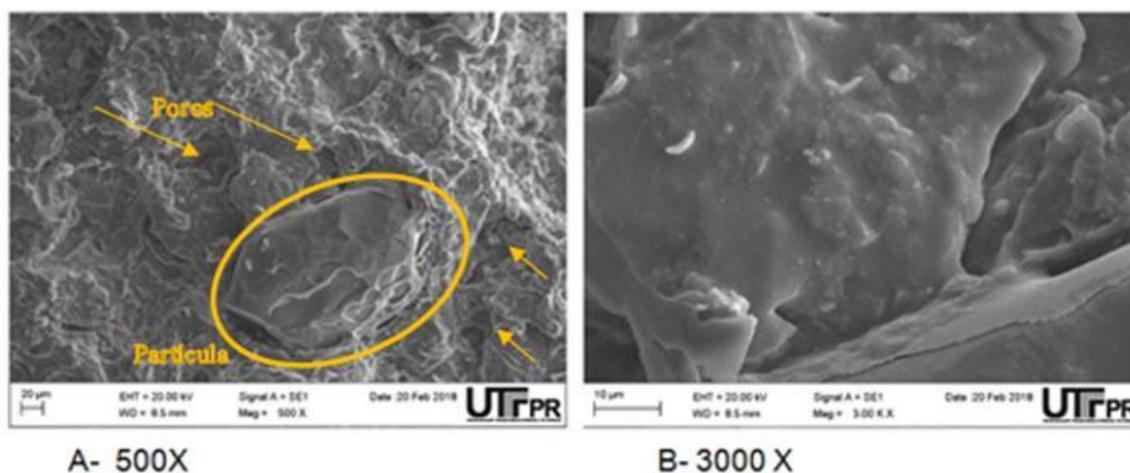


Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura, traço 01 aumentado em 500 e 3000 vezes.

Para melhor compreensão da composição química da superfície da amostra, realizou-se a micro análise química através do EDS. Foram selecionados 08 pontos da área da superfície

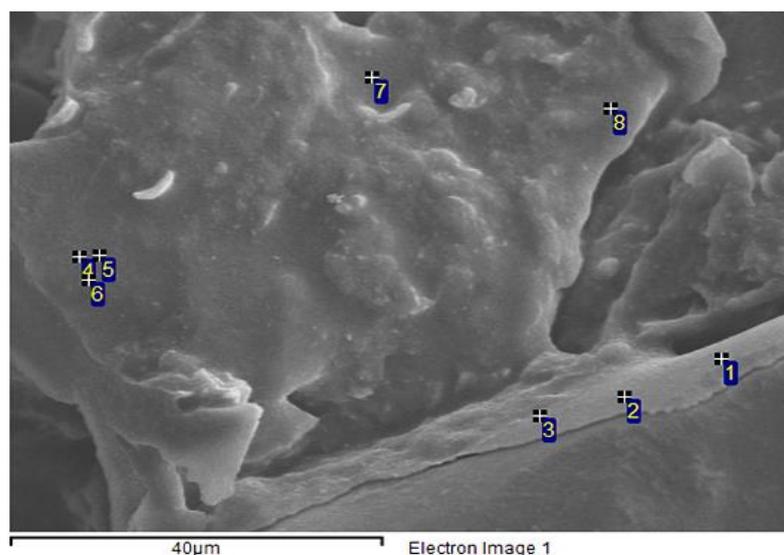


Figura 50–EDS traço 01 a 1250°C

Quadro 4 - Análise da área traço 01 sinterizado a 1250° - EDS

Análise da área	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Sum Spectrum	53.96	0.28	0.34	8.78	30.00	1.23	0.15	0.34	4.91

O quadro 04 apresenta a análise microquímica da área da superfície total, a presença de sílica diminui à medida que há a identificação de átomos de oxigênio em abundância.

A tabela 24 apresenta os principais elementos químicos nos pontos selecionados. Dos 08 pontos analisados a sílica é o componente químico mais abundante, chegando a conter até 98% (pontos 5,6 e 7 com maiores teores de sílica) do total de 100% dos componentes químicos

encontrados no ponto, seguido por alumínio, ferro e potássio. A presença do carbono se dá devido a queima de impurezas contidas nas matérias primas.

Tabela 24 - Composição química mapeamento traço 01 sinterizado a 1250°C

Análise	C	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1		2.08	14.42	65.91	5.54	0.79	11.26
2		1.92	15.35	66.22	5.94	0.94	9.62
3	45.59	1.27	11.09	29.39	2.15	0.72	9.80
4	64.76		0.17	35.07			
5	58.47		0.48	40.40	0.24		0.41
6			1.02	98.10			0.88
7			1.96	95.71	0.77		1.55
8		0.45	16.51	74.92	2.53	0.54	5.05
Max.	64.76	2.08	16.51	98.10	5.94	0.94	11.26
Min.	45.59	0.45	0.17	29.39	0.24	0.54	0.41

O mapeamento da superfície apresentado na figura 50 apresenta a presença dos principais componentes químicos: alumínio, sílica, potássio, titânio e ferro.

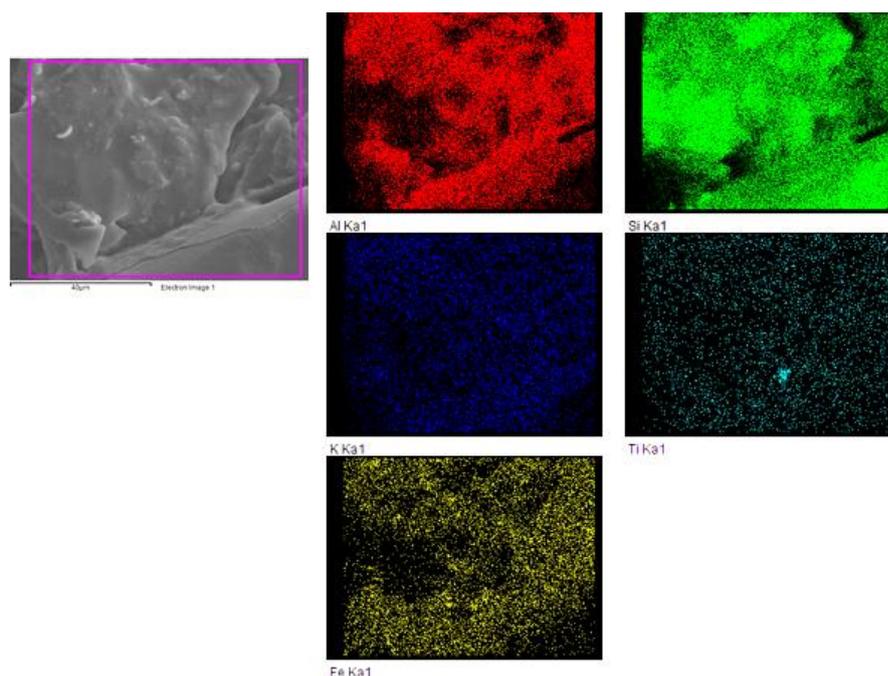


Figura 51 - Mapeamento superfície cerâmica 01 sinterizada a 1250°C

4.6.4 Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 900°C

A análise de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica 16 sinterizada a 900°C apresenta da na figura 51, demonstra uma superfície bastante irregular com início da destruição dos grãos de sílica ligando-se outros materiais, pequenos grãos lamelares são visto na superfície da amostra. Alves et al. (2012) atribui o uso de matérias primas ricas em feldspato o elevado

potencial de formação da fase líquida durante a sinterização. Identificou-se nas matérias primas a presença de ortoclásio (resíduo de flotação), microclina (solo) que são feldspato potássicos, ricossilicatos de alumínio combinados com sódio, potássio e eventualmente, bário. De acordo com Lira e Neves (2012) os feldspato alcalinos ortoclásio e microclina, apresentam solução sólida completa em altas temperaturas, mas apenas incompleta a baixas temperaturas. Corroborando assim para a compreensão das trincas e poros sem completas interações químicas.

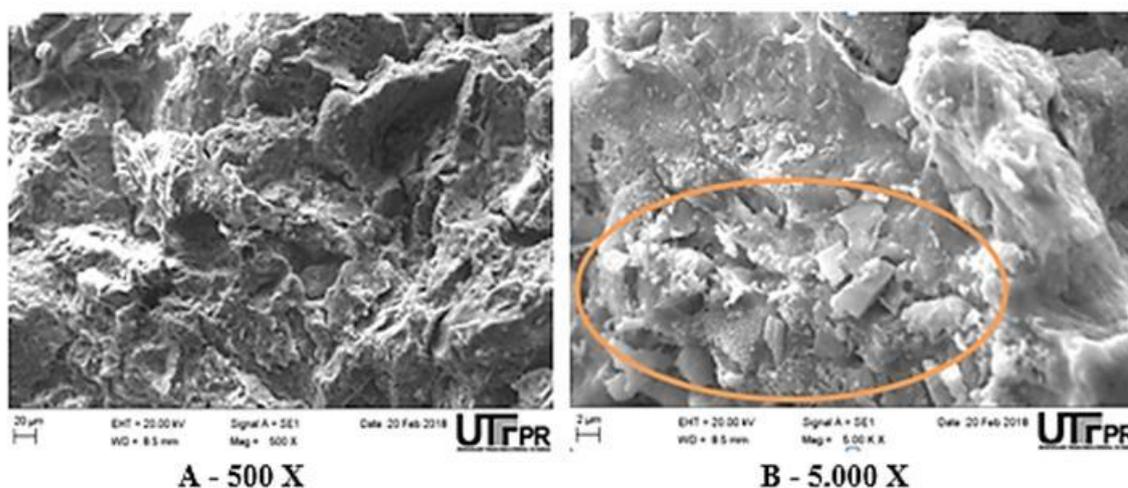


Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura sintetizado a 900°C

A figura 52 apresenta a ampliação da superfície em 5000 vezes e 8000 vezes. É possível verificar partículas não sinterizadas totalmente mesmo com o início de uma fase vítrea, poros, trincas e fase amorfa são bem visíveis na superfície do material.

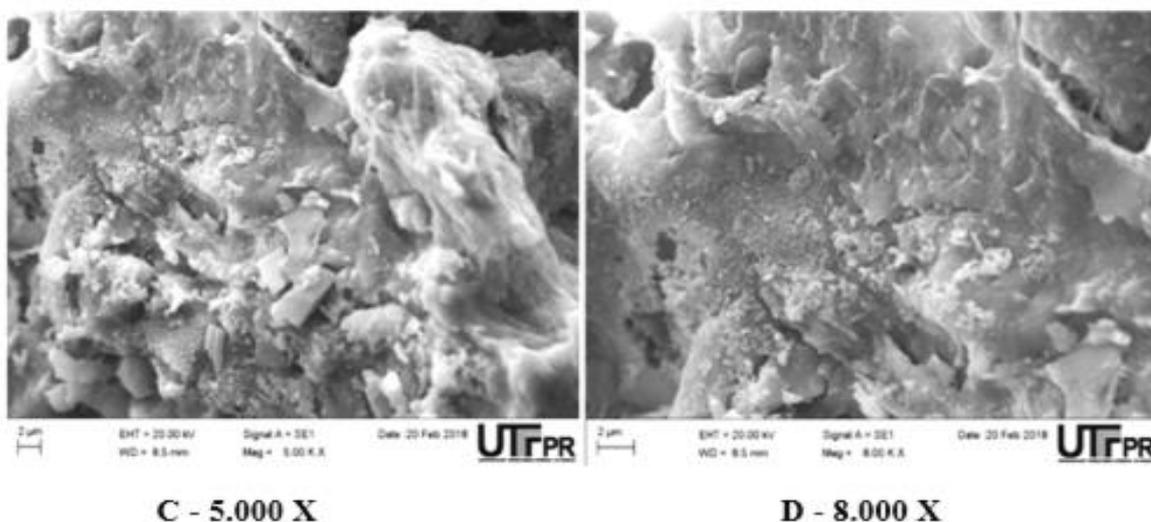


Figura 53 -Microscopia eletrônica de varredura cerâmica 16 sintetizado 900°
C- ampliado em 5000 e D- ampliando em 8000 vezes.

A figura 53 apresenta a área da amostra selecionada para melhor compreensão microquímica da superfície através do método de Energia Dispersiva de Raios X- EDS, seis pontos da foram selecionados.

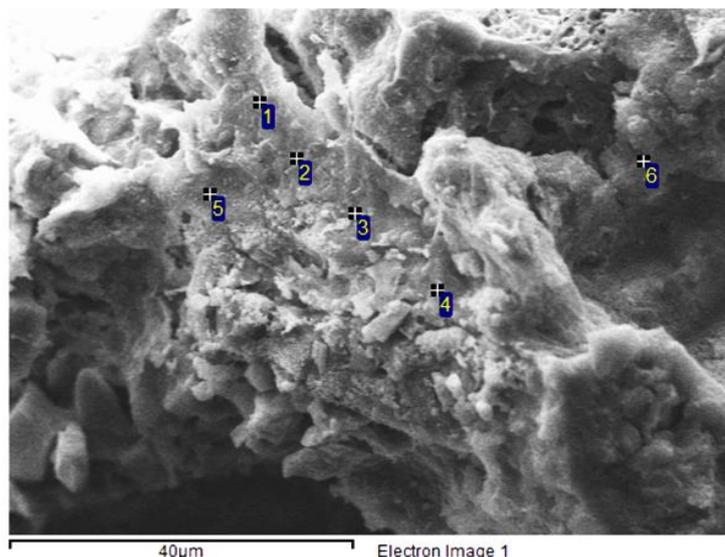


Figura 54–EDS cerâmica traço 16 sinterizado 900°C

A tabela 25 apresenta o resultado da análise microquímica da superfície da amostra. Sendo possível afirmar que a presença de sílica, alumínio e ferro estão bem distribuída na superfície do material. Também verificou-se que com o aumento da presença de ferro e zinco (3,5), há uma redução no teor de sílica e alumínio e que titânio e magnésio em maiores teores também reduziram a presença de sílica (ponto 5).

Tabela 25 - Composição química do mapeamento da cerâmica sinterizada a 900°C.

Pontes	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn
1		0.93	30.11	50.67	3.35		0.78		14.16	0.00
2		0.74	30.55	49.38	3.41	0.57	0.92	0.80	13.62	0.00
3		0.74	27.08	47.52	1.76		1.31	2.47	17.43	1.69
4		0.86	30.71	53.01	2.30		0.93	1.77	10.43	0.00
5		0.76	28.89	45.84	1.62		1.15	3.25	16.11	2.38
6	0.71	1.15	28.16	47.57	4.27	0.89	0.80		16.44	
Max.	0.71	1.15	30.71	53.01	4.27	0.89	1.31	3.25	17.43	2.38
Min.	0.71	0.74	27.08	45.84	1.62	0.57	0.78	0.80	10.43	0.00

A visualização da distribuição das partículas pode ser conferida na figura 54. Observa-se maior complexidade química onde magnésio, alumínio, sílica, potássio titânio, manganês, ferro e zinco estão presentes na superfície da amostra.

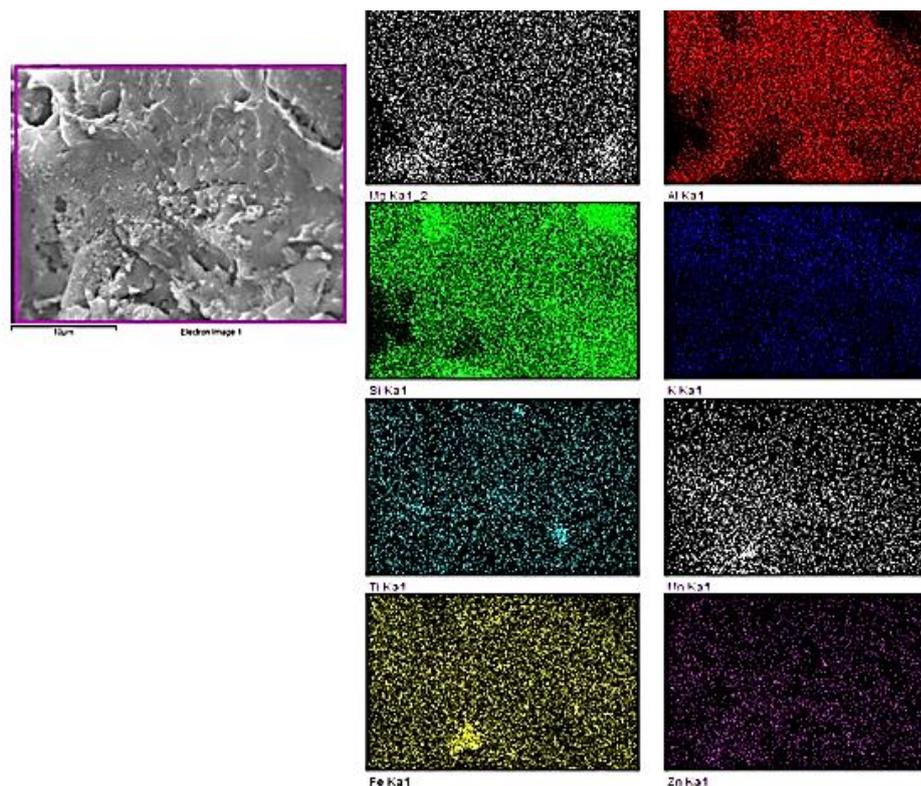
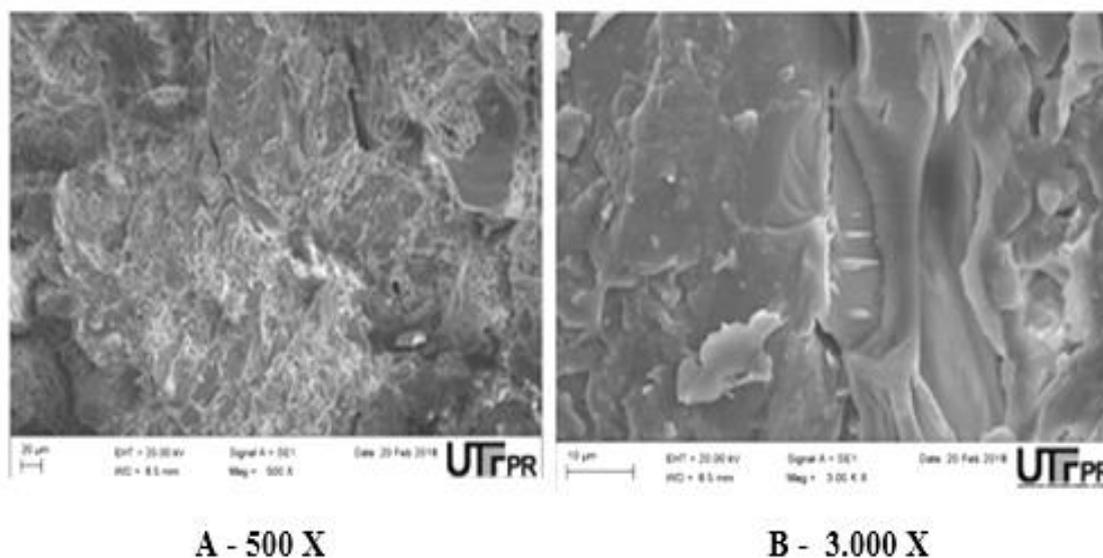


Figura 55 - Cerâmica 16 sinterizada a 900°C

4.6.5 Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 1100°C

A figura 56 apresenta imagens da superfície da cerâmica 16 sinterizada a 1100°C ampliada em 500 X e 3.000 X. Ampliada a superfície em 500x é possível notar uma superfície rugosa, que é resultado do resfriamento da peça onde as partículas de quartzo que se expandiram durante a sinterização se contraem durante o resfriamento. A ampliação em 3.000X é visível a redução significativa de poros e contornos de grãos na superfície da amostra, a influência dos fundentes que infiltrarão nos espaços resultaram em maior viscosidade da massa cerâmica e fundiram-se com a superfície do quartzo.



A - 500 X **B - 3.000 X**
Figura 56– Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica sinterizada 1100°C.

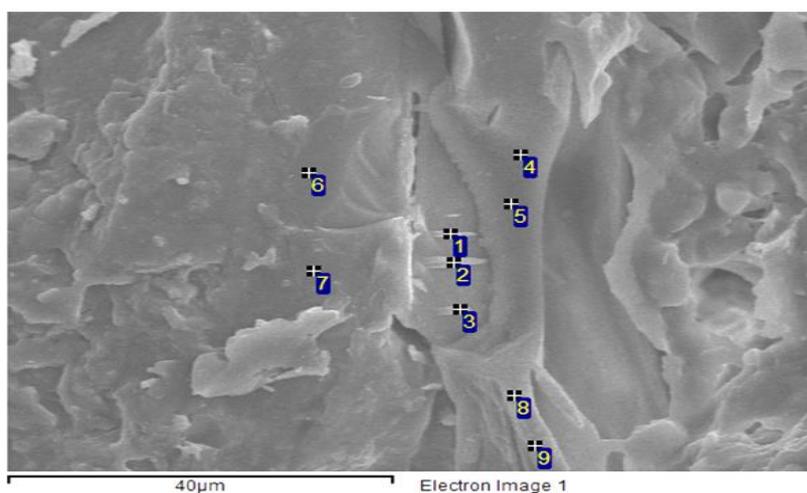


Figura 57– Mapeamento da cerâmica sinterizada 1100°C.

Tabela 26 - Composição química do mapeamento da cerâmica sinterizada a 1100°C.

Pontos	C	Mg	Fe	Al	Si	K	Ca	Ti
1		6.25	21.15	16.24	31.39	3.51	19.83	1.63
2		6.10	19.63	16.86	32.39	3.30	20.28	1.45
3		6.30	20.54	17.13	31.05	2.99	20.56	1.43
4		1.26	70.71	6.83	14.25	3.62		3.32
5		3.50	54.53	12.50	23.29	3.68		2.49
6	62.71				37.29			
7			9.71	1.68	87.86	0.75		
8		5.55	39.77	18.27	31.92	3.09		1.40
9	12.86	1.71	43.73	9.80	26.19	3.98		1.73
Max.	62.71	6.30	70.71	18.27	87.86	3.98	20.56	3.32
Min.	12.86	1.26	9.71	1.68	14.25	0.75	19.83	1.40

O mapeamento foi realizado e a distribuição dos elementos na superfície da amostra pode ser conferida na figura 57, é possível notar que ferro, alumínio e potássio estão ligados na mesma distribuição longitudinal na área da amostra enquanto a sílica tende a se acumular no

sentido contrário. Os principais elementos identificados na área mapeada foram sílica, alumínio ferro e potássio

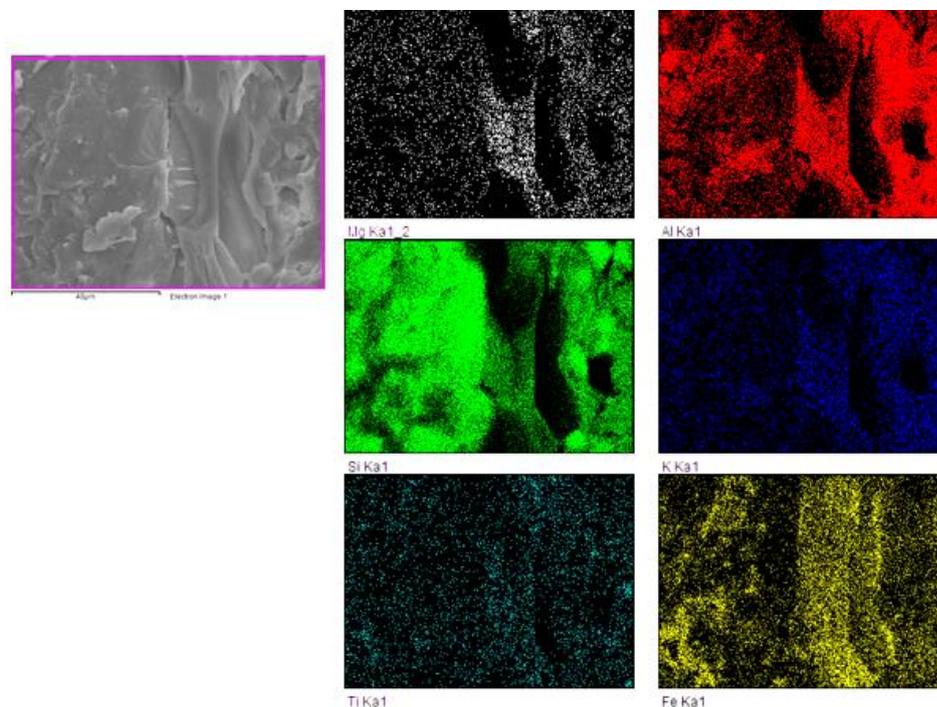


Figura 58 - Mapeamento Cerâmica 16 sinterizada a 1100

4.6.6 Traço 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura a 1250°C

Santos (2017) atribui ao aumento da temperatura de sinterização da mica, caulinita e quartzo ao aumento da densificação da fase vítrea contribuindo na difusão dos átomos de Si, Al e O. Concluindo que o aumentando da área de contato favorece a cinética das reações atômicas e a formação de novas fases cristalinas.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura demonstradas na figura 58 apresentam uma superfície com ligações químicas mais consistentes. É possível ver o crescimento da fase vítrea com todas as partículas ligadas ainda que existam espaços entre as ligações nota-se uma superfície irregular, porém sem a presença de grãos nem de contornos de grãos, indicando maior fase vítrea, resultando em menor quantidade de poros, menor absorção de água e maior retração do corpo cerâmico.

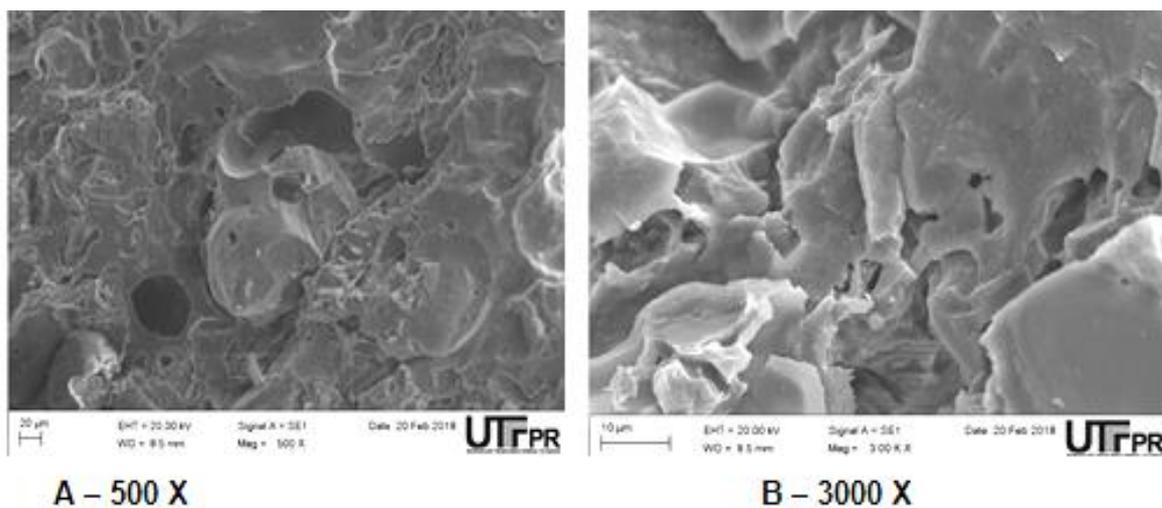


Figura 59–Microscopia eletrônica de varredura, cerâmica sinterizada a 1250°C

A figura 59 apresenta a área selecionada para análise de EDS, foram selecionados 07 pontos na área da amostra.

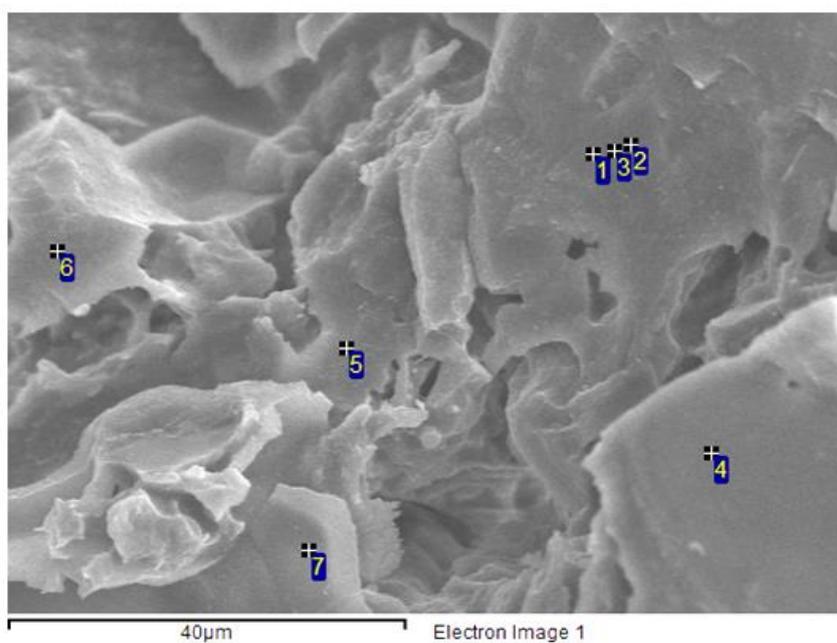


Figura 60 - Mapeamento cerâmica sinterizada a 1250°C

Quadro 5 - Composição micro química área cerâmica 16 sinterizada a 1250

O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ba
51.88	0.25	10.47	27.08	1.05	0.28	0.48	6.69	1.80

A tabela 27 apresenta o resultado da análise microquímica dos pontos selecionados. Observou-se a presença predominante de sílica, o que justifica os minerais de quartzo e cristobalita encontrados na análise de difração de raios X (item 4.6.1). A formação de mulinita e sillimanita também pode ser justificada com altos teores de alumínio observados nos pontos selecionados. O titânio e bário presentes no resíduo de flotação desempenhando papel de fundentes diminuindo a temperatura de fusão da sílica e a 1250°C melhorando a quantidade da fase vítrea da cerâmica implicando em melhorias na resistência à flexão, significativamente. A presença do carbono nos pontos 3, 4 e 7, está relacionado a queima das impurezas das matérias primas.

Tabela 27– Composição química cerâmica 1250°C

Análise	C	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ba
1		0.76	16.58	59.17	3.97	1.11		7.04	11.38
2			16.54	55.56	4.16	0.84		11.34	11.56
3	54.82	0.29	9.89	23.72	1.46	0.36	0.55	5.11	3.80
4	40.39			59.16				0.45	
5		0.45	24.84	57.52	4.19	1.05	2.91	9.03	
6			23.87	51.49	2.47			17.44	4.73
7	54.79	0.28	17.64	20.26	1.11	0.29	0.51	5.13	
Max.	54.82	0.76	24.84	59.17	4.19	1.11	2.91	17.44	11.56
Min.	40.39	0.28	9.89	20.26	1.11	0.29	0.51	0.45	3.80

O mapeamento permite visualizar a distribuição dos elementos químicos, o ferro, titânio, cálcio e potássio, ainda que em menor percentual estão distribuídos de forma equilibrada na superfície da amostra, alumínio e sílica se concentram nos mesmos pontos sendo possível notar partículas de sílica em fase vítrea abundante no canto inferior do quadro que a representa.

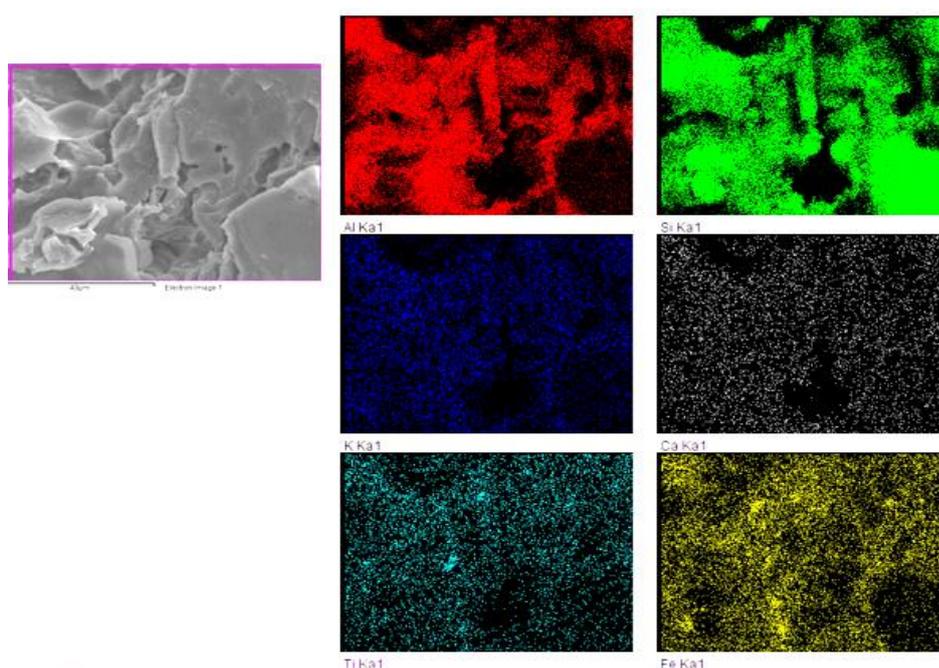


Figura 61 - Mapeamento Cerâmica número 16 sinterizada 1250 graus

4.7 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Com o objetivo de analisar aspectos ambientais, utilizou-se a ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado para obtenção do líquido lixiviado em laboratório. A NBR 1004:2004 - Resíduos sólidos – Classificação para a classificar os resíduos identificados nas análises químicas.

a) resíduos classe I – Perigosos: Aqueles que apresentam periculosidade,

b) resíduos classe II – Não perigosos; resíduos classe II A – Não inertes. – resíduos classe II B – Inertes

RIBEIRO (2008) desenvolveu pesquisa, utilizando escória de fundição rica em metais (Si-66,83%, Fe₂O₃-5,8%, Al₂O₃-12,92%), obtendo ganhos nas propriedades mecânicas resultados relacionados a lixiviação que atendem a legislação Brasileira, gerando impacto positivo ao meio ambiente, diminuindo uma grande quantidade de resíduos industriais que contaminam o ambiente quimicamente.

Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram previamente identificados nas análises de FRX. Dispostos no quadro 5 são classificados da seguinte forma:

Quadro 6 -CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

Código de identificação	Anexo da Norma	Parâmetro	Classificação	Limites Estabelecidos (mg/L)
A 016	H – Resíduos não perigosos	Areia de fundição	Não perigo	N.A
D006 (7440-39-3)	F – Resíduos perigosos	Bário	Perigoso	70
D008 (7439-92-1)	F – Resíduos perigosos	Chumbo	Perigosos	1,0
N.A	G – Resíduos inertes	Alumínio	Inerte	0,2
N.A	G – Resíduos inertes	Ferro	Inerte	0,3
N.A	G – Resíduos inertes	Manganês	Inerte	0,1
N.A	G – Resíduos inertes	Zinco	Inerte	5,0

Para análise de lixiviação, realizou-se o procedimento para extração do líquido lixiviado de acordo com a ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado nas cerâmicas sinterizadas a 1100°C. A classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente. Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos -

perigosos e não perigosos, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte. O ensaio de solubilização foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental seguindo a Norma Técnica Brasileira – NBR 10006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Após ter sido preparado, o solubilizado foi analisado. A análise do líquido lixiviado foi realizado pelo laboratório TECLAB em São José dos Pinhais, utilizando para levantamento dos parâmetros normas internacionais tais quais: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (3500 Ba; 3500-K/B).

Quadro 7 - ANÁLISE DO LÍQUIDO LIXIVIADO CERÂMICA 16 SINTERIZADA A 1250°C

Parâmetro	Normas / Método	Limite da metodologia mg/L ⁻¹	Limite (anexo F) NBR 1004 mg/L ⁻¹	Valor Obtido mg/L ⁻¹
Bário	Standard Methods 3500 Método 3111 B	0,5	70	4,8
Chumbo	Standard Methods 3500 Método 3120B (Determinação)	0,01-0,1	1,0	<0,1
Potássio	Standard Methods 3500 K/B. Method 3111 B	5,0	N.A	5,9
Zinco	Standard Methods Método 3111 B (Determinação)	0,5	5,0	<1,0

Pode-se atribuir a retenção dos metais potencialmente tóxicos a alotropia dos minerais e metais contidos na massa cerâmica, a alotropia é a capacidade de um elemento químico formar diferentes substâncias simples que diferem-se entre si no que diz respeito a suas estruturas cristalinas ou atomicidade (CALLISTER E RETHWICH, 2008). O solo e a areia de fundição rico em sílica quando sinterizado alteram sua forma alotrópica, encapsulando assim as partículas de chumbo, zinco e bário existentes no resíduo de flotação da galena e cerusita. Assim sendo, ao final das análises do líquido lixiviado pode-se afirmar que a cerâmica produzida é ambientalmente limpa e segura, contendo em sua composição metais antes potencialmente tóxicos para o meio ambiente e agora completamente ligados aos minerais do solo e areia de fundição, não apresentando nenhum perigo a saúde do homem ou ao meio ambiente. Os documentos referente às análises laboratoriais podem ser conferidas nos anexos 2 e 3.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÃO GERAL

Nesta pesquisa foram desenvolvidas 20 diferentes composições para fabricação de cerâmicas utilizando resíduos como substitutos de recursos naturais. A areia de fundição foi utilizada em todas as massas cerâmicas e os resíduos da flotação de galena e cerusita, foi utilizado em 15 das 20 composições. Para todas as cerâmicas foram realizadas análises físico químicas como DRX, FRX, EDS, MEV e Mapeamento, bem como análises mecânicas, tais quais: retração, densidade, absorção de água, resistência à flexão em 3 pontos.

Observou-se que a adição de areia de fundição reduz a retração dos corpos cerâmicos em todas as temperaturas e que o resíduo de flotação influencia na retração já nas primeiras temperaturas. A retração a 900°C das cerâmicas sem a introdução do resíduo de flotação e com areia de fundição variando de 10 até 30% apresentou resultados entre 2,10 mm até 1,19 mm respectivamente, enquanto a 1250°C a retração da cerâmica com 10% de areia de fundição teve retração de 3,99mm e com 30% de areia de fundição se observou uma retração de 2,14 mm. Nas cerâmicas contendo resíduo de flotação e areia de fundição, observou-se que quanto maior os teores dos resíduos na massa cerâmica menor a retração da peça em todas as temperaturas. A adição de 7% de resíduo de flotação e 10% de areia a 900°C resultou em cerâmica com retração de 1,43 mm e a 1250°C retração de 3,36 mm enquanto a cerâmica contendo 30% de areia de fundição a 900°C resultou em uma cerâmica com 0,80mm de retração e a 1250°C uma retração de 2,06 foi observada.

Em relação à absorção de água todos as cerâmicas atendem à norma regulamentadora NBR 15270-1 (ABNT 2005 - Componentes cerâmicos) que estabelece limite de absorção e água maior que 8% e menor que 22%. Observou-se que até 1200°C todas as cerâmicas atendem a norma regulamentadora, acrescentando também as cerâmicas de 01 até 11 sinterizadas até 1250°C. As cerâmicas de 12 a 20 sinterizadas a 1250°C apresentam índices de absorção de água fora dos limites estabelecidos pela NBR 15270 (ABNT, 2005), mas dentro dos limites que atendem a NBR 13817 (ABNT 1997 – Placas cerâmicas para revestimento - Classificação), que estabelece limites para classificação de porcelanatos prensado e de acordo com tabela 3 da norma se enquadrando como produtos do grupo II semi-poroso (BIIa e BIIb), onde o índice de absorção e água é limitado para o grupo IIa em 3 até 6% (cerâmicas 18 a 20) e entre 6 até 10% (cerâmicas de 12 a 17).

As resistências à flexão em três pontos (ou módulo de ruptura) avaliam a quantidade de força que a cerâmica suporta antes de quebrar. Os valores obtidos para tal módulo de ruptura variaram na cerâmica contendo 30% de areia de fundição e 70% de argila foram de 1,51MPa sinterizada a 900°C e 4,48MPa sinterizada a 1250°C. Na cerâmica contendo 10% de areia de fundição e 90% de argila sinterizada observou-se resistências variando de 3,81 MPa sinterizada a 900°C até 9,31MPa sinterizada a 1250°C. Com 2% de resíduo de flotação e areia de fundição variando de 10 até 30% as resistências observadas variaram de 2,53MPa para massa cerâmica contendo 30% de areia de fundição sinterizada a 900°C até 8,66 MPa para cerâmica contendo 10% de areia de fundição sinterizada a 1250°C. Com 5% de resíduo de flotação inseridos na massa cerâmica e areia de fundição variando de 10 até 30% as resistências observadas foram de 1,76 MPa na cerâmica contendo 30% de areia de fundição sinterizada a 900°C e 8,81 MPa na massa contendo 10% de areia de fundição sinterizado 1250°C na massa contendo 10% de areia de fundição. Por fim, a inserção de 7% do resíduo de flotação apresentaram resistências variando e 1,91MPa na cerâmica contendo 30% de areia e sinterizada a 900°C até 10,08 MPa contendo 10% de areia de fundição e sinterizada a 1250°C, apresentando melhores resistências na massa cerâmica contendo 10% de resíduo de areia de fundição. Conclui-se que a temperatura e o percentual de areia de fundição exercem importante influência nos resultados nas resistências à flexão observadas.

O resíduo da flotação não impactou significativamente os resultados de densidade das cerâmicas quando foram comparadas as massas cerâmicas contendo teores variando de 2 a 7% de flotação. Observou-se em todas as massas cerâmicas o aumento da densidade diretamente relacionado ao aumento da temperatura, ainda que tenham sido insignificantes. No resíduo contendo 2% de resíduo de flotação e 10% de areia de fundição a densidade a 900°C foi de 1,69, enquanto para a massa cerâmica contendo 30% de areia de fundição e 2% de resíduo de flotação, sinterizada na mesma temperatura a densidade observada foi de 1,63. Já para as mesmas massas cerâmicas a 1250°C observou-se densidade de 1,87 e 1,72 respectivamente. Para massas contendo 5% de flotação observou-se variação na densidade a 900°C de 1,70 para massa com 10% de areia de fundição até 1,65 para massa contendo 30% de areia de fundição. A 1250°C a para massas com 10% de areia de fundição a densidade variou de 1,84 até 1,71 na massa contendo 30% de areia de fundição. Contendo 7% de resíduo de flotação, as massas tiveram uma variação 1,72 na cerâmica contendo 10% de areia sinterizada a 900°C e 1,71 na cerâmica contendo 30% de areia de fundição.

Do conjunto de cerâmicas testadas com diferentes teores de resíduo de flotação e areia de fundição, a cerâmica 16 na temperatura de 1250°C obteve o melhor resultado de resistência à flexão em comparação à todas as outras na mesma temperatura, alcançando 10,8 MPa. A 1100°C, 4,21MPa e a 900°C 3,89MPa. Portanto, partindo dos resultados do módulo de resistência à flexão, optou-se por realizar análises químicas e mineralógicas na cerâmica de número 16. Realizou-se análise de DRX, FRX, MEV e MAPEAMENTO nos corpos cerâmicos para melhor compreensão de sua composição química e da visualização da sua superfície em três temperaturas 900°C, 1100°C e 1250°C. As análises de DRX demonstraram insignificantes alterações mineralógicas nas temperaturas de 900°C, 1100°C, no entanto, o aparecimento de perovskita é incomum abaixo de 1000°C, atribuiu-se esse aparecimento a complexa interação química entre resíduo da flotação, areia de fundição e solo. Os componentes químicos do resíduo de flotação são complexos, sendo difícil prever o comportamento das interações químicas e os efeitos destas interações a medida que a temperatura aumenta. O aparecimento de um raro mineral em temperatura abaixo de 1000°C é um exemplo desta imprevisibilidade das interações durante as temperaturas de queima. A 1250° o aparecimento de Sillimanita foi obtida por meio de uma reação química de transporte a uma temperatura da zona quente entre 1140 e 1250 °C.

O ensaio do líquido lixiviado demonstra que metais potencialmente perigosos à saúde e ao meio ambiente presentes nos resíduos ficam encapsulados quando a fase vítrea da cerâmica é abundante (quanto mais alta a temperatura mais encapsulados), colaborando assim para o desenvolvimento de materiais sustentáveis resolvendo um problema ambiental existente a mais de vinte anos na cidade de Adrianópolis.

O resíduo de flotação é rico em fundentes que auxiliam na redução do ponto de fusão da massa cerâmica preenchendo os espaços vazios entre as partículas da areia de fundição que trabalha como esqueleto para cerâmica manter sua forma. Os fundentes possuem ponto de fusão muito abaixo ao da areia de fundição que é acima de 1700°C auxiliando na redução dos poros e no ganho de resistências mecânicas. Os fundentes identificados no resíduo de flotação foram: potássio (490°C), fósforo (340°C), magnésio (650°), bário (723°C), silicato de sódio (1088°C) e manganês (1246°C). A introdução do resíduo de flotação colaborou para evitar a redução da peça cerâmica, apresentando menores resultados de retração.

Conclui-se que os resíduos de flotação de galena e cerusita, areia de fundição e solo local natural podem ser utilizados para fabricação de blocos cerâmicos, atendendo às normas regulamentadoras Brasileiras com teores de resíduo de flotação variando de 2 a 7% e teor de areia de fundição variando de 10 a 30% especialmente sinterizados até 1200°C. Podendo as

cerâmicas produzidas serem caracterizadas como blocos cerâmicos para vedação uma vez que atendem os limites do módulo de resistência mecânica superiores a 1,5MPa e absorção de água superior a 8% e inferior a 22% em todas as composições sinterizadas até 1200°C. Para utilização das cerâmicas de 12 a 20 sinterizada em 1250°C a absorção de água não atende os limites da NBR 15270-1 (ABNT 2005), mas apresentam os melhores resultados de resistência a flexão e índices de lixiviação dentro dos limites estabelecidos pela NBR 13817 (ABNT 1997 – Placas cerâmicas para revestimento - Classificação) ,com a possibilidade de enquadramento como produtos do grupo II semi-poroso (BIIa e BIIb), onde o índice de absorção e água é limitado para o grupo IIa em 3 até 6% (cerâmicas 18 a 20) e entre 6 até 10% .

5.2 RECOMENDAÇÕES

Encontrar um fim adequado para estes resíduos é um grande desafio para a sociedade moderna, sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para este fim. O papel das indústrias e instituições de ensino em estimular o desenvolvimento de novas tecnologias e nova conscientização é abordado nos instrumentos de lei com entusiasmos porém ações comuns são pouco divulgadas e incentivadas.

A maior limitação na reutilização de resíduos contendo metais potencialmente perigosos é a necessidade da sinterização completa e encapsulamento do resíduo. Desta forma, a utilização da queima em altas temperaturas torna-se necessária para obtenção de um material seguro para o uso comercial e para o meio ambiente, possivelmente aumentando o custo do produto. O transporte da areia de fundição para cidade de Adrianópolis também pode encarecer o processo de fabricação. Visando o barateamento do produto final, realizou-se as análises físico química na cerâmica com o menor percentual de areia de fundição e maior teor do resíduo de flotação, objetivando a minimização rápida dos resíduos de flotação abandonados a céu aberto.

Recomenda-se estudo da emissão de gases durante as temperaturas de sinterização. A realização de estudo do comportamento da massa do resíduo de flotação em função da temperatura com utilização de curva termogravimétrica. O melhor aprofundamento do conteúdo de chumbo nas partículas de diferentes granulometrias poderá gerar interesse da sua reutilização pelo mesmo setor que os gerou.

Recomenda-se também que ensaios de lixiviação e solubilização sejam feitos em corpos cerâmicos sinterizados nas temperaturas mais baixa (900°C e 950°) para verificação da segurança de materiais queimados com economia de energia, uma vez que o resíduo de flotação possui fundentes que podem iniciar a fase vítrea do quartzo em temperaturas mais baixas, podendo assim iniciar o encapsulamento das partículas de metais potencialmente tóxicos com menor uso de energia.

O presente trabalho apresentou resultados com a inserção de no máximo 7% de resíduos de flotação, recomenda-se a aplicação de maiores teores destes resíduos bem como o uso de escórias e solo da Indústria localizada em Adrianópolis. Para futuros trabalhos recomenda-se estudo de viabilidade financeira para produção em escala comercial das cerâmicas contendo os resíduos de mineração de galena e cerusita.

Para aprimorar pesquisa com utilização de resíduos de mineração é necessário investimentos mais significativos em equipamentos de laboratórios tais como fornos e

centrífugas de material particulado, que gerem interesse na educação continuada de pesquisadores, investimentos em cursos de especializações, mestrados e doutorados na área com apoio do setor de exploração mineral e também do governo Brasileiro são essenciais, para que tecnologias sejam desenvolvidas em prol de um desenvolvimento sustentável frente aos finitos recursos naturais e infinitas necessidades humanas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6457: **Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR 6459**: Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984

_____. **NBR 7180**: Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984

_____. **NBR 7181**: Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR15270: 1 **Componentes Cerâmicos – Blocos e Tijolos para Alvenaria Parte 1: Requisitos**, 2005.

_____. **NBR 15270:2** Parte 2: Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15270:3** Parte 3: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004. **Resíduos sólidos - Classificação**, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10005: **Lixiviação de resíduos: procedimento**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES - ANFACER. **Programa setorial da qualidade de placas cerâmicas para revestimento**. Relatório setorial número 025/2018.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES - ANFACER. **O mercado Brasileiro**. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/brasil> visitado em 12.12.2017

ALGHAMDI, ABDULAZIZ GHAZI. **Rehabilitation of waste materials near lead and zinc mining sites in Galena, Kansas**. 2016. These of Doctored. Kansas State University.

AKYOL, EMEL; OYMAN, EGEMEN. **The effects of additives on particle size and morphology on BaSO₄ crystals**. In: 3rd International Conference on New Trends in Chemistry. P.91, 2017.

APPENROTH, KLAUS-J. **What are “heavy metals” in plant sciences?** *Acta Physiologiae Plantarum*, v. 32, n. 4, p. 615-619, 2010.

APLICADA, N. **Publicação Técnica do Laboratório**. v. 10, 2006.

BARNETT, V. E LEWIS, T. "**Outliers in statistical data**", John Wiley & Sons, New York, 1994.

BULATOVIC, SRDJAN M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, the oryand practice**: Volume 1: flotation of sulfide ores. Elsevier, 2007.

BECKHOFF, B., KANNGIEBER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., & WOLFF, H. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Springer Science & Business Media, 2007.

BRAGA, W. A.; SANTOS, M. W. L. C.; SALES, J. C. Qualidade na indústria de cerâmica vermelha: medidas e alternativas para o controle dimensional. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 5-6, p. 40-43, 2016.

BRIGATTI, MARIA FRANCA; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structure sand mineralogy of clay minerals. **Developments in clayscience**, v. 1, p. 19-86, 2006.

BORGES, RÉGIS MUNHOZ KRÁS; DALL'AGNOL, ROBERTO; COSTI, HILTON TULIO. **Geologia, petrografia e química mineral das micas dos greisens estaníferos associados ao plúton**. Água Boa, Pitinga (AM). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 33, n. 1, p. 51-62, 2016.

CALLISTER, WILLIAM D.; RETHWISCH, DAVID G. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: Wiley, 2005.

CALLISTER JR, WILLIAM D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7 Edição. Rio de Janeiro, LTC editora, 2008.

CERTIFICAÇÃO, A. E. D. N. Y. (2005). **NBR 15270-3: Componentes cerâmicos-Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação–Métodos de ensaio**. Rio de Janeiro.

CILLA, M. S.; MORELLI, M. R. **Effect of addition of inorganic components on the mechanical strength of sand molds for casting**. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 71-76, 2012.

CAMPOS, L. F. A., DE MACEDO, R. S., KIYOHARA, P. K., & FERREIRA, H. C. **Plasticity characteristics of clays for use in structural clay products**. *Cerâmica*, v. 45, n. 295, p. 140-145, 1999.

CARGNIN, M., ALBANAZ, I., CAMISA, I. D. S., JUNG, M., & PEREIRA. **Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas**. *Revista Técnico Científica do IFSC*, v. 1, n. 2, p. 242, 2012.

CASSIANO, A. M. **Estudo da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha**. 2001. 159f. Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CABRAL, M. et al. **A indústria de cerâmica vermelha e o suprimento mineral no Brasil: Desafios para o aprimoramento da competitividade**. *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 1, 2012.

CAPUTO, H.P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A., 1994.

225p.

CÉSAR, J.; PAOLI, M.-A. DE; ANDRADE, J. C. DE. **A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos**. Chemkeys - Liberdade para aprender, 2004.

CETEM. **Chumbo contamina solo e habitantes da região do Alto Vale do Ribeira**. Revista Brasil Mineral, 2011.

CILLA, M. S.; MORELLI, M. R. **Efeito da adição de componentes inorgânicos na resistência mecânica de moldes de areia para fundição**. Cerâmica, v. 58, n. 345, p. 71–76, 2012.

COELHO, J. C. **Perfil de argilas pra Cerâmica Vermelha**. Ministério de Minas e Energia, n. 32, p. 30, 2009.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. **Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias-primas e restrições de propriedades tecnológicas**. Cerâmica, v. 51, n. 319, p. 230-238, 2005.

CULLITY, BERNARD DENNIS; STOCK, STUART R. **Elementsof X-ray Diffraction**. Pearson Education, 2014.

CUNHA, F.G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. Tese (Doutorado em Ciências) - UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.

DE ALMEIDA, Gil Carvalho Paulo. **Caracterização física e classificação dos solos**. 2005.

DE LIRA SANTOS, L. C. M., DOS SANTOS, E. J., DANTAS, E. L., & LIMA, H. M. **Análise estrutural e metamórfica da região de Sucuru (Paraíba): implicações sobre a evolução do Terreno Alto Moxotó**, Província Borborema. Geologia USP. Série Científica, v. 12, n. 3, p. 5-20, 2012.

DE SÁ ROCHA, RICARDO JORGE MARQUES. **Fundição por Baixa Pressão em Areia de Ligas de Alumínio**. 2015.Dissertação.FEUP, Faculdade de engenharia.universidade do Porto.Portugal.2015

DENG, A.; HUNG, Y.-T. **Reuse offoundrysand as construction material**. [s.l: s.n.], 2013.

DEDAVID, BERENICE ANINA; GOMES, CARMEM ISSE; MACHADO, GIOVANNA. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Editora PUC-RS, 2007.

DOS SANTOS, J. F. **Perfil do Minério de Chumbo**. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Relatório Técnico 26 BIRD, p. 34, 2009.

DOS SANTOS, A. V., MARCHETTI, M. C., RIBAS, C. L., & DE SOUZA, A. R. **Reuse of sand disposed of foundry in lieuofsand natural in the manufacture of structural blocks** 2014. International Conferenceon Material Engineering and Application, ICMEA 2014, 2014.

DUARTE, L. D. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M. D., CHODUR, N. L., LICCARDO, A., & ACAUAN, R. B. **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e**

sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2, 2003.

FILIPKOWSKI, L., CORRÊA, R.B., SCHNEIDER, J.H. **Recuperação da areia utilizada em processo de moldagem por cura a frio.** In: Congresso nacional de fundição, 10, 2001. São Paulo. Anais do CONAF/FENAF. São Paulo: Associação Brasileira de Fundição, 2001. p. 1-26. Disponível em: <www.scientific.net%2FAMR.1052.416&partnerID=40&md5=fcc0628b8bab1b26cf25e05f35a62975 visitado em 01.01.2018.

FONSECA, E. S., TAVARES, F. G., SOUSA, T. N. R., & MORAIS, W. **Association between crack morphology of ceramic floor tiles with their mechanical behavior in fracture.** Cerâmica, v. 61, n. 359, p. 303-308, 2015.

FLORES BADILLO, J., HERNÁNDEZ ÁVILA, J., PATIÑO CARDONA, F., PINEDA, T., YACELIT, N., SANTOS, O., & ABACÚ, J. **Developing Alternative Building Materials from Mining Waste.** In *Advanced Materials Research*. Trans. Tech Publications, (Vol. 976, pp. 202-206), 2014.

FIGUEIREDO FILHO, DALSON BRITTO; SILVA JÚNIOR, JOSÉ ALEXANDRE DA. **Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r).** 2009.

FREITAS, HUGO EUGÊNIO. **Difração Bragg-Superfície (BSD) de raios X no estudo do efeito do tratamento térmico em Si (111) implantado com íons Cr⁺.** 2016.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis-A text for biologist, Materials Scientist and Geologists.**, Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992

GUIMARÃES, VALÉRIA; SÍGOLO, JOEL BARBUJANI. **Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão-Rio Ribeira de Iguape.** Geologia USP. Série Científica, v. 8, n. 2, p. 1-10, 2008.

HOSSINEY, N., DAS, P., MOHAN, M. K., & GEORGE, J. **In plant production of bricks containing waste foundry sand— A study with Belgaum foundry industry.** Case Studies in Construction Materials, 9.2018.

HARRIS, WILLIE WHITE, G. N., Ulery, A. L., & Drees, L. R. X-ray diffraction techniques for soil mineral identification. **Methods of Soil Analysis: Part 5. Mineralogical Methods**, p. 81-115, 2008.

JIAN-MIN, ZHOU, ZHI, D., MEI-FANG, CAI E CONG-QIANG, LIU. **Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong province, China.** Pedosphere, v. 17, n. 5, p. 588-594, 2007.

JOLLY, WILLIAN L.; **A química dos Não-Metals**; Edgard Blücher Ltda/Ed. da Univ. de São Paulo; Ácido Sulfúrico. São Paulo, 1996

JUNIOR, DORNELLES VISSOTTO; DIAS, NELSON LUÍS. **Método empírico para determinação de outliers em séries de fluxos de dados micro meteorológicos pós-processados.** Ciência e Natura, p. 150-152, 2013.

KESTENBACH, HANS-JÜRGEN; BOTTA FILHO, WALTER JOSÉ. **Microscopia eletrônica:**

transmissão e varredura. São Paulo: ABM, 1994.

KYOL, EMEL; OYMAN, EGEMEN. **The effects of additives on particle size and morphology on baso4 crystals.** In: 3rd International Conference on New Trends in Chemistry. 91 p., 2017.

KLEIN, CORNELIS; DUTROW, BARBARA. **Manual of mineral science.** Wiley, 2007.

KLEIN, CORNELIS; DUTROW, BARBARA. **Manual de ciência dos minerais.** Bookman Editora, 2009.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. **Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo.** Capítulo V, p.333- 380. IN: Alleoni, L. R. F.; Melo, V. de F. QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO – Parte 1 – Conceitos Básicos. 695p. 2009.

L. LAIDLAW, M. A., FILIPPELLI, G. M., BROWN, S., PAZ-FERREIRO, J., REICHMAN, S. M., NETHERWAY, P., & MIELKE, H. W. **Case studies and evidence-based approaches to dressing urban soil lead contamination.** *Appliedgeochemistry*, v. 83, p. 14-30, 2017.

LOPES, L. R. N. **Avaliação da redução dos resíduos sólidos de areia resinada em fundição de aço através de recuperação térmica.** *CEP*, v. 40, p. 630, 2009.

LIN, D. F., LUO, H. L., LIN, J. D., & ZHUANG, M. L. **Characterizations of temperature effects on sintered ceramics manufactured with waste foundry sand and clay.** *Journal of Material Cycle sand Waste Management*, v.1, p. 127-136, 2018.

MACHADO, M. C. P. et al. **Study of the behavior and characterization of bentonitic clays after lyophilization process.** *Cerâmica*, v. 64, n. 370, p. 207-213, 2018.

MACEDO, R. S., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., & Ferreira, H. C. (2008). **Study of clays used in red ceramic.** *Cerâmica*, v. 54, n. 332, p. 411-417, 2008.

METAL BULLETIN IN RESEARCH, **AMERICAN METAL MARKET. Report 2018.**

Disponível em: <http://www.metalbulletinresearch.com/Stub/10279/Consultancy.html>. acessado em julho de 2018.

MOHR, S., GIURCO, D., RETAMAL, M., MASON, L., & MUDD, G. **Global projection of lead-zinc supply from known resources.** *Resources*, v. 7, n. 1, p. 17, 2018.

MOEMENI, H., MOALLEM, M., PARSIAN, H., HOSSEINI, S. R., NOREDDINI, H., MOSAPOUR, A., ...& KELAGARI, Z. S. **A comparison between serum lead status in elderly osteopenic and osteoporotic patients vs. healthy control.** 2015.

MONTEIRO, FLANELSON MACIEL. **Estudo da viabilidade técnica do uso das argilas da região do agreste potiguar para produção de peças cerâmicas: caracterização e formulação.** 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MORAES, ROBERTO PADULA . **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira do Iguape,** São Paulo, Brasil. 1997.

MOTTA, J. F. M., CABRAL JR, M., TANNO, L. C., & ZANARDO, A. **As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional.** *Revista Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MUDD, G. M.; JOWITT, S. M.; WERNER, T. T. **The world's lead-zinc mineral resources: Scarcity, data, issue sand opportunities.** *Ore Geology Reviews*, v. 80, p. 1160–1190, 2017.

MYMRIN, V., RIBEIRO, R. A., ALEKSEEV, K., ZELINSKAYA, E., TOLMACHEVA, N., & CATAI, R. Environment friendly ceramics from hazardous industrial wastes. *Ceramics International*, 40(7), 9427-9437.2014.

MYMRINE, V., PONTE, M. J. J. S., PONTE, H. A., KAMINARI, N. M. S., PAWLOWSKY, U., & SOLYON, G. J. P. **Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication.** *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 360-364, 2013.

NAVARRO, GUILLERMO RAFAEL BELTRAN; ZANARDO, ANTENOR. **Tabelas para determinação de minerais.** Material Didático do Curso de Geologia/UNESP, 2016.

OJOVAN, MICHAEL. **Configurons: thermodynamic parameter sand symmetry change satglass transition.** *Entropy*, v. 10, n. 3, p. 334-364, 2008.

PEARSE, M. J. **An overview of the use of chemical reagents in mineral processing.** *Minerals Engineering. Anais.*2005.

Pinheiro, B. C. A., & Holanda, J. N. F. **Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha.** *Cerâmica*, 56(339), 237-243, 2010.

POON, C. S.; CHEN, Z. Q. **Comparison of the Characteristics of Flow-Through and Flow-Around Leaching Tests of Solidified Heavy Metal Wastes.** *Chemosphere, Amsterdam*, v. 38, n 3. p. 663-680, 1999

RIBEIRO, RICARDO AUGUSTO CRUZ. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal-mecânicos.** 2008.

PUREZA, JÚLIO CÉSAR CESTARI; VICENZI, JULIANE; BERGMANN, CARLOS PÉREZ. **Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: considerações quanto aos mecanismos de sinterização.** *Cerâmica Industrial*, v. 12, n. 3, 2007.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Fundamentals.** 2. Ed. Montreal: Kluwer Academic/Plenum Publishers, Vol.1. 362 p., 2004.

ROCHA, G. M., ZORZAL, C. B., PEREIRA, C. A., & PERES, A. E. C. **Flotação de Minério de Chumbo, 2011.**

SALOKHE, EKNATH P.; DESAI, D. B. **Application of foundry waste sand in manufacture of concrete.** *IOSRJMCE, ISSN*, p. 2278-1684, 2013.

SHI, G., CHEN, Z., XU, S., ZHANG, J., WANG, L., BI, C. E TENG, J. **Potentially toxic metal**

contamination of urban soils and road side dust in Shanghai, China. Environmental Pollution, v. 156, n. 2, p. 251-260, 2008.

QUIJORNA, N., COZ, A., ANDRES, A., & CHEESEMAN, C. **Recycling of Waelz slag waste foundry sand in red clay bricks.** Resources, Conservation and Recycling, v. 65, p. 1–10, 2012.

SALOKHE, E. P.; DESAI, D. B. **Application of Foundry Wastes and in Manufacture of Concrete.** IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE), p. 43–48, 2013.

SANSONE, ALBERTO ERMANN DO SANTOS. **Estudo da formação de fases cristalinas por difração de raios X no sistema UO₂-Er₂O₃.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2018.

SILVA, RODOLFO REZENDE; CARVALHO, ISABEL DE SOUSA BATISTA; ROCHA, SÔNIA DENISE FERREIRA. **Chemical and mineralogical transformations in potassium rock mixture and calcary submitted to the thermal process for the release of potassium contained.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 15, n. 4, p. 369, 2018.

SIDDIQUE, R.; SINGH, G.; SINGH, M. **Recycleoption for metallurgicalby-product (Spent Foundry Sand) in green concrete for sustainable construction.** Journal of Cleaner Production, v. 172, p. 1111–1120, 2018.

SINGH, G.; SIDDIQUE, R. **Effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the strength, ultrasonic pulse velocity and permeability of concrete.** ConstructionandBuildingMaterials, v. 26, n. 1, p. 7, 2011.

SPECCHIA, STEFANIA; CIVERA, ANDREA; SARACCO, GUIDO. **In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners.** Chemical engineering science, v. 59, n. 22-23, p. 5091-5098, 2004.

SOBRAL, L. G. DOS S. **Metalurgia do Chumbo: processos de produção e refino.** Projeto Santo Amaro - BA, aglutinando ideias, construindo soluções: diagnósticos p. 150–173, 2012.

SPÍNOLA, S. **Caracterização térmica de pedras naturais.** 2015. Tese de Doutorado. 2015. Universidade de visitado em 31/01/2019 <<https://ria.ua.pt/handle/10773/14092>>.

ROCHA, G. M., ZORZAL, C. B., PEREIRA, C. A., & PERES, A. E. C. **Flotação de minério de chumbo.** XXIV ENTMME. Salvador. Bahia, 2011.

UN-DESA. World Population Prospects: **The 2017 Revision**, Volume II: Demographic profiles ST/ESA/SER.A/400.[s.l:s.n.]. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_Volume-II-Demographic-Pro>

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. **Incorporação de rocha sedimentar em pó em massas para telhas cerâmicas-Parte 2: avaliação microestrutural** (Incorporation of sedimentary powder rock in roofing tiles body-Part 2: microstructurealevaluation). Cerâmica, v. 59, p. 495-500, 2013.

XU, RENLIANG. **Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement.** Particle characterization: Light scattering methods, p. 289-343, 2002.

XU, RENLIANG. **Light scattering: A review of particle characterization applications.** Particuology, v. 18, p. 11-21, 2015.

ZHENG, K., LI, H., WANG, L., WEN, X., & LIU, Q. **Galena weathering under simulated acid rain conditions: Electrochemical processes and environmental assessments.** Environmental Science: Processes and Impacts, 2018.

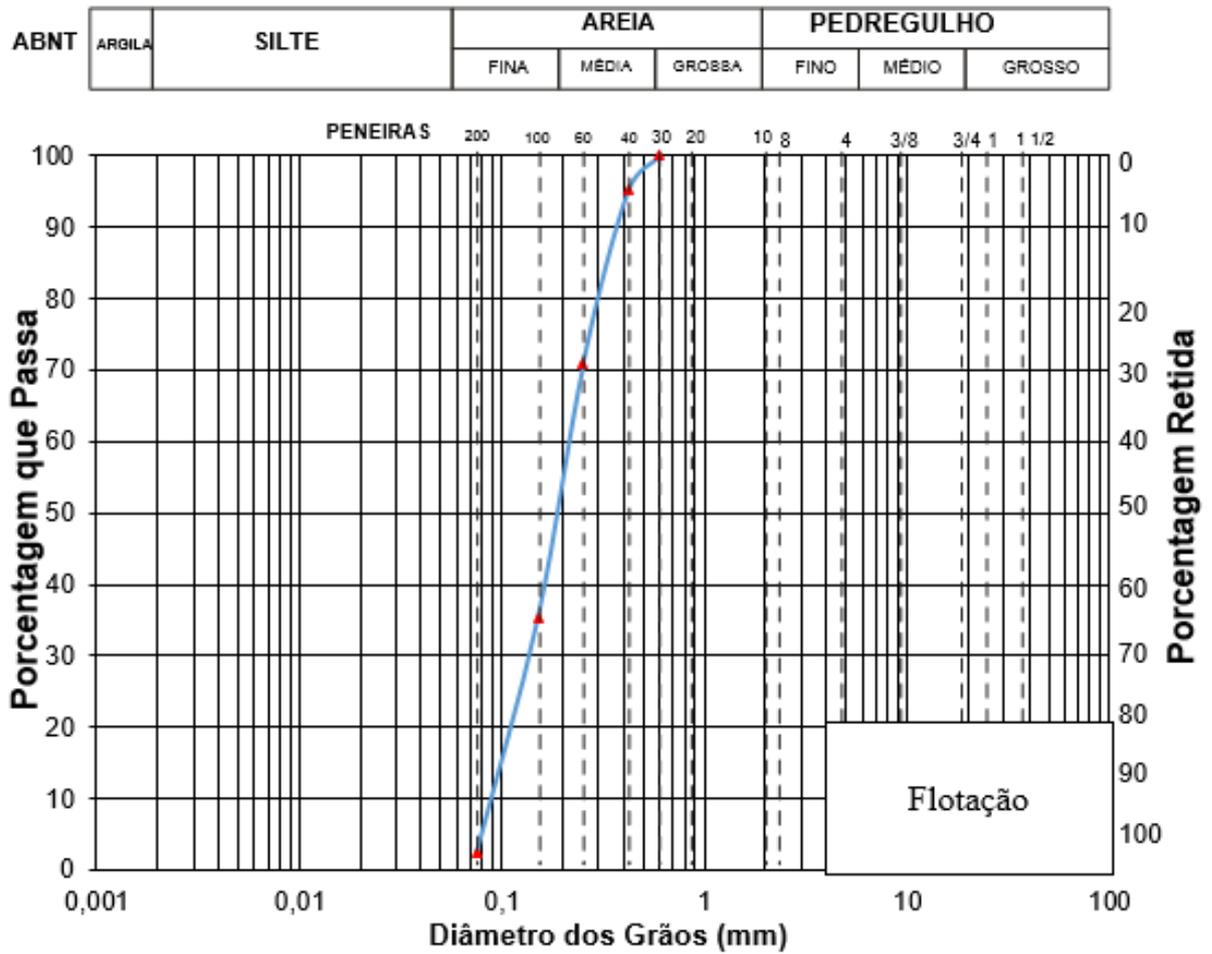
ZHENG, Y. **Preparation, properties, formation mechanism of auto claved bricks from waste foundr ysand.** [s.l: s.n.]. v. 174–177. Trans. Tech Publications, 2012.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy.** 2 and ed., New York: Cambridge University Press, 1997

WINCHELL, ALEXANDER N. **Elements of Optical Mineralogy, An Introduction to Microscopic Petrography, Part III, Determinative Tables.** John Wileyand Sons, Inc. New York, NY, 1929.

VAN VLACK, LAWRENCE H., **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais.** Editora Campus USP, 1984, p.567

APÊNDICE A - Curva granulométrica resíduo de flotação, após o peneiramento a seco



APÊNDICE B - Tabela do desvio padrão calculado para resistência a flexão

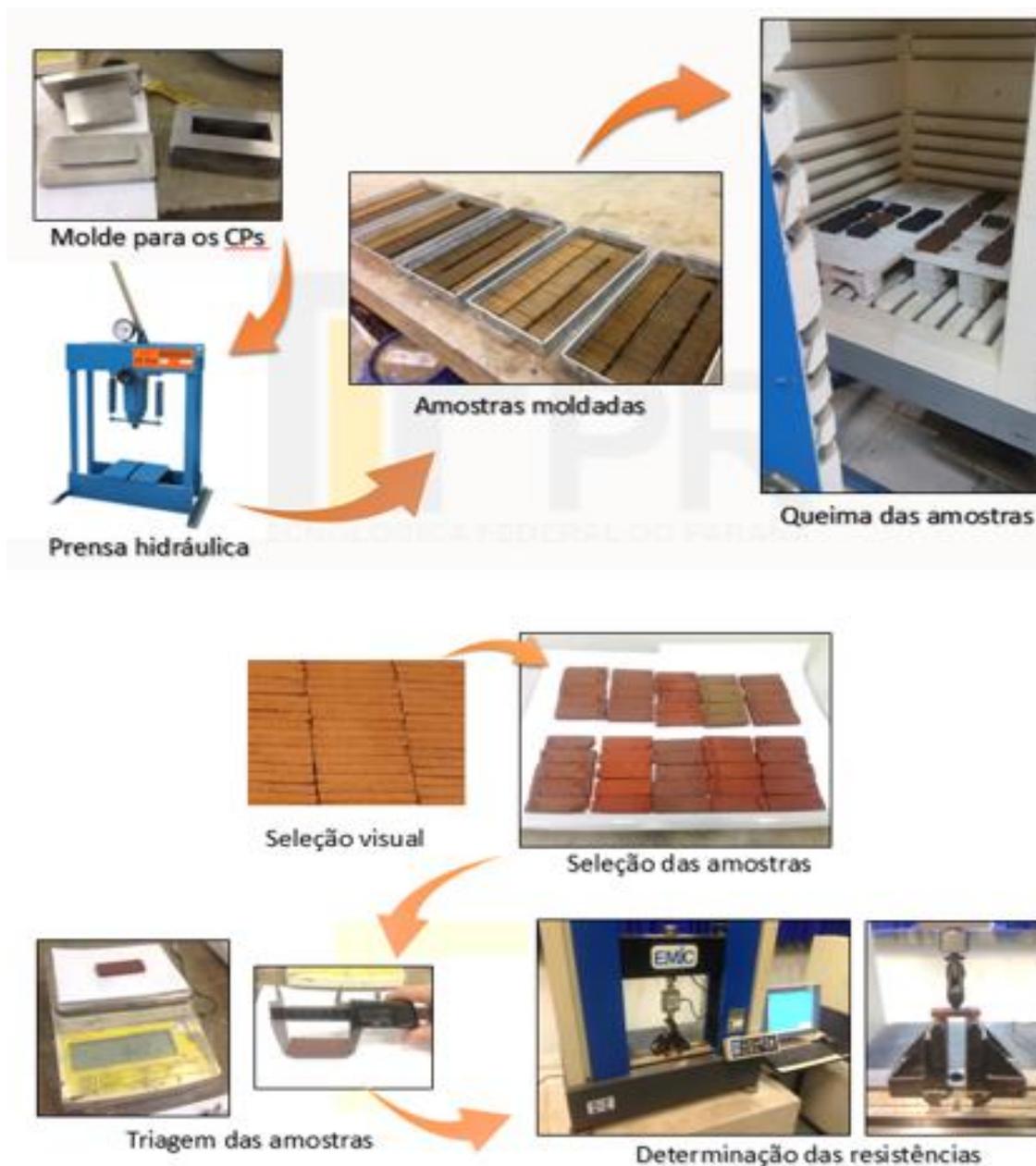
Traço	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
1	0,013	0,06	0,057	0,283	0,284	0,211	0,36	0,122
2	0,01	0,041	0,042	0,178	0,42	0,212	0,327	0,598
3	0,181	0,073	0,126	0,077	0,27	0,201	0,705	0,445
4	0,259	0,054	0,028	0,087	0,095	0,12	0,528	0,168
5	0,254	0,091	0,078	0,046	0,168	0,285	0,467	0,616
6	0,464	0,161	0,135	0,294	0,475	0,206	0,497	0,288
7	0,266	0,046	0,007	0,068	0,15	0,319	0,175	0,186
8	0,53	0,016	0,095	0,144	0,154	0,34	0,253	1,001
9	0,192	0,069	0,158	0,148	0,125	0,569	0,502	0,904
10	0,337	0,007	0,05	0,148	0,119	0,31	0,345	0,272
11	0,408	0,082	0,057	0,158	0,156	0,165	1,178	0,26
12	0,492	0,136	0,294	0,165	0,161	0,106	0,853	0,247
13	0,463	0,08	0,157	0,183	0,124	0,186	0,792	1,31
14	0,067	0,05	0,147	0,157	0,098	0,319	0,245	0,507
15	0,375	0,05	0,114	0,562	0,21	0,22	0,508	0,827
16	0,543	0,087	0,123	0,293	0,159	0,009	0,165	0,859
17	0,174	0,104	0,112	0,197	0,326	0,264	0,362	0,321
18	0,502	0,068	0,147	0,197	0,194	0,178	0,225	0,381
19	0,192	0,044	0,096	0,16	0,092	0,267	0,753	0,321
20	0,194	0,039	0,18	0,372	0,069	0,111	0,169	0,381

Tabela do desvio padrão calculado para resistência a flexão. Utilizou-se para o cálculo a média dos valores dos 5 corpos de prova sinterizados em cada temperatura, excluindo do cálculo valores chamados de *outliers*.

APÊNDICE C - RESÍDUOS UTILIZADOS NA PESQUISA.

Obs.: não há imagens da coleta da areia de fundição.

APÊNDICE D - ESTRATÉGIA DA PESQUISA. ETAPAS INICIAIS.



Nesta imagem pode-se conferir desde a etapa de prensagem até a triagem para a realização de análises mecânicas como retração, absorção de água e rompimento dos corpos de provas para verificação das resistências à flexão.

ANEXO B – Comprovante da análise do líquido lixiviado, realizada pelo laboratório TECLAB



Solicitante: RENATA ALVES M. CORREIA	
Endereço: REPUBLICA ARGENTINA - CURITIBA/PR	
Local de Coleta: LAB. UFPR	Data de Recebimento: 15/10/2018 11:50
Ponto de Coleta: LAB. UFPR	Condições do Tempo: BOM
Tipo Amostra: LÍQUIDO LIXIVIADO	Tipo de Amostragem: COMPOSTA
Data e Hora de Coleta: 12/10/2018 18:00	Amostrador: CLIENTE
Observações: ---	

RELATÓRIO DE ENSAIO 00089443

Parâmetro	Resultado	I.E.	Unidade	L.Q.	V.M.P.	Método
LIXIVIADO						
Bário Total	4,8	± 0,0026mg.L ⁻¹ E.A. ± 1,7%	mg Ba.L ⁻¹	1,0	70,0	SM 3500-Ba
Potássio	7,0	± 5,9%	mg K.L ⁻¹	5,0	---	SM 3500-K/B
Óxido de Zinco	<1,0	N.E.	mg .L ⁻¹	1,0	---	SM 3500-Zn
Chumbo Total	<0,1	± 0,025 mg.L ⁻¹ E.A ±2,21%	mg Pb.L ⁻¹	0,1	1,0	SM 2017

Abreviaturas:
 E.A: Erro Analítico ou Tolerância do Resultado / I.E. - Incerteza Expandida (95% de Confiança) / V.E. metálica: sem consideração da concentração da amostra.
 L.Q. Limite de Quantificação / N.E.: Não Estabelecido. / V.M.P.: Valor Máximo Permitido / K.L.: Não Correl. / Análises Realizadas em sub/PA: não se aplica

Referência das Metodologias:

AWWA-WFHA-WPCF - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2017).

Procedimento de amostragem e coleta de ambiental: POA.COL.01, versão 20 e POA.COL.03, versão 07

Os Valores são restritos a amostra analisada no Laboratório.

A amostra ficará disponível por 7 dias após a emissão do Relatório de Ensaio.

O Relatório de Ensaio é reproduzido por completo.

O laboratório não considera a Incerteza Expandida do ensaio para a Declaração de Conformidade, quando aplicável.

São José dos Pinhais, 12/12/2018

ANEXO C - Comprovante do relatório de Ensaio do líquido Lixiviado

RELATÓRIO DE ENSAIO 00089443

Parâmetro	Resultado	I.E.	Unidade	L.Q.	V.M.P.	Método
LIXIVIADO						
Bário Total	4,8	$\pm 0,0026 \text{mg.L}^{-1}$ E.A.: $\pm 1,7\%$	mg Ba.L ⁻¹	1,0	70,0	SM 3500-Ba
Potássio	7,0	$\pm 5,9\%$	mg K.L ⁻¹	5,0	---	SM 3500-K/B
Óxido de Zinco	<1,0	N.E.	mg .L ⁻¹	1,0	---	SM 3500-Zn
Chumbo Total	<0,1	$\pm 0,025 \text{mg.L}^{-1}$ E.A $\pm 2,21\%$	mg Pb.L ⁻¹	0,1	1,0	SM 2017

Abreviaturas:

E.A: Erro Analítico ou Tendência ou Desvio / I.E. - Incerteza Expandida (95% de Confiança) / I.E. metais : sem contemplação da concentração da amostra.
L.Q. Limite de Quantificação / N.E: Não Estabelecida. / V.M.P. Valor Máximo Permitido / N.C. Não Consta. / * Análises Realizadas "in situ" / NA: não se aplica

Referência das Metodologias:

AWWA-APHA-WPCI - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2017).