

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Tese de Doutorado**

**Encapsulamento Cerâmico**  
**de**  
**Resíduos de Materiais Refratários**

**Autor: Alamar Kasan Duarte**  
**Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão**

**Fevereiro de 2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Alamar Kasan Duarte**

**ENCAPSULAMENTO CERÂMICO DE RESÍDUOS DE MATERIAIS  
REFRATÁRIOS**

**Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade  
Federal de Minas Gerais**

**Área de concentração: Tecnologia Mineral**

**Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão**

**Belo Horizonte**  
**Escola de Engenharia da UFMG**  
**Fevereiro de 2005**

## *Agradecimentos*

O amor de Deus é infinito e incondicional. O sentimento mais próximo deste que temos aqui na terra é aquele que recebemos de nossa família e de nossos amigos. A Eles a minha eterna gratidão.

Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho. Uma menção especial ao meu orientador, Professor Paulo Roberto Gomes Brandão pela contribuição no processo de análise e estruturação da dissertação, e ao funcionário da Magnesita SA, Afonso Palhares, que sem a sua ajuda, não teria sido possível executar esta missão.

À Magnesita S.A., na pessoa do seu Gerente de Pesquisas e Desenvolvimento, Engenheiro Luís Rodolfo Mariani Bittencourt, ao seu Diretor Técnico, Engenheiro Paulo Rodolfo H. Mariani Bittencourt e a toda a equipe do CPqD pelo suporte dado ao desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xvi
LISTA DE NOTAÇÕES.....	xviii
RESUMO .....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	3
3. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. O mercado de refratários.....	4
3.2. Testes e propriedades em materiais refratários.....	9
3.2.1. Testes e propriedades físicas.....	9
3.2.1.1.Densidade aparente.....	9
3.2.1.2.Porosidade aparente.....	9
3.2.1.3.Massa específica.....	10
3.2.1.4.Permabilidade.....	10
3.2.1.5.Distribuição de tamanho de poros.....	12
3.2.1.6.Distribuição granulométrica.....	12
3.2.1.7.Área superficial específica.....	12
3.2.2. Testes e propriedades mecânicas.....	14
3.2.2.1.Resistência à compressão e a flexão.....	14
3.2.2.2.Módulo de elasticidade (dinâmico).....	16
3.2.2.3.Tensão x deformação.....	17
3.2.2.4.Fluência e expansão térmica sob carga.....	18
3.2.2.5.Teste de carga e refratariedade sob carga.....	20
3.2.2.6.Resistência à abrasão e à erosão.....	20
3.2.2.7.Resistência ao impacto.....	21

3.2.3.	Testes e propriedades químicas e mineralógicas.....	22
3.2.3.1.	Análise química.....	22
3.2.3.2.	Análise mineralógica.....	23
3.2.3.3.	Análise termogravimétrica.....	24
3.2.3.4.	Espectrometria de infravermelho.....	25
3.2.3.5.	Resistência ao ataque de escórias.....	27
3.2.4.	Testes e propriedades térmicas.....	29
3.2.4.1.	Temperatura de fusão.....	29
3.2.4.2.	Refratariedade.....	30
3.2.4.3.	Expansão térmica.....	30
3.2.4.4.	Variação dimensional permanente.....	32
3.2.4.5.	Calor específico e capacidade térmica.....	33
3.2.4.6.	Emissividade.....	34
3.2.4.7.	Condutividade térmica.....	35
3.2.5.	Testes e propriedades especiais.....	39
3.2.5.1.	Trabalho de fratura.....	39
3.2.5.2.	Choque térmico e termoclase.....	39
3.3.	O impacto da indústria de refratários na área ambiental.....	42
3.4.	Reciclagem.....	44
3.4.1.	Reciclagem de materiais refratários .....	47
3.4.2.	Fatores a serem considerados na reciclagem de refratários.....	48
3.4.3.	Centros de reciclagem.....	50
3.4.4.	Usos convencionais na reciclagem de refratários .....	53
3.4.5.	Fatores que devem ser considerados na reciclagem de refratários usados.....	54
3.4.6.	Centros de reciclagem próximos ao cliente versus próximos ao fornecedor.....	55
3.5.	Resíduos.....	58
3.5.1.	Resíduos de materiais refratários.....	59
3.5.2.	O encapsulamento cerâmico de resíduos.....	61
3.6.	Química das Soluções.....	63
3.6.1.	Eletrólitos.....	63

3.6.2.	Ácidos, bases e sais.....	64
3.6.3.	Reações em soluções aquosas.....	64
3.6.4.	Equilíbrio ácido-base.....	65
3.6.5.	A dissociação da água.....	65
3.6.6.	Hidrólise.....	66
3.6.7.	Solubilidade.....	66
3.6.8.	Colóides.....	67
3.7.	Cerâmicas sinterizadas e cerâmicas quimicamente ligadas.....	68
3.7.1.	Cerâmicas quimicamente ligadas à base de cimentos hidráulicos....	69
3.7.2.	Cerâmicas quimicamente ligadas à base de fosfatos convencionais.....	70
3.7.3.	Cerâmicas quimicamente ligadas à base de fosfatos de amônio e magnésio.....	77
3.7.4.	Cerâmicas quimicamente ligadas à base de fosfatos de potássio e magnésio.....	84
4.	METODOLOGIA.....	92
4.1.	Preparação das amostras.....	92
4.2.	Testes físicos, mecânicos, químicos e mineralógicos.....	94
4.3.	Testes específicos usados na caracterização de resíduos.....	96
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
5.1.	Matérias-primas .....	98
5.2.	Encapsulamento de resíduos em sistema à base de cimentos hidráulicos.....	102
5.3.	Encapsulamento de resíduos em sistema à base de ligantes fosfáticos convencionais .....	111
5.4.	Encapsulamento de resíduos em sistema à base de fosfato de potássio e magnésio.....	117
5.4.1.	Estudo do sistema a base de fosfato de potássio e areia de sílica como agregado padrão.....	118

5.4.1.1.	Influência da fonte de MgO no sistema a base de fosfato de potássio.....	118
5.4.1.2.	Influência do teor de sinter de MgO no sistema a base de fosfato de potássio.....	125
5.4.1.3.	Influência do teor de água de mistura no sistema à base de sinter de MgO e fosfato de potássio.....	127
5.4.1.4.	Influência do retardador de pega no sistema a base de fosfato de potássio e magnésio.....	130
5.4.1.5.	Padronização do nível de retardador de pega no sistema a base de fosfato de potássio.....	137
5.4.1.6.	Influência da quantidade do ligante no sistema a base de fosfato de potássio e magnésio.....	139
5.4.1.7.	Propriedades adicionais do sistema a base de fosfato de potássio e magnésio.....	143
5.4.2.	Estudo do sistema a base de fosfato de potássio e magnésio e resíduos não básicos como agregado.....	152
5.4.3.	Estudo do sistema a base de fosfato de potássio e magnésio e resíduos básicos como agregado.....	175
5.4.4.	Testes adicionais no estudo de resíduos refratários.....	188
6.	CONCLUSÕES.....	192
7.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	196
8.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	197
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	198
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199
11.	ANEXOS.....	208
11.1.	Distribuição granulométrica – Malvern.....	210
11.2.	DRXs.....	209
11.3.	Análise termogravimétrica.....	218
11.4.	Tratamento estatístico dos dados.....	219

## LISTA DE FIGURAS

3.1. O mercado brasileiro de refratários por segmento industrial em 2000 .....	5
3.2. A evolução da produção brasileira de refratários .....	6
3.3. A evolução do consumo específico de refratários na siderurgia .....	8
3.4. Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário .....	9
3.5. Influência dos poros abertos e dos canais comunicantes na permeabilidade .....	11
3.6. Distribuição de poros de tamanhos diferentes na amostra de refratários .....	12
3.7. Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento .....	13
3.8. Teste de resistência à compressão (a) e a flexão (b).....	15
3.9. Teste de ultra-som em refratários .....	16
3.10. Curva tensão x deformação em refratários.....	17
3.11. Curva de fluência em refratários.....	18
3.12. Curva típica de refratariedade sob carga de um refratário.....	20
3.13. Equipamento para teste de erosão em refratários.....	21
3.14. Impacto sobre refratário e tensão desenvolvida.....	22
3.15. Análise termogravimétrica de uma amostra de caulinita.....	25
3.16. Teste de escorificação em refratários.....	28
3.17. Determinação de cone pirométrico equivalente em refratários.....	30
3.18. Determinação da expansão térmica reversível em refratários.....	31
3.19. Teste de requeima em refratários.....	33
3.20. Determinação da condutividade térmica em refratários.....	36
3.21. Determinação do trabalho de fratura em refratários.....	39
3.22. Determinação da resistência ao choque térmico em refratários.....	40
3.23. Termoclase em refratários.....	41
3.24. Teste de termoclase mecânica em refratários.....	41
3.25. Localização dos principais clientes siderúrgicos brasileiros.....	43
3.26. Mercado de refratários por equipamento siderúrgico em 2000.....	43
3.27. Sucata refratária gerada na siderurgia por classe química.....	45
3.28. Gerenciamento do resíduo sólido ao longo do processo.....	47
3.29. Presença de contaminação após uso do refratário.....	49
3.30. Fluxograma de processamento de sucata refratária.....	50



3.31. Unidade de reciclagem de refratários na siderurgia.....	51
3.32. Tempo de pega da mistura em função da proporção de cimentos aluminoso e portland .....	70
3.33. Composições de elevada resistência inicial em misturas de cimentos aluminoso e portland .....	71
3.34. Influência do tamanho da cadeia do fosfato sobre a resistência mecânica.....	73
3.35. Influência do teor de fosfato sobre a resistência mecânica.....	74
3.36. Influência da dissolução prévia do hexametáfosfato de sódio sobre a RFQ.....	74
3.37. Variação de pH com o tempo para uma mistura contendo MgO calcinado a 1500°C.....	79
3.38. Dissolução de $m_1$ (calcinado a 1500°C) e $m_2$ (calcinado a 1100°C).....	80
3.39. Dissolução de $m_1$ (calcinado a 1500°C) em função da concentração do fosfato..	81
3.40. Dissolução do MgO e desenvolvimento de cristais.....	82
3.41. Estrutura da Estruvita.....	83
3.42. Espectro de infravermelho de cimento a base de monofosfato de magnésio; (a) a 24°C, (b) a 200°C, (c) a 500°C e (d) a 1300°C.....	83
3.43. Representação da formação de cerâmica à base de fosfato de magnésio.....	86
3.44. Solubilidade de alguns óxidos em função do pH.....	87
3.45. Solubilidade de alguns óxidos em função do pH.....	88
3.46. Taxa de aumento do pH com o tempo para duas amostras de MgO.....	89
3.47. DRX da fase $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ .....	89
3.48. DTA do fosfato de potássio e magnésio com adição de ácido bórico.....	90
3.49. Diagrama de equilíbrio $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$ .....	91
3.50. Diagrama de equilíbrio $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$ .....	91
4.1. Misturador planetário usado no processo de mistura.....	93
4.2. Molde usado na confecção das peças.....	94
5.1. Evolução do tempo de pega para o sistema a base de cimentos hidráulicos.....	103
5.2. Evolução da temperatura com o tempo para o sistema à base de cimentos hidráulicos.....	104
5.3. Evolução da RCTA com o tempo de cura para o sistema à base de cimentos hidráulicos.....	104

5.4. Influência da densidade aparente sobre a RCTA (C04 a C15 após 7 dias de cura).....	106
5.5. Influência do teor de água sobre a densidade aparente.....	108
5.6. Sistema cimento hidráulico – influência da proporção de cimento aluminoso no tempo de pega.....	108
5.7. Sistema cimento hidráulico – evolução da temperatura de reação.....	109
5.8. Sistema cimento hidráulico – evolução da RCTA com o tempo de cura.....	110
5.9. Sistema cimento hidráulico – evolução da PA com o tempo de cura.....	110
5.10 . Comportamento do fosfato de magnésio como ligante .....	113
5.11. Comportamento do fosfato de alumínio como ligante .....	114
5.12. Comportamento do fosfato de monocálcio como ligante .....	114
5.13. Comportamento do ácido fosfórico como ligante .....	115
5.14. Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monomagnésio .....	115
5.15. Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monoalumínio .....	116
5.16. Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monocálcio .....	116
5.17. Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de ácido fosfórico .....	117
5.18. Uso de magnésia cáustica como fonte de MgO.....	119
5.19. Influência do percentual de sinter sobre o tempo de pega: uso de sinter como fonte de MgO.....	121
5.20. Evolução da temperatura com o tempo de reação: uso de sinter como fonte de MgO.....	121
5.21. Evolução da RCTA com o tempo de cura: uso de sinter como fonte de MgO....	122
5.22. Microestrutura obtida por microscopia ótica (composição F14).....	123
5.23. Microestrutura obtida por microscopia ótica (composição F14).....	123
5.24. Imagens de distribuição (microsonda eletrônica) de elementos para a composição F14.....	124
5.25. DRX da composição F14 com 15% de MgO.....	124
5.26. Influência do sinter de MgO (7 a 10%) sobre o tempo de pega.....	126
5.27. Influência do sinter de MgO (7 a 10%) sobre a temperatura de reação.....	126
5.28. Influência do sinter de MgO (7 a 10%) sobre a RCTA.....	127
5.29. Influência do teor de água de moldagem sobre o tempo de pega: composição com 10% de sinter de MgO.....	128

5.30. Influência do teor de água de moldagem sobre a temperatura de reação: composição com 10% de sinter de MgO.....	129
5.31. Influência do teor de água de moldagem sobre RCTA: composição com 10% de sinter de MgO.....	129
5.32. Influência do ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 8% de sinter de MgO.....	131
5.33. Influência do ácido bórico sobre a temperatura de reação: composições com 8% de sinter de MgO.....	132
5.34. Influência do ácido bórico sobre a RCTA: composições com 8% de sinter de MgO.....	132
5.35. Influência do ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 9% de sinter de MgO.....	133
5.36. Influência do ácido bórico sobre a temperatura de reação: composições com 9% de sinter de MgO.....	134
5.37. Influência do ácido bórico sobre a RCTA: composições com 9% de sinter de MgO.....	134
5.38. Influência do ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 10% de sinter de MgO.....	135
5.39. Influência do ácido bórico sobre a temperatura de reação: composições com 10% de sinter de MgO.....	136
5.40. Influência do ácido bórico sobre a RCTA: composições com 10% de sinter de MgO.....	136
5.41. Influência do teor de sinter de MgO sobre o tempo de pega: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.....	138
5.42. Influência do teor de sinter de MgO sobre a temperatura de reação: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.....	138
5.43. Influência do teor de sinter de MgO sobre a RCTA: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.....	139
5.44. Influência da quantidade do sistema ligante sobre o tempo de pega.....	141
5.45. Influência da quantidade do sistema ligante sobre a evolução da temperatura da reação.....	141

5.46. Influência da quantidade do sistema ligante sobre a evolução da RCTA com o tempo de cura.....	142
5.47. Evolução da P.A. com o tempo de cura para diferentes quantidades do sistema ligante.....	142
5.48. Evolução do pH com o tempo de mistura.....	144
5.49. Evolução da temperatura de reação com o tempo após término de mistura.....	145
5.50. Evolução da RCTA com o tempo de cura.....	145
5.51. Evolução da densidade aparente e PA com o tempo de início de mistura.....	146
5.52. Evolução da umidade e PF com o tempo de mistura.....	146
5.53. Evolução da intensidade da raia 100 (DRX) da fase $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com o tempo de cura.....	147
5.54. Espectro de infravermelho para a composição F40 após 5h de cura.....	149
5.55. Espectro de infravermelho para a composição F40 após 30h de cura mostrando as raias da água de cristalização usando-se o fluorolube como agente de dispersão.....	150
5.56. Espectro de infravermelho para a composição F40 após 30h de cura.....	150
5.57. Espectro de infravermelho para a composição F40 após 28 dias de cura.....	151
5.58. Porosimetria de mercúrio para a composição F40 após 1 e 14 dias de cura.....	151
5.59. Tempo de pega para composições com resíduos não básicos.....	154
5.60. Densidade aparente e PA para composições com resíduos não básicos.....	155
5.61. Evolução da RCTA com o tempo de cura para composições com resíduos não básicos.....	155
5.62. VLD após tratamento térmico a $1200^\circ\text{C}$ e RFQ a $1200^\circ\text{C}$ para composições com resíduos não básicos.....	156
5.63. % Umidade e % PF após cura por 28 dias para composições com resíduos não básicos.....	156
5.64. ATG da composição F42 após 28 dias de cura.....	157
5.65. DRX da composição F42 após 28 dias de cura.....	158
5.66. Espectro de infravermelho para a composição F43 após 28 dias de cura.....	158
5.67. Fotografia macroestrutural da composição F42.....	159
5.68. Fotografia microestrutural da composição F42 destacando grão do resíduo e a matriz.....	159

5.69. Fotografia microestrutural da composição F42 mostrando bolhas.....	160
5.70. Varredura de elementos químicos para a composição F42.....	160
5.71. Espectro da matriz da composição F42.....	161
5.72. ATG da composição F43 após 28 dias de cura.....	162
5.73. DRX da composição F43 após 28 dias de cura.....	162
5.74. Fotografia macroestrutural da composição F43.....	163
5.75. Fotografia microestrutural da composição F43 mostrando bolhas.....	163
5.76. Fotografia microestrutural da composição F43 destacando grão do resíduo e a matriz.....	164
5.77. Varredura de elementos químicos para a composição F43.....	164
5.78. Varredura de elementos químicos para a composição F43 mostrando uma pior distribuição do Mg.....	165
5.79. Fotografia microestrutural mostrando o fundo de uma bolha da composição F43.....	165
5.80. Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando uma bolha.....	166
5.81. Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando a matriz.....	166
5.82. Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando a matriz.....	167
5.83. ATG da composição F44 após 28 dias de cura.....	167
5.84. DRX da composição F44 após 28 dias de cura.....	168
5.85. Fotografia microestrutural da composição F44 destacando grãos do resíduo e a matriz.....	169
5.86. Fotografia microestrutural da composição F44 destacando grão do resíduo e a matriz.....	169
5.87. Varredura de elementos químicos para a composição F44.....	170
5.88. ATG da composição F45 após 28 dias de cura.....	170
5.89. DRX da composição F45 após 28 dias de cura.....	171
5.90. Fotografia macroestrutural da composição F45.....	171
5.91. Fotografia microestrutural da composição F45 destacando bolhas.....	172
5.92. Fotografia microestrutural da composição F45.....	172

5.93. Varredura de elementos químicos para a composição F45.....	173
5.94. ATG da composição F46 após 28 dias de cura.....	173
5.95. DRX da composição F46 após 28 dias de cura.....	174
5.96. Fotografia microestrutural da composição F46.....	174
5.97. Fotografia microestrutural da composição F46.....	175
5.98. Tempo de pega para composições com resíduos básicos.....	177
5.99. Densidade aparente e PA para composições com resíduos básicos.....	178
5.100. Evolução da RCTA com o tempo de cura para composições com resíduos básicos.....	178
5.101. VLD após tratamento térmico a 1200°C e RFQ a 1200°C para composições com resíduos básicos.....	179
5.102. % Umidade e % PF após cura por 28 dias para composições com resíduos básicos.....	180
5.103. ATG da composição F47 após 28 dias de cura.....	180
5.104. DRX da composição F47 após 28 dias de cura.....	181
5.105. Fotografia macroestrutural da composição F47.....	182
5.106. Fotografia microestrutural da composição F47.....	182
5.107. Fotografia microestrutural da composição F47.....	183
5.108. Varredura de elementos químicos para a composição F47.....	183
5.109. ATG da composição F48 após 28 dias de cura.....	184
5.110. DRX da composição F48 após 28 dias de cura.....	184
5.111. Fotografia microestrutural da composição F48.....	185
5.112. Fotografia microestrutural da composição F48.....	185
5.113. ATG da composição F49 após 28 dias de cura.....	186
5.114. DRX da composição F49 após 28 dias de cura.....	186
5.115. Fotografia macroestrutural da composição F49.....	187
5.116. Fotografia microestrutural da composição F49.....	187
5.117. Fotografia microestrutural da composição F49.....	188
11.1. Distribuição granulométrica (método Laser) da magnésia cáustica.....	208
11.2. Distribuição granulométrica (método Laser) do sinter de MgO.....	209
11.3. DRX da composição F40 após 1 dia de cura.....	215
11.4. DRX da composição F41 após 1 dia de cura.....	215

11.5. DRX da composição F40 após 7 dias de cura.....	216
11.6. DRX da composição F41 após 7 dias de cura.....	216
11.7. DRX da composição F40 após 14 dias de cura.....	217
11.8. DRX da composição F41 após 14 dias de cura.....	217
11.9. ATG do fosfato de potássio.....	218

## LISTA DE TABELAS

III.1. Produção brasileira de bens industriais em 2000 .....	5
III.2. Produção brasileira de refratários .....	6
III.3. A indústria brasileira de refratários – balança comercial .....	7
III.4. A evolução da performance dos refratários na indústria siderúrgica brasileira ....	8
III.5. Sucata gerada de refratários na siderurgia após uso .....	44
III.6. Investimento em uma unidade de reciclagem de refratário .....	52
III.7. Propriedades de fosfatos de sódio .....	73
III.8. Influência do tamanho da cadeia de fosfatos sobre a resistência mecânica .....	75
III.9. Compostos nos sistemas binários CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Na <sub>2</sub> O- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76
III.10. Compostos nos sistemas ternários .....	77
V.1. Características dos cimentos e aditivos usados.....	98
V.2. Características dos ligantes fosfáticos.....	99
V.3. Características das fontes de sílica e MgO usadas.....	99
V.4. Características dos agregados não básicos.....	100
V.5. Características dos agregados básicos .....	101
V.6. Características dos resíduos usados em sistemas à base de fosfatos.....	101
V.7. Composições baseadas em cimentos hidráulicos.....	103
V.8. Agregados não básicos em sistemas a base de cimentos hidráulicos.....	105
V.9. Agregados básicos em sistemas a base de cimentos hidráulicos.....	105
V.10. Influência da proporção de cimento aluminoso.....	107
V.11. Uso de fosfatos convencionais.....	113
V.12. Uso de magnésia cáustica em sistemas a base de fosfato de potássio.....	118
V.13. Influência do teor de sinter de MgO em sistemas a base de fosfato de potássio	120
V.14. Influência do sinter de MgO (7 a 10%).....	125
V.15. Influência do teor de água de moldagem: composição com 10% de sinter de MgO.....	128
V.16. Influência do retardador de pega: composição com 8% de sinter de MgO.....	131
V.17. Influência do retardador de pega: composição com 9% de sinter de MgO.....	133



V.18. Influência do ácido bórico: composição com 10% de sinter de MgO.....	135
V.19. Influência do teor de sinter de MgO (8 a 10%) para adição fixa de 0,5% de ácido bórico.....	137
V.20. Influência da quantidade do sistema ligante.....	140
V.21. Evolução das propriedades com o tempo de cura para o sistema contendo areia de sílica como agregado padrão.....	143
V.22. Resíduos refratários não básicos: sistema de fosfato de potássio e magnésio.....	153
V.23. Resíduos refratários básicos no sistema a base de fosfato de potássio e magnésio.....	176
V.24. Resíduo refratário contendo escória no sistema à base de fosfato de potássio...	189
V.25. Teste de imersão em água destilada.....	190
V.26. Teste de lixiviação e solubilização em resíduos não básicos.....	191
V.27. Teste de lixiviação e solubilização em resíduos não básicos.....	191
XI.1. Composições à base de cimentos hidráulicos.....	219
XI.2 – Composições F01 a F20 à base de fosfatos.....	220
XI.3 - Composições F21 a F41 base de fosfatos.....	221
XI.4 - Composições F42 F51 base de fosfatos.....	222

**LISTA DE NOTAÇÕES**

ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
CELF	Cerâmicas especiais ligadas a fosfato
CFAM	Cerâmicas especiais à base de fosfato de amônia
CFPM	Cerâmicas especiais à base de fosfato de potássio e magnésia
CPE	Cone pirométrico equivalente
DA	Densidade aparente
DRX	Difração de raios-X
EIV	Espectrometria de infravermelho
PA	Porosidade aparente
PIB	Produto interno bruto
PF	Perda ao fogo
RCT	Resistência ao choque térmico
RCTA	Resistência à compressão a temperatura ambiente
RFQ	Resistência à flexão a quente
RFTA	Resistência à flexão a temperatura ambiente
RSC	Refratariedade sob carga
TCLP	“Total characteristics leaching procedure”
TQM	“Total quality management”
VLD	Variação linear dimensional

## RESUMO

Estudou-se o encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários a partir da técnica das cerâmicas quimicamente ligadas, usando-se um novo sistema ligante baseado em um fosfato especial de potássio e magnésio. Comparações desta técnica com as técnicas convencionais de fusão e sinterização, assim como com as cerâmicas quimicamente ligadas à base de cimentos hidráulicos e fosfatos convencionais foram realizadas.

Foram usados resíduos das classes mais importantes de refratários: sílico-aluminosos, aluminosos, concretos aluminosos,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ , magnesianos, cromo-magnesianos e  $\text{MgO-C}$ . O ligante usado foi o fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) e o óxido ativador da reação foi o óxido de magnésio. Os materiais foram moldados por vibração, usando-se um processamento semelhante ao dos concretos. As principais características analisadas foram o tempo de pega, a evolução da temperatura de reação, o desenvolvimento da resistência mecânica com o tempo de cura, e o desenvolvimento das fases mineralógicas e da microestrutura. Várias das propriedades comuns à tecnologia de materiais refratários foram também estudadas.

Os resultados mostraram ser perfeitamente possível o tratamento de resíduos refratários, usando-se a técnica de encapsulamento cerâmico a partir da ligação de fosfato de potássio e magnésio. Este tipo de processamento apresenta como vantagens em relação ao da fusão e sinterização, um menor custo de processamento, um menor investimento em instalações e a possibilidade de se tratar o resíduo próximo ao local onde é gerado. Apresenta como vantagem em relação ao sistema à base de cimentos hidráulicos uma maior resistência mecânica e a obtenção de estruturas impermeáveis e insolúveis.

O uso de aditivo retardador de pega foi importante no controle da reação exotérmica que ocorre entre o fosfato e o óxido de magnésio, o que viabiliza o tratamento de grandes massas. O tempo de pega pode, então, ser controlado ao nível de tempo desejado para manuseio da mistura durante a aplicação.

A resistência mecânica desenvolvida por esta cerâmica, com resistência à compressão a frio acima de 40MPa após 24h de cura, permite o seu uso em uma grande variedade de aplicações. O desenvolvimento de altas resistências mecânicas com tempo curto de cura pode levar a usos que hoje possuem limitações com os ligantes convencionais.

O sistema contendo cimentos hidráulicos também mostrou boas características físicas e mecânicas. Este sistema, por apresentar resultado pior em testes de solubilização e lixiviação, pode ser aplicado apenas no encapsulamento cerâmico de resíduos refratários não perigosos, inertes ou não. O sistema à base de fosfato de potássio e magnésio como ligante pode ser usado para encapsular resíduos refratários perigosos, embora testes adicionais de solubilização e lixiviação devam ser executados sempre que um novo tipo de resíduo seja estudado.

## ABSTRACT

Ceramic encapsulation for refractory material residues has been studied by a chemically bonded ceramic technique, using a new binder system based on special potassium and magnesium phosphate. Comparison among this technique and conventional fusing and sintering ones, as well, with the chemically bonded ceramics based on hydraulic cements and conventional phosphates has been made.

Residues from the most important refractory classes have been used: fireclay and high alumina bricks, high alumina castable, magnesia, chrome-magnesia and MgO-C bricks. Potassium phosphate monobasic ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) has been used as a binder and magnesium oxide as reaction activator. The various mixes have been molded by vibration, using a similar process to concretes. The main characteristics tested have been setting time, reaction temperature evolution, mechanical strength development with curing time, and development of mineralogical phases and microstructure. Many of the common properties to the refractory technology have also been studied.

Results have shown to be possible the treatment of refractory residues using this technique of ceramic encapsulation by a potassium and magnesium phosphate binding system. This process shows as advantages to the fusing and sintering ones, a lower operational cost, a lower installation investment and the possibility of residue treatment close to the place where it is generated. In comparison to the hydraulic cement system it shows, as advantage, a higher mechanical strength and a less permeable and soluble structure.

Setting retarder addition to the mixes has been important to control the exothermic reaction between potassium phosphate and magnesium oxide, becoming possible to treat large amount of materials by this process. Therefore, setting time is possible to be controlled to a desired level, necessary to handle the mix during its application.

The mechanical strength developed by this ceramic, with cold crushing strength above 40MPa after 24h of curing, allows its use in a great variety of applications. The development of high mechanical strength in a short period of curing becomes possible some uses where conventional binders have limitation.

The hydraulic cement system also has shown good physical and mechanical properties. This system shows worse solubility and leaching test results and may be applied only to ceramic encapsulation for non dangerous refractory residues, inert or non inert. The system based on potassium and magnesium phosphate as a binder may be used to encapsulate dangerous refractory residues, although additional solubility and leaching tests need to be done always a new residue is studied.

## 1. INTRODUÇÃO

Com a população mundial ultrapassando a marca de 6 bilhões em 1999, deve-se aceitar o fato de que os recursos naturais estão se esgotando e de que o meio ambiente global está se deteriorando. O aquecimento global, a diminuição da camada de ozônio e o acúmulo de resíduos ambientalmente perigosos estão ameaçando a existência da vida, incluindo aí a dos seres humanos (Araki, 2000).

Os refratários, materiais usados nos revestimentos de fornos industriais, estão direta ou indiretamente, positiva ou negativamente, associados a uma gama muito grande de problemas ambientais. Quando se fala da influência dos refratários sobre o meio ambiente, deve-se considerar: aspectos ligados ao meio ambiente global, meio ambiente local, ambiente de trabalho e a geração de resíduos.

Aspectos ligados ao meio ambiente global incluem o aquecimento global causado pelo efeito estufa (emissão de CO<sub>2</sub>), diminuição da camada de ozônio causada pela emissão de compostos a base de flúor, diminuição da vegetação causada por chuvas ácidas e desertificação, tudo isto ameaçando a vida humana. Os refratários possuem uma ligação forte com a emissão de CO<sub>2</sub> que acompanha a combustão de combustíveis fósseis em fornos industriais.

Aspectos ligados ao meio ambiente local incluem a poluição do ar, poluição da água, contaminação do solo, barulho, vibração, odor e podem ser afetados pelas indústrias produtoras de refratários. Cromo hexavalente, piche, resina, certos tipos de fibras e sílica cristalina, entre outros, são substâncias que têm preocupado a indústria de refratários (Miles & Harben, 1991; Rosemberg, 2000; Bray, 1985; Waugh, 1995). Após uso dos refratários, a geração de sucatas, a sua reciclagem e a sua disposição como resíduo vem se tornando uma preocupação cada vez maior dos ambientalistas.

Aspectos ligados ao ambiente de trabalho tais como segurança, higiene, inalação de gases e aspiração de poeira têm merecido grande atenção pela indústria de refratários.

A indústria de refratários tem contribuído diretamente na solução de vários problemas ambientais, listados a seguir:

- Revestimento de fornos de incineração, fornos de gaseificação e fusão de resíduos;
- Redução da emissão de CO<sub>2</sub> com o uso de produtos não queimados;
- Redução no consumo de energia pelo uso de refratários que possuem melhores características de isolamento térmico;
- Substituição de substâncias tóxicas na produção de refratários;
- Melhoria do seu desempenho, reduzindo a quantidade demandada por produtos e matérias-primas;
- Redução de resíduos com o aumento da reciclagem de refugos refratários.

Como forma de diminuir a carga ambiental com a geração de resíduos, grande atenção tem sido dada à reciclagem de refugos industriais que acompanham todo o ciclo do produto, desde a matéria-prima, produção do refratário, seu uso e a disposição do resíduo final.

Os refratários após uso em aplicações industriais foram historicamente dispostos como resíduos em aterros industriais. Apenas uma parte do refratário usado tem potencial para ser reciclada, pois além da parte consumida durante a campanha, parte é contaminada por infiltração de agentes presentes no processo ou por reação destes com os componentes do refratário. Após esgotar todas as possibilidades de reciclar a parte não contaminada do refratário, a sua parte contaminada se torna o resíduo final, e este pode ser perigoso ou não ao meio ambiente. O trabalho desta tese trata do encapsulamento cerâmico deste resíduo final como forma de minimizar os riscos potenciais ao meio ambiente.



## **2. OBJETIVOS DO TRABALHO**

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários a partir da técnica das cerâmicas quimicamente ligadas, mais competitivas economicamente do que as técnicas de fusão e sinterização. Ênfase especial foi dada a um novo sistema ligante, baseado em um fosfato especial de potássio e magnésio. Comparações desta técnica com as cerâmicas quimicamente ligadas à base de cimentos hidráulicos e fosfatos convencionais foram realizadas.

### 3. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. O mercado de refratários

A indústria brasileira de refratários tem sofrido uma forte redução em suas vendas nas duas últimas décadas, a despeito do grande aumento de produção nos principais segmentos industriais consumidores de refratários. Esta queda é proveniente do grande avanço tecnológico ocorrido em refratários, assim como das melhorias operacionais havidas nos clientes (Duarte *et al.*, 1999; Torres *et al.*, 1999; Duarte, 2000).

A indústria de refratários brasileira está situada entre as mais avançadas do mundo, com produtos de alta qualidade, desenvolvidos para maximizar a performance dos equipamentos. Ela tem feito uma contribuição significativa para as indústrias siderúrgicas, de cimento, não-ferrosos, vidro, petroquímica e outras, diminuindo os custos específicos com refratários e aprimorando a qualidade de seus produtos através do uso de melhores sistemas refratários.

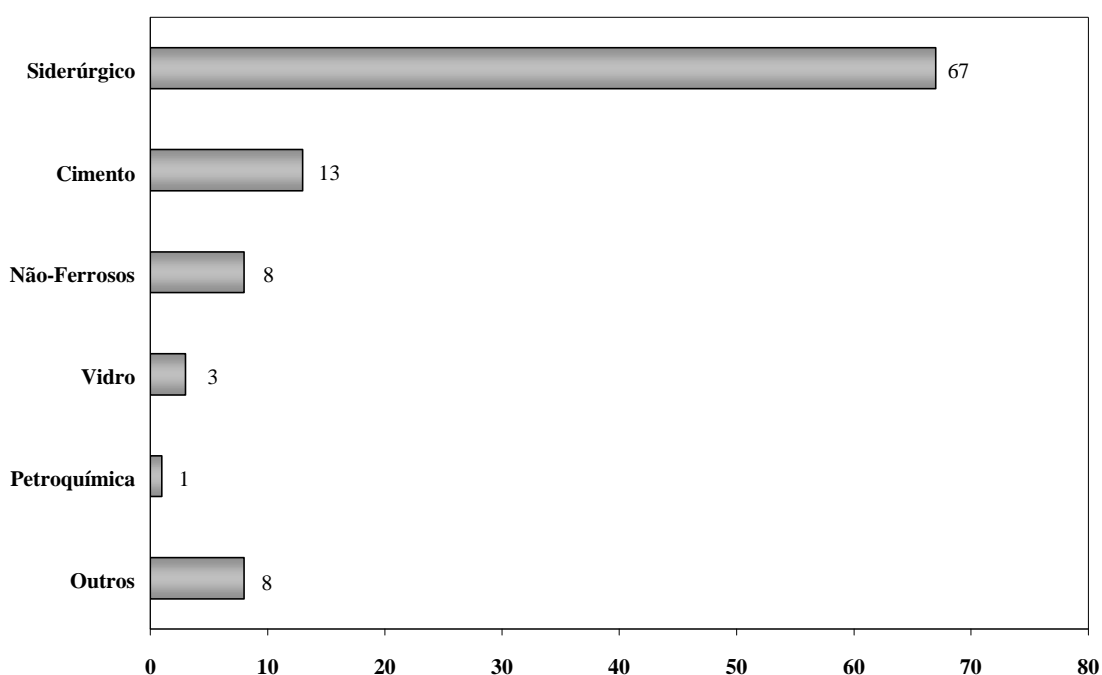
A indústria brasileira de refratários já deu passos importantes na direção de uma nova era no relacionamento com seus fornecedores e clientes, adotando modernas técnicas de marketing, enfatizando a prestação de serviços, engenharia, logística de produção e reinvestindo uma grande parcela de seus lucros em pesquisa e desenvolvimento.

O Brasil possui atualmente uma população de 180 milhões de habitantes e é uma das maiores economias do mundo, apesar de seus graves problemas sociais. A sua produção de bens alcançou valores consideráveis em alguns dos mais importantes segmentos industriais consumidores de refratários (Tabela III.1).

A receita líquida da indústria brasileira de refratários foi de US\$ 346 milhões em 1998. Os principais mercados consumidores de refratários, em 2000, foram o siderúrgico com 67%, seguido do cimento com 13% e não-ferrosos com 8% (Figura 3.1). Apesar do grande crescimento do PIB brasileiro nas últimas três décadas, a produção brasileira de refratários caiu de 660.000t em 1981 para 420.000t em 1998 (Figura 3.2).

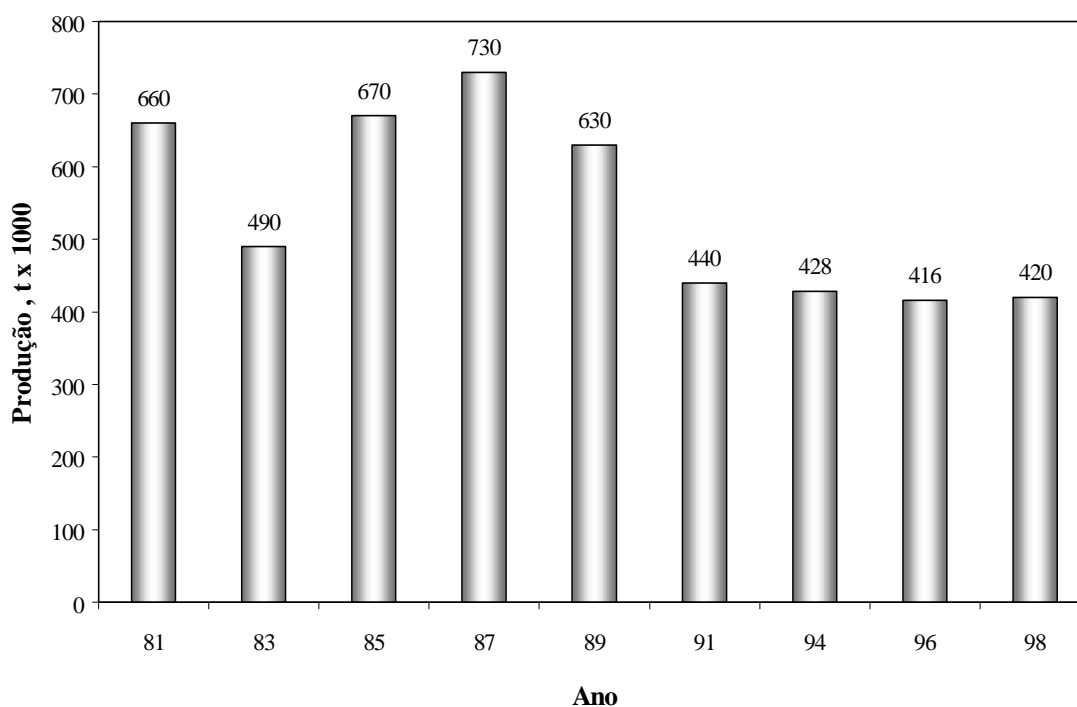
*Tabela III.1 – Produção brasileira de bens industriais em 2000*

Segmentos Industriais	Unidade	Produção
Siderúrgico	Milhões de t	25,8
Cimento	Milhões de t	40
Alumínio	Milhares de t	1.208
Cobre	Milhares de t	167
Vidro	Milhares de t	1.700
Petroquímica	Milhões de barris	657



*Figura 3.1 – O mercado brasileiro de refratários por segmento industrial em 2000.*

Nos últimos seis anos, mesmo com o contínuo crescimento do PIB, as receitas líquidas da indústria brasileira reduziram-se de US\$ 380 para US\$ 346 milhões/ano e a produção caiu de 428.000 para 420.000t/ano. O preço médio do refratário caiu de US\$ 887 para US\$ 824 por tonelada (Tabela III.2). Outro dado interessante é o crescimento da participação de monolíticos de 39 para 43% da produção total de refratários, embora estes números ainda estejam longe dos do Japão, onde a participação de monolíticos já supera a de refratários moldados.



*Figura 3.2 – A evolução da produção brasileira de refratários.*

*Tabela III.2 – Produção brasileira de refratários*

	Unidade	1994	1996	1998
Receita Líquida	US\$ milhões	380	353	346
Produção Total	( t x 1000 )	428	416	420
Produção de Tijolos	( t x 1000 )	260	255	241
Produção de Monolíticos	( t x 1000 )	168	161	179
Preço Médio	US\$ / t	887	850	824

Os principais indicadores mostram que a indústria de refratários tem dado uma contribuição positiva para a economia brasileira (Tabela III.3). O contínuo investimento em tecnologia, a preocupação com o treinamento de seus profissionais, a prestação de serviços aos clientes e a presença no mercado internacional têm tornado as indústrias brasileiras altamente competitivas.

**Tabela III.3 – A indústria brasileira de refratários – balança comercial**

	<b>Unidade</b>	<b>1998</b>
Receita Líquida da Indústria de Refratários	US\$ milhões	346
Produção Total	Milhares de t	420
Preço Médio	US\$/t	824
Exportação de Produtos Refratários	US\$ milhões	38,0
Importação de Produtos Refratários	US\$ milhões	23,0
Exportação de Matérias-Primas Refratárias	US\$ milhões	44,0
Importação de Matérias-Primas Refratárias	US\$ milhões	14,0

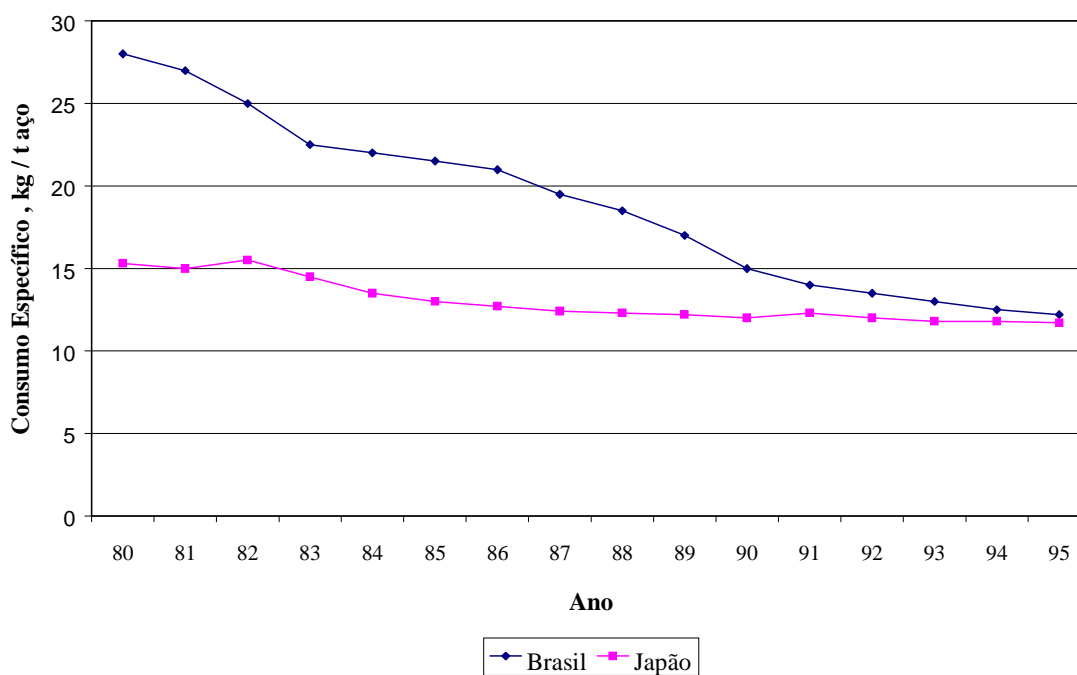
Em 1998, as exportações da indústria brasileira de refratários foram de US\$ 82 milhões, resultado da contribuição de US\$ 38 milhões em produtos acabados e US\$ 44 milhões em matérias-primas; as importações, por outro lado, somaram US\$ 37 milhões, resultado da contribuição de US\$ 23 milhões em produtos acabados e US\$ 14 milhões em matérias-primas. O saldo da balança de refratários foi, portanto, positiva em US\$ 45 milhões (Tabela III.3).

Os principais segmentos industriais consumidores de refratários têm recebido uma contribuição positiva da indústria brasileira de refratários. O mercado siderúrgico, por exemplo, responsável por 67% do consumo de refratários, teve o custo específico de refratário reduzido de US\$ 17,6 para US\$ 9,0/t de aço entre 1985 e 1998. Esta redução representa uma economia de US\$ 221 milhões por ano em gastos com refratários.

Avanços consideráveis foram alcançados nas campanhas dos revestimentos refratários para vários equipamentos da indústria siderúrgica (Tabela III.4). Como resultado, o consumo específico de refratários tem também caído consideravelmente, alcançando valores muito próximos aos melhores do mercado internacional (Figura 3.3).

**Tabela III.4 – A evolução da performance dos refratários na indústria siderúrgica brasileira**

Equipamento	1980 / 1985	1995 / 1998	Melhoria de Performance
LD	500 corridas	3.000 / 7.500 corridas	6 a 15 vezes
Panela de Aço	30 corridas	80 / 150 corridas	3 a 5 vezes
Carro-Torpedo	100.000 t	400.000 / 500.000 t	4 a 5 vezes
Revestimento de Alto-Forno	8 anos	15 / 20 anos	2 a 3 vezes
Canal de Corrida Alto-Forno	30.000 t	100.000 / 120.000 t	3 a 4 vezes



**Figura 3.3 – A evolução do consumo específico de refratários na siderurgia.**

Há 15 anos atrás 21,5kg de refratários eram necessários para se produzir 1t de aço; atualmente, apenas 11,0kg são necessários. De forma semelhante, 2kg de refratários eram necessários para se produzir 1t de cimento; atualmente, são gastos menos de 0,5kg. Em aciarias elétricas, por razões ligadas aos equipamentos usados e as condições operacionais, o consumo específico está em torno de 13,4kg/t de aço produzido.

## 3.2. Testes e propriedades em materiais refratários

Diversos testes são empregados com o objetivo de se obter informações sobre as propriedades dos materiais refratários (Duarte, 2000; Sutton & Thrower, 1992).

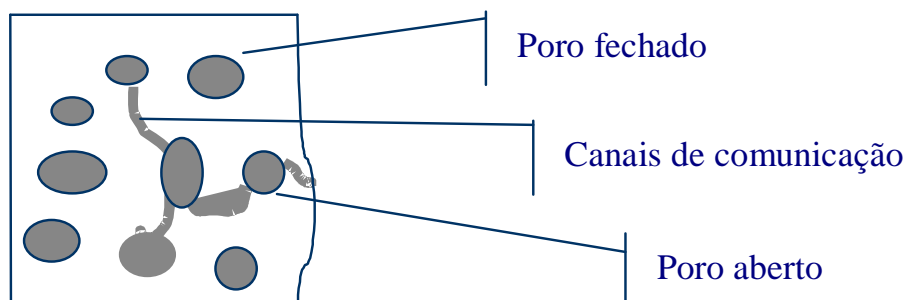
### 3.2.1. Testes e propriedades físicas

#### 3.2.1.1. Densidade aparente

A densidade aparente (denominada de densidade de massa aparente pela norma ABNT NBR 6220), daqui por diante chamada de DA, é uma medida da relação entre o peso de um refratário e o volume que ele ocupa ( $\text{kg/m}^3$ ). A densidade do refratário dá uma medida indireta da sua capacidade térmica ou habilidade para armazenar calor. Isto é particularmente importante em aplicações tais como regeneradores de calor. Fornece também uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e mecânica dos materiais. Para materiais granulados se usa a norma ABNT NBR 8592.

#### 3.2.1.2. Porosidade aparente

A porosidade aparente, muitas vezes referida como porosidade aberta e daqui por diante chamada de PA, é uma medida da proporção de poros abertos ou interconectados presentes no refratário (Figura 3.4). Esta característica dá uma informação importante sobre a habilidade do refratário em resistir à penetração de metais, escórias e fluxos, em geral. Outra informação importante é que quanto mais poroso for o material, maior será a sua capacidade de isolamento térmico (Norma ABNT NBR 6220).



*Figura 3.4 - Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário.*

A porosidade total do refratário é a soma da sua porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, mais a sua porosidade fechada. Os poros fechados são aqueles localizados no interior da partícula, sem nenhuma comunicação com o exterior do material, e, portanto, são de difícil determinação.

### **3.2.1.3. Massa específica**

Massa específica (denominada de densidade de massa real pela norma ABNT NBR 6221) e densidade são, na prática, medidas da mesma propriedade. Entretanto, a definição rigorosa de massa específica é a relação entre a densidade do material e a densidade de um material padrão, a água, cuja densidade é de  $1.0\text{g/cm}^3$  à temperatura ambiente. Massa específica e densidade são freqüentemente usadas para se dizer a mesma coisa.

Três tipos de massa específica são geralmente vistas: massa específica, massa específica aparente e massa específica real. Cada uma delas se difere pelo tipo de poros que elas incluem na medida do volume da amostra. A medida da massa específica inclui o volume dos poros abertos e fechados da amostra; a medida da massa específica aparente inclui somente o volume dos poros fechados e a massa específica real inclui somente a parte sólida, excluindo o volume dos poros abertos e fechados.

A massa específica é geralmente usada na medida do grau de densificação (sinterização) ou de transformação cristalográfica ocorrida durante o tratamento térmico da amostra. Valores anormais indicam um tratamento térmico inadequado ou mostram a presença de grande quantidade de impurezas no material.

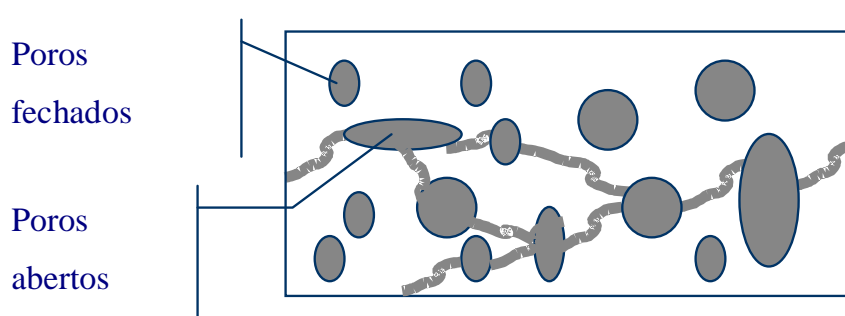
### **3.2.1.4. Permeabilidade**

Este teste indica a quantidade relativa de poros abertos intercomunicantes na amostra, pela medida da vazão de ar através de uma determinada seção do material (Figura 3.5). A permeabilidade, assim como a porosidade aparente, tem uma correlação com a resistência do material a penetração de metais, escórias e fluxos. É uma propriedade



importante no controle de sistemas de injeção de gases e em aplicações onde o processo de corrosão é predominantemente via fase gasosa (Norma ASTM C 577 – 96).

É importante observar que um material de baixa porosidade aparente, não necessariamente apresenta baixa permeabilidade. A permeabilidade tem a ver com o grau em que a porosidade é contínua ou descontínua. Materiais com alta proporção de fase vítrea, em geral, apresentam baixa permeabilidade.



**Figura 3.5 - Influência dos poros abertos e dos canais comunicantes na permeabilidade.**

A permeabilidade é calculada pela seguinte fórmula:

$$p = (V / t) \cdot \eta \cdot (L / S) \cdot (\Delta P / 100)$$

Onde:

$p$  = permeabilidade da amostra em centidarcys (cD)

$V/t$  = vazão do gás passando através da amostra sob uma pressão absoluta ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$\eta$  = viscosidade dinâmica do gás (m.Pa.s)

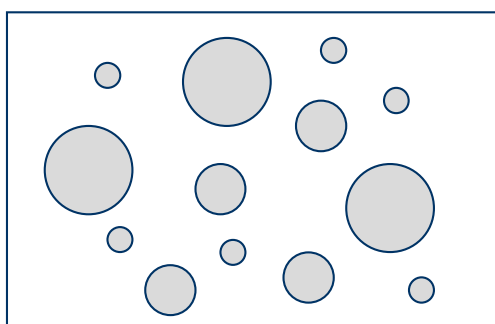
$L$  = comprimento da amostra (cm)

$S$  = área da amostra ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta P$  = pressão absoluta aplicada à amostra (atm)

### 3.2.1.5. Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros em um material refratário é determinada pelo método da porosimetria de mercúrio. O porosímetro de mercúrio é capaz de determinar tamanhos de poros na faixa de 0,0058 a 177  $\mu\text{m}$ . A equação que correlaciona a pressão exercida no fluido com o tamanho do poro está mostrada na Figura 3.6. Esta propriedade é também relacionada com a capacidade do refratário resistir à penetração de fluidos (Brandão, 2001).



$$r.P = 2. \gamma_{LV} . \cos \theta$$

$r$  = raio do poro

$P$  = pressão aplicada

$\gamma_{LV}$  = tensão superficial do líquido

$\theta$  = ângulo de contato

*Figura 3.6 - Distribuição de poros de tamanhos diferentes na amostra de refratários.*

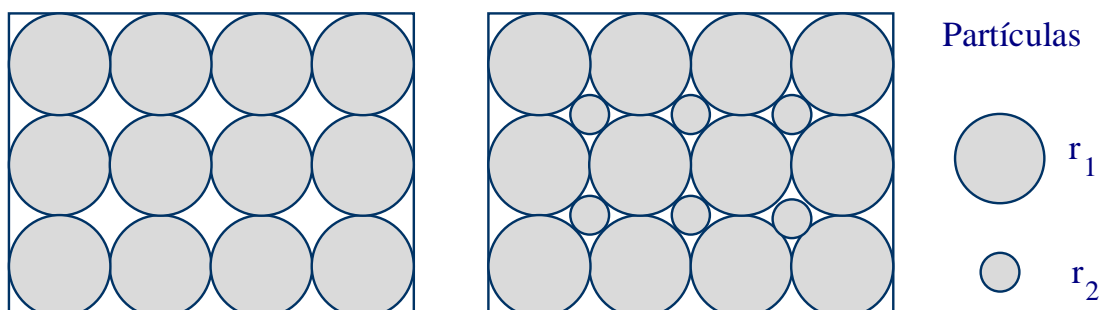
### 3.2.1.6. Distribuição granulométrica

Esta informação é útil para se prever o grau de empacotamento do sistema, importante na obtenção de densidades de refratários prensados ou monolíticos. A distribuição de tamanho de partículas finas, determinada por técnicas sofisticadas baseadas em raios-x ou método laser, é muito importante na obtenção de várias características, tais como densidade, permeabilidade, dispersão de suspensões, entre outras. A Figura 3.7 ilustra a diferença de empacotamento entre sistemas isodimensionais e bidimensionais considerando-se as partículas como esferas (Norma ABNT NBR 6946).

### 3.2.1.7. Área superficial específica

Esta análise fornece o total da área exposta do material particulado por unidade de massa. À medida que se pulveriza o material, a área superficial específica aumenta. Dentre os fatores que influenciam nesta análise tem-se a distribuição dos tamanhos das

partículas, distribuição dos poros, forma das partículas, rugosidade da superfície. Existem dois métodos de análise mais comuns: Blaine e BET.



**Figura 3.7 - Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento.**

No método Blaine, aplica-se uma pressão em um lado de um leito poroso e mede-se a pressão do outro lado, determinando-se a permeabilidade do leito ao fluxo gasoso. É um método barato e rápido onde os padrões devem ser sempre verificados.

O método BET é um método científico, bastante complexo e demorado, trabalhando com gás. O método determina a área superficial total. Teoricamente deve-se ter uma monocamada de nitrogênio recobrendo a partícula. Baseia-se no princípio de adsorção de gases em sólidos, onde o adsorvato é o gás e o adsorvente é o sólido ou substrato. Há ligações ditas de caráter normal e lateral. A ligação lateral é responsável pela formação de multicamadas, enquanto a ligação normal guia a formação da monocamada.

Nas isotermas de adsorção, tem-se que o volume adsorvido varia muito para pequenas variações de pressão. A pressão varia porque se retirou uma massa de gás, ou seja, houve adsorção na superfície do sólido. Há um limite de aplicação de pressão, que é a condensação do gás para líquido.

A equação BET pode ser escrita como:

$$1/W((p_s/p)-1) = 1/W_m C + ((C-1)/W_m C)(p/p_s) , \text{ onde}$$

$W$  = massa de gás adsorvido na pressão relativa  $p/p_s$

$W_m$  = massa de gás adsorvido como monocamada completa

Para combinações adsorvente / adsorvato que seguem a isoterma de BET, um gráfico de  $1/W((p_s/p)-1) \times p/p_s$ , será linear.  $W_m$  poderá ser calculada pelos coeficientes linear e angular (inclinação e intercepto) desta reta. Tem-se, então:

$S_t$  = área superficial total =  $W_m N A_{pa} / M$  onde:

$N$  = número de Avogadro

$M$  = massa molecular do adsorvato

$A_{pa}$  = área projetada da molécula de adsorvato. Geralmente utiliza-se nitrogênio, onde  $A_{pa}$  é igual a  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Para se conhecer a área superficial específica, divide-se  $S_t$  pela massa da amostra ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

### 3.2.2. Testes e propriedades mecânicas

#### 3.2.2.1. Resistência à compressão e à flexão

A resistência mecânica é um dos parâmetros mais usados na avaliação de refratários. Ela pode ser medida à temperatura ambiente ou em qualquer temperatura em que haja equipamento adequado de avaliação. A resistência mecânica à temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever a performance do refratário, mas fornece uma boa idéia do grau de formação da ligação ocorrida durante o processo de fabricação. Ela indica ainda a habilidade do material a resistir ao manuseio e ao transporte, e ainda a suportar abrasão e impacto em temperaturas de aplicação próximas ao ambiente (Figura 3.8).

A resistência mecânica avaliada em altas temperaturas dá indicações da capacidade do material de resistir a tensões causadas por expansão térmica, choque térmico e cargas mecânicas. As resistências ao impacto e à abrasão na temperatura de uso, dependem também da resistência mecânica a quente do refratário. É também comum correlacionar resistência mecânica a quente com a resistência à erosão e corrosão por metais e

escórias, embora outras propriedades, tais como composição mineralógica e porosidade sejam igualmente ou até mais importantes.

A resistência à compressão (Figura 3.8.a) é avaliada pela seguinte fórmula (Normas ABNT MB 71 e NBR 11222):

$$R_{\text{compressão}} = P / A$$

Onde:

$R_{\text{Compressão}}$  = resistência à compressão (MPa)

$P$  = carga de ruptura (N)

$A$  = área de aplicação da carga ( $\text{m}^2$ )

A resistência à flexão (Figura 3.8.b) é avaliada pela seguinte fórmula (Normas ABNT NBR 6113, NBR 9642 e NBR 11222):

$$R_{\text{Flexão}} = 3PL/2bd^2$$

Onde:

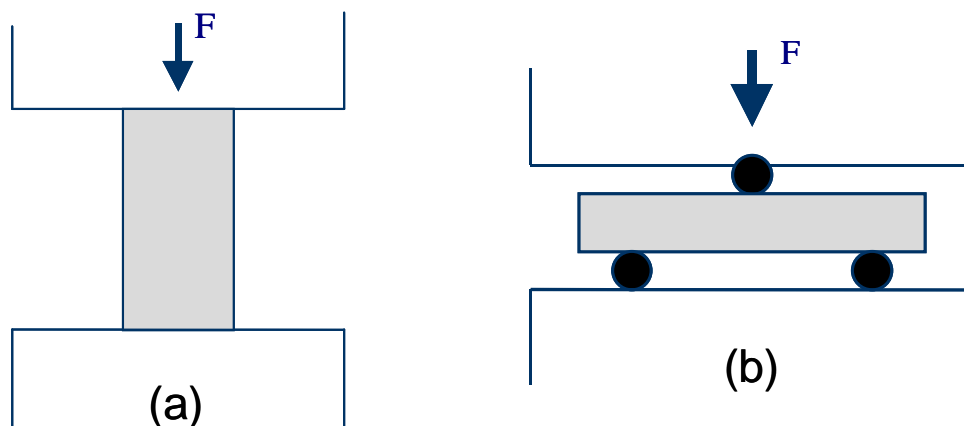
$R_{\text{Flexão}}$  = resistência à flexão (MPa)

$P$  = carga de ruptura (N)

$L$  = distância entre os suportes (m)

$b$  = largura da amostra (m)

$d$  = espessura da amostra (m)



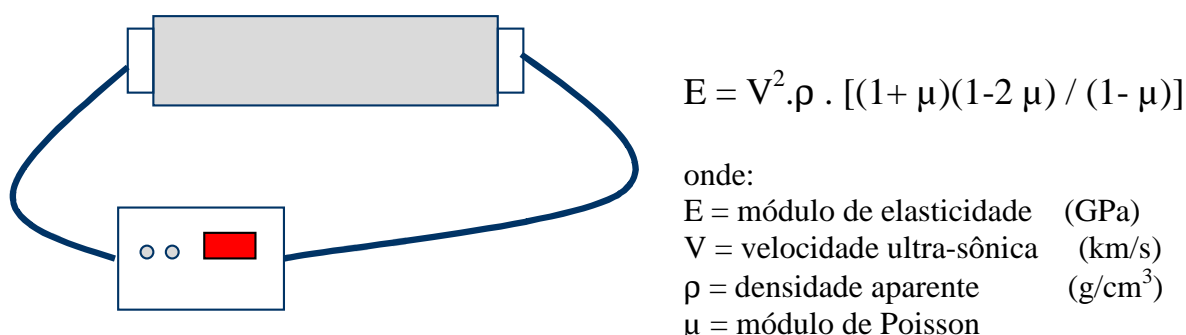
*Figura 3.8 - Teste de resistência à compressão (a) e à flexão (b).*

As variáveis que mais afetam a resistência mecânica dos refratários são a ligação química, temperatura de queima, porosidade e resistência mecânica do agregado.

### 3.2.2.2. Módulo de elasticidade (dinâmico)

A medida do módulo de elasticidade de um material é útil na determinação de sua integridade estrutural. O resultado pode indicar o grau de ligação e a presença de macrotrincas ou laminações. Métodos dinâmicos de avaliação do módulo de elasticidade envolvem medidas da frequência de uma onda harmônica induzida em uma amostra. Os métodos dinâmicos usam duas principais fontes de excitação. Técnicas sônicas e ultra-sônicas excitam continuamente a amostra, enquanto que técnicas de impulso excitam a amostra instantaneamente. O cálculo de módulo de elasticidade envolve em todos os casos o conhecimento da densidade aparente da amostra e um fator de forma, baseado na geometria da amostra (Figura 3.9).

Os valores de módulo de elasticidade determinados por métodos dinâmicos são geralmente muito maiores do que os valores estáticos. Esta diferença ocorre pelo fato da amostra estar em um estado de tensão nula durante a medida do módulo de elasticidade dinâmico. Por esta razão, é geralmente aceito que valores medidos por métodos dinâmicos devem ser usados apenas como uma forma de caracterização dos materiais, e não como uma forma de prever a sua capacidade em resistir a tensões durante o uso (Normas ASTM C 769-98 e ASTM C 885-87).



*Figura 3.9 - Teste de ultra-som em refratários.*

### 3.2.2.3. Tensão x deformação

Quando um refratário está submetido a uma carga mecânica ele se comprime (Figura 3.10). Este comportamento pode ser quantificado pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \sigma / E$$

onde:

$\varepsilon$  = deformação (sem dimensão)

$\sigma$  = tensão (MPa)

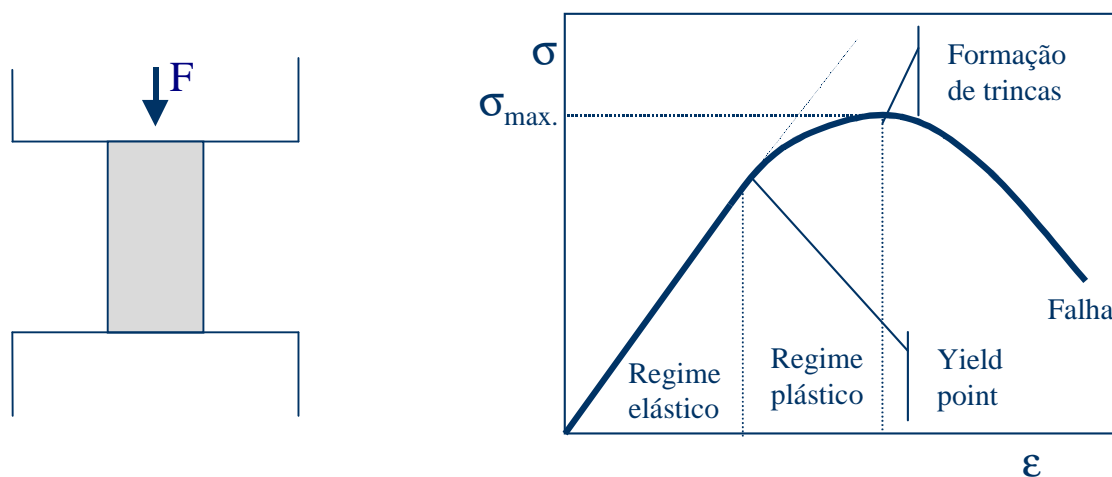
E = módulo de elasticidade (GPa)

A deformação é igual à variação linear na compressão dividida pelo comprimento original:

$$\varepsilon = \Delta L / L$$

A tensão é também igual à força aplicada por unidade de área:

$$\sigma = F / A \text{ (N/m}^2 \text{ = Pa)}$$



*Figura 3.10 - Curva tensão x deformação em refratários.*

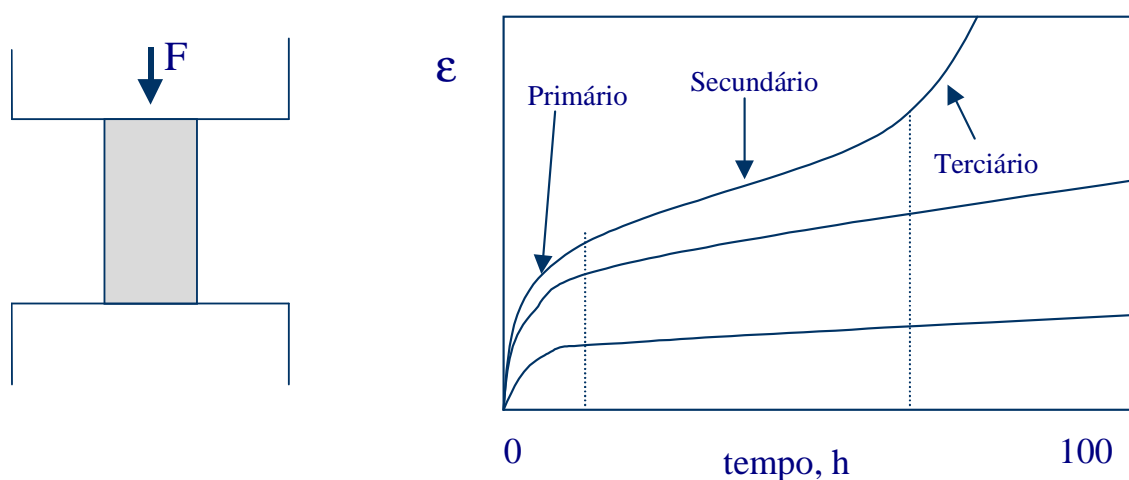
O módulo de elasticidade, ou Módulo de Young de um refratário é uma constante para um dado material e temperatura. Esta propriedade é muito importante em análises termo-mecânicas de projetistas de revestimentos refratários (Norma ASTM C 749-92).

A Figura 3.10 ilustra uma curva típica de tensão-deformação. A parte inicial da curva é geralmente linear e é chamada de regime elástico. A inclinação da curva nesta região nos dá o módulo de elasticidade do material. O ponto onde a curva se torna não linear é chamada de "yield point". Deformação adicional além deste ponto resulta em deformação permanente. Esta nova área da curva é conhecida como região plástica. Deformação ainda maior do material leva a sua falha. Alguns materiais não mostram comportamento plástico em certas temperaturas, e falham após a deformação elástica.

#### 3.2.2.4. Fluência e expansão térmica sob carga

Em uso, os refratários devem suportar carga, que no mínimo são iguais ao peso do revestimento acima do ponto de referência. A pressão que é exercida depende da altura do revestimento e da densidade aparente do material. Portanto, é importante conhecer a capacidade do material refratário de suportar cargas em altas temperaturas.

Um teste comum de avaliação desta capacidade (Norma ABNT NBR 13201) envolve a medida da variação dimensional de um material colocado sob carga durante aquecimento a uma certa temperatura, com a amostra sendo mantida a esta temperatura por um determinado tempo (Figura 3.11).



*Figura 3.11 - Curva de fluência em refratários.*



As propriedades medidas durante este teste são conhecidas como expansão térmica sob carga para a fase de aquecimento do teste, e fluência ("creep") para a fase de patamar de temperatura.

Os materiais refratários mostram alguma fluência quando submetidos a cargas em altas temperaturas. A maioria dos refratários apresenta dois estágios típicos de fluência. No primeiro estágio, chamado de fluência primária, a taxa de deformação diminui gradualmente com o tempo. No estágio secundário, chamado de regime permanente ("steady state"), a taxa de deformação é constante. Em elevadas temperaturas, o estágio secundário é algumas vezes seguido por um estágio terciário de fluência, onde a taxa de deformação acelera e leva a uma falha catastrófica. A fluência primária é em geral de curta duração, enquanto a fluência secundária pode ocorrer por um período muito longo. A fórmula que descreve este comportamento é descrita abaixo:

$$\epsilon = \epsilon_o + \epsilon_{ss}t + \epsilon_p (1 - e^{-(t/\tau_k)})$$

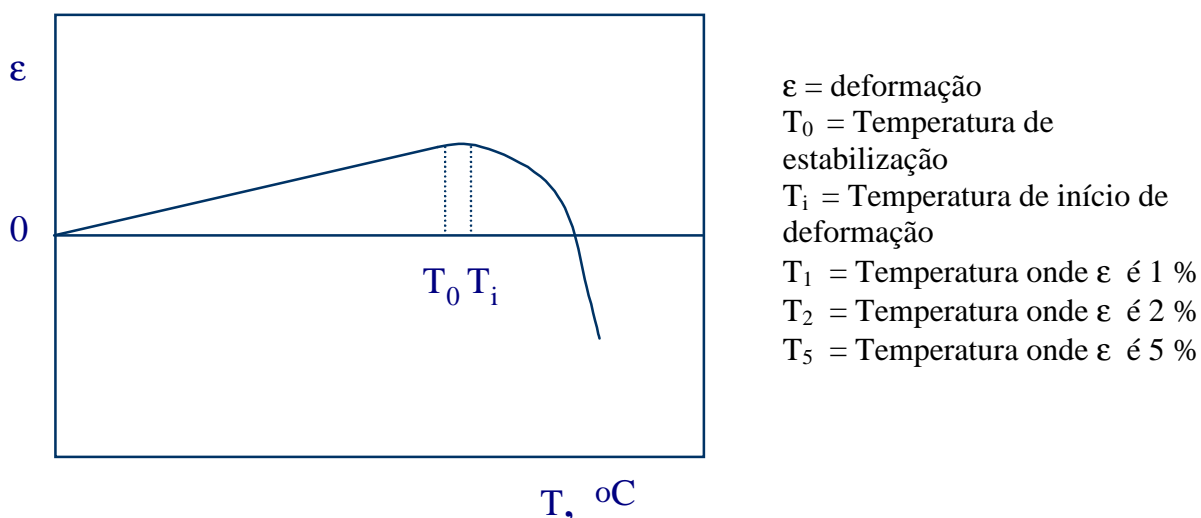
onde:

- $\epsilon$  = fluência total
- $\epsilon_{ss}$  = taxa de fluência na região de regime permanente
- $\epsilon_p$  = deformação total devido à fluência primária
- $t$  = tempo de teste
- $\tau_k$  = constante de tempo

Esta equação dá uma maneira de calcular a fluência primária e a secundária para os casos onde o estágio de fluência primária tem uma duração significativa. As variáveis importantes que afetam o comportamento do material quanto à fluência são a composição mineralógica das fases presentes na matriz do refratário e a temperatura de queima. A formação de fases vítreas de baixa viscosidade leva a grande fluência, enquanto fases cristalinas tendem a promover baixa fluência. A distribuição granulométrica dos agregados e a porosidade afetam o comportamento de fluência, com granulometrias grossas e baixas porosidades dando menor fluência em geral.

### 3.2.2.5. Teste de carga e refratariedade sob carga

Os testes de carga e de refratariedade sob carga são testes menos comuns que o teste de escoamento, porém possuem aplicações bem específicas. O teste de carga equivale ao teste de escoamento, com a diferença de ser realizado em temperaturas mais altas e com menores tempos de aplicação de carga. O teste de refratariedade sob carga é feito com uma taxa constante de aquecimento, onde se avaliam as temperaturas correspondentes a determinadas deformações pré-determinadas da amostra (Figura 3.12). São testes que geram informações importantes para solicitações sob carga em altas temperaturas (Norma ABNT NBR 6223).



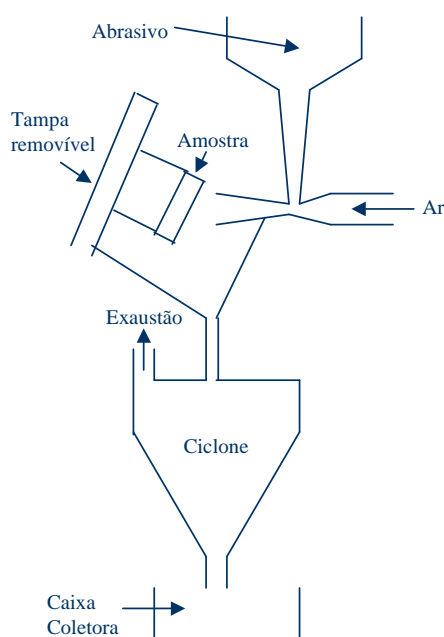
**Figura 3.12 – Curva típica de refratariedade sob carga de um refratário.**

### 3.2.2.6. Resistência à abrasão e à erosão

Em muitas aplicações, os refratários são submetidos a impacto por pedaços de materiais pesados carregados no forno (*impacto*), ou por abrasão por sólidos metálicos ou não-metálicos (*abrasão*), ou a projeção direta de pós abrasivos ou gases em altas velocidades (*erosão*). Para se ter a maior resistência a este tipo de solicitação, os refratários precisam ser mecanicamente fortes e bem ligados. Os materiais mais resistentes mecanicamente são em geral os que apresentam as maiores resistências à abrasão. Abrasão e erosão são termos frequentemente confundidos, mas erosão se aplica

ao movimento de um fluido em relação à superfície de um sólido, enquanto que abrasão se aplica ao movimento de um sólido em relação à superfície de outro sólido.

O teste padronizado pela ABNT, norma NBR 13185, denominada de resistência à erosão, é em geral feito em baixa temperatura (Figura 3.13). Ele é útil, portanto, em aplicações em baixas temperaturas, onde pós ou gases são projetados sobre a superfície do refratário, ou quando materiais são carregados sobre a superfície dos mesmos.



*Figura 3.13 - Equipamento para teste de erosão em refratários.*

### 3.2.2.7. Resistência ao impacto

É importante considerar os conceitos de tensão, deformação e o de energia de deformação em situações de solicitação mecânica por impacto (Figura 3.14). Leve-se em conta uma sucata de peso  $P$  sendo lançada sobre um refratário a uma altura  $h$ . À medida que a sucata cai, a energia potencial  $E_p = m.g.h$  é transformada em energia cinética  $E_c = m.v^2 / 2$ . No impacto sobre o refratário, a energia cinética é transformada em energia de deformação. Assumindo que não há dissipação de energia na forma de

calor e que a sucata não será ricocheteada da estrutura refratária e que o diagrama tensão x deformação é válido para uma solitação de impacto, teremos:

$$\sigma_m = (2U_m E / V)^{1/2} = (2.m.g.h.E / V)^{1/2}$$

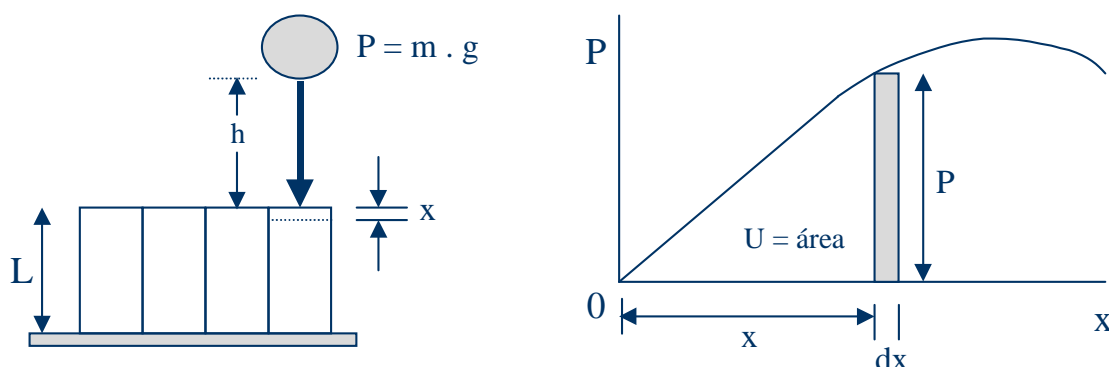
onde:

$\sigma_m$  = tensão máxima exercida sobre o refratário (MPa)

$U_m$  = energia de deformação (J)

$E$  = módulo de elasticidade do refratário (GPa)

$V$  = volume do refratário sofrendo a solitação de impacto ( $m^3$ )



**Figura 3.14 - Impacto sobre refratário e tensão desenvolvida.**

Quando  $\sigma_m$  alcançar valores iguais ao  $\sigma$  de ruptura, o material irá falhar. Portanto, o material refratário deve ter baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica para resistir ao impacto. Do lado operacional, deve-se reduzir a massa do material que causará o impacto, diminuir a altura da queda, e distribuir o impacto sobre o maior volume  $V$  possível do refratário.

### 3.2.3. Testes e propriedades químicas e mineralógicas

#### 3.2.3.1. Análise química

A composição química serve como base para a classificação dos refratários e como guia para as suas propriedades químicas e refratariedade. Outra importante aplicação da análise química está no controle de qualidade das matérias-primas e produtos acabados.

Os componentes minoritários presentes nos refratários são, em muitos casos, os fatores que mais influenciam a performance dos refratários (Normas ABNT MB 3198, NBR 9644, NBR 12860 e NBR 13100).

A composição química de um refratário não é isoladamente o fator mais importante na escolha de um refratário, pois produtos com praticamente a mesma composição química podem ter performance completamente diferente, sob as mesmas condições operacionais. A análise química, somente, não permite avaliar propriedades tais como estabilidade volumétrica em altas temperaturas ou habilidade para suportar solicitações mecânicas, choque térmico ou ataque por escórias.

A análise química foi feita por espectrometria de fluorescência de raios-X. A amostra é moída e fundida em um molde padrão, com relações que variam em geral, numa relação de 5 a 10/1, amostra / fundente, dependendo da estimativa da presença de elementos de maior ou menor número atômico, bem como da volatilidade de elementos constituintes.

Na fluorescência de raios-X, o processo de excitação da amostra deve-se à irradiação de um feixe primário de raios-X, que resulta na produção de uma radiação secundária devido às emissões características dos elementos químicos presentes. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e a intensidade da radiação, é possível não só identificar esses elementos, como proceder à quantificação. É necessário o uso de cristais analisadores, onde os valores das distâncias interplanares  $d$  são conhecidos e constantes.

A análise quantitativa consiste na medida das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento de valores de intensidade com sua concentração na matriz onde se encontram dispersos (Brandão, 1997).

### **3.2.3.2. Análise mineralógica**

O teste mais comum que se faz na identificação das fases mineralógicas presentes em matérias-primas e refratários usados e não usados é a difração de raios-X. Técnicas auxiliares de congelamento de estruturas (“quenching”) ajudam a identificar a presença de fases líquidas em temperaturas pré-determinadas. A consulta a diagramas de

equilíbrio de fases de componentes de interesse ajuda a compreender o comportamento dos refratários em diversas temperaturas (Brandão, 2001).

Estas informações são importantes em todas as fases da tecnologia de refratários. A compreensão da mineralogia das matérias-primas, dos produtos finais e dos agentes corrosivos presentes em contato com o refratário, auxilia no entendimento do seu mecanismo de desgaste. Esta informação é importante na melhoria das condições operacionais no usuário do refratário. A microscopia ótica, a microscopia eletrônica (microsonda-WDS e microanálise-EDS) e a espectrometria de infravermelho são ferramentas importantes usadas na compreensão da mineralogia destes sistemas (Brandão, 2001).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda que se estendem de 0,1 a 1000 Å, podendo ser polarizados, refletidos e difratados. O feixe difratado, sem mudança do comprimento de onda, resultante da dispersão dos raios-X pelos elétrons dos átomos do cristal, só é produzido se for satisfeita a equação de Bragg:  $(n\lambda=2d.\text{sen}\theta)$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios difratados,  $d$  a distância dos átomos ou da rede de planos cristalinos – distância interplanar,  $n$  o número inteiro correspondente à ordem de difração e  $\theta$  o ângulo oblíquo ou ângulo de Bragg. Assim, cada substância cristalina tem um padrão de difração único e próprio (Camara, 2003).

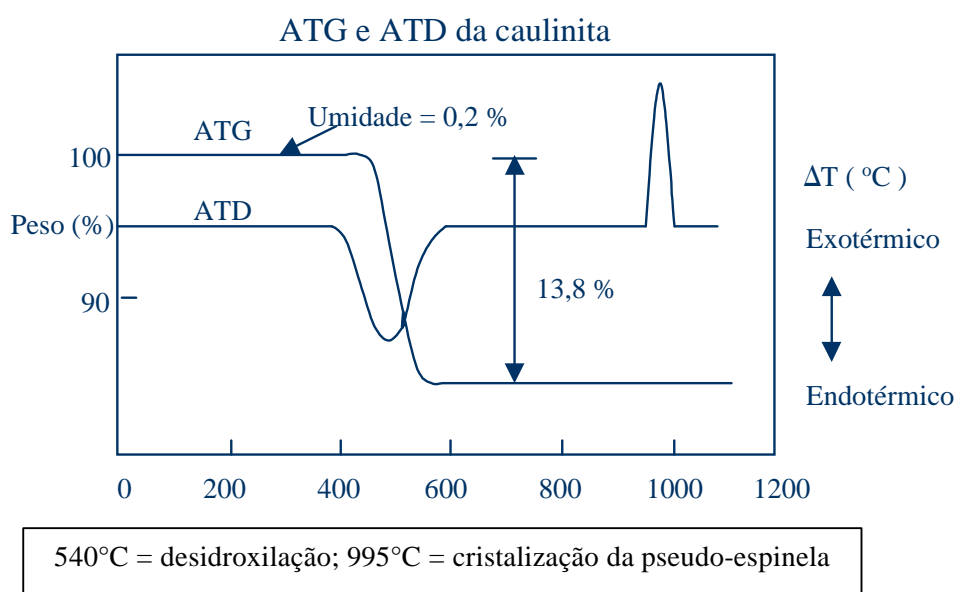
Os feixes de raios-X são produzidos no tubo gerador pelo bombardeio do anodo por elétrons do catodo, acelerados por alta voltagem. O feixe monocromático de raios-X incidente na amostra é difratado em cada família de planos cristalinos, provocando uma interferência construtiva, detectada pelo contador de radiação e traduzida em termos de sinal eletrônico para um registrador gráfico. O material analisado pode ser um simples cristal ou uma substância mono ou policristalina sob forma de pó (Brandão, 1997).

### **3.2.3.3. Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (ATG) e a análise termodiferencial (ATD) dão informações importantes na identificação de fases, tanto para materiais inorgânicos

como para os orgânicos (Figura 3.15). A ATG é realizada em um instrumento chamado de termobalança, no qual alterações em massa da amostra são plotadas em função da temperatura. É um método importante para o estudo de fases que sofrem decomposição térmica, como muitos minerais e fases inorgânicas, assim como de polímeros orgânicos. Normalmente usa-se atmosfera inerte, mas pode ser usada ainda em interação de fases com atmosferas reativas, como na combustão. O método é quantitativo (Brandão, 2001).

A ATD mede simultaneamente as temperaturas em dois pontos: na amostra em estudo e em um padrão, que é inerte termicamente na faixa de temperatura em que se realiza o ensaio. A ATD mostra os picos onde há absorção ou fornecimento de energia térmica, em relação ao padrão inerte; assim, têm-se picos exotérmicos e endotérmicos (Figura 3.15). É um ensaio qualitativo (Brandão, 2001).



*Figura 3.15 - Análise termogravimétrica de uma amostra de caulinita.*

#### 3.2.3.4. Espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho (EIV) é uma técnica analítica útil na caracterização de substâncias químicas, fornecendo dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto puro ou sobre a composição qualitativa e quantitativa de misturas (Brandão et alii, 1990).

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação no momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando a absorção de energia e, portanto, os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais da molécula.

A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula, durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz (radiação infravermelha), desde que a frequência com que ambos variem seja a mesma.

As moléculas diatômicas homonucleares, como  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , etc., não têm dipolo elétrico, qualquer que seja a respectiva energia vibracional. Por isso, das moléculas diatômicas só as heteronucleares como  $HCl$ ,  $CO$ , etc., têm espectros de absorção vibracional (espectro de infravermelho). No caso de moléculas poliatômicas sem dipolo elétrico, como por exemplo,  $CO_2$ , há certas vibrações que produzem dipolos flutuantes; é o que se verifica com a flexão (deformação) da molécula.

Em regra, a excitação de vibrações de flexão exige menor energia do que a de vibrações de estiramento.

No espectro de infravermelho é habitual, em vez de representar absorbância como nos espectros de ultravioleta e visível, traçar a percentagem de luz transmitida em função do comprimento de onda ( $cm^{-1}$ ).



O método utilizado para obtenção de espectros de infravermelho dos materiais sólidos é o da pastilha de brometo de potássio prensada. Um espectro de infravermelho compõe-se de bandas de absorção fortemente relacionadas aos movimentos moleculares, principalmente vibrações.

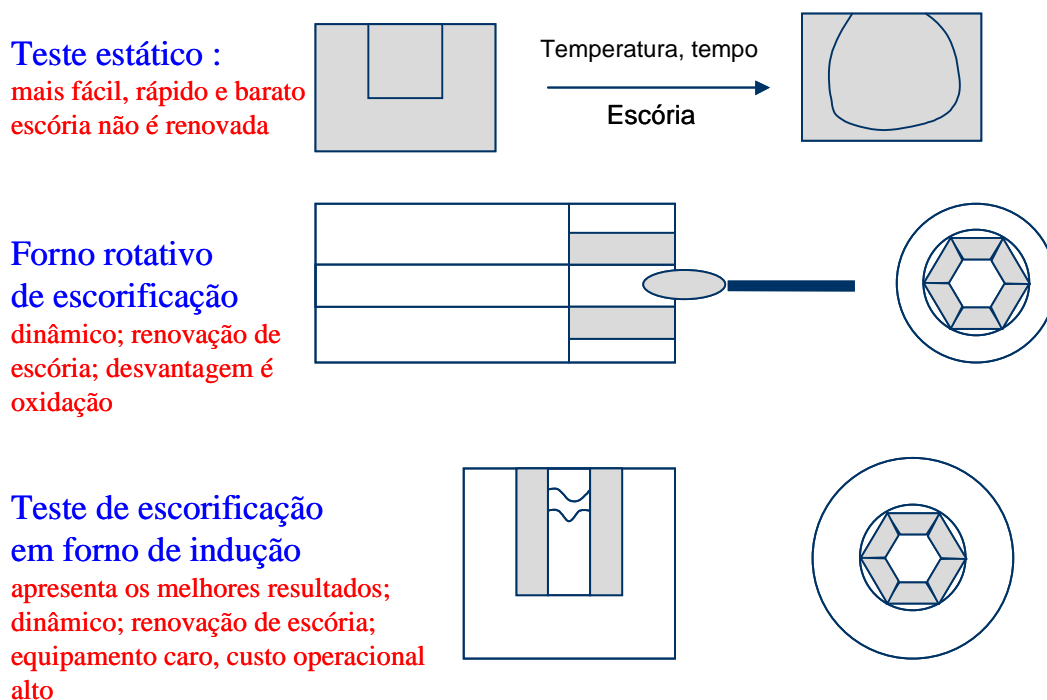
A espectrometria de absorção de raios infravermelhos é feita direcionando um raio infravermelho numa amostra e capturando o respectivo raio transmitido num detector. Comparando-se o sinal obtido com o “background” e após a introdução da amostra, têm-se diferentes espectros, sendo assim possível medir a absorção de onda do material da amostra, representada em um conjunto de picos característicos de cada absorção molecular. O espectro infravermelho mede propriedades moleculares fundamentais e o composto correspondente pode ser identificado. Há uma relação linear entre a absorção de infravermelho e a concentração de um composto na mistura.

### **3.2.3.5. Resistência ao ataque de escórias**

O ataque de escória se refere às reações químicas que corroem a superfície do revestimento refratário em serviço e às reações que acontecem entre a escória fundida, o refratário e os agentes fluxantes que tenham sido infiltrados. A erosão do refratário freqüentemente acompanha o processo de corrosão. Em muitas aplicações industriais, o refratário está em contato com a escória ou metal durante o seu uso e uma reação química freqüentemente ocorre entre eles. Alguns produtos da reação podem ser extremamente prejudiciais à vida do refratário, enquanto que outras reações podem resultar em pequena ou nenhuma variação em sua campanha.

De forma a determinar a resistência relativa de um refratário à presença de escória ou metal em uma aplicação industrial, vários testes de escorificação foram desenvolvidos (Figura 3.16). Entre os mais usados estão o teste estático e os testes dinâmicos com o forno rotativo de escorificação e com o forno de indução (Normas ABNT NBR 8830 e NBR 9641). A escória usada nos testes pode ser uma escória sintética de composição química semelhante à usada pelo cliente ou a própria escória usada em seu forno.

O teste estático é talvez o mais fácil, mais rápido e mais barato entre todos os testes de escorificação. Ele é frequentemente usado como uma forma de avaliação preliminar, antes que se faça outros testes mais demorados. Neste método, um buraco é aberto na superfície do refratário, e este é preenchido com a escória e o metal a serem testados. A amostra é então aquecida à temperatura desejada de teste e mantida por um certo período de tempo. Após o teste, a amostra é cortada ao meio e é examinado o grau de reação e penetração.



*Figura 3.16 - Testes de escorificação em refratários.*

As desvantagens deste método em relação aos dinâmicos são que a amostra é toda encharcada na temperatura de teste, não apresentando um gradiente térmico como ocorre na prática, e a composição da escória é alterada com o tempo, não sendo renovada durante o teste.

O teste com o forno rotativo de escorificação é bastante usado, sendo um teste do tipo dinâmico. Um cilindro de aço é revestido com 6 amostras de teste, em formato romboédrico. Um queimador é usado para aquecer as amostras até a temperatura do teste e escória é alimentada periodicamente. Após o teste, as amostras são cortadas ao

longo de seu comprimento, e o volume de material perdido da amostra original é determinado. As vantagens deste método são a sua natureza dinâmica e a contínua renovação de escória. As desvantagens são a sua dificuldade em manter uma temperatura uniforme, a dificuldade de se medir o volume perdido, e a dificuldade de se testar materiais contendo carbono devido à sua oxidação.

O teste com o forno de indução é o que apresenta os melhores resultados. Embora seja um equipamento caro e de custo operacional alto, é sem dúvida o teste que mais se aproxima das condições reais do cliente. O cadinho do forno é revestido com as amostras a serem testadas, sendo aquecido até a temperatura desejada com a colocação do metal a ser testado. Quando a temperatura desejada é alcançada, começa a se adicionar a escória. Ela é renovada periodicamente durante todo o tempo de execução do teste. Após o teste as amostras são cortadas longitudinalmente e observadas quanto ao desgaste e penetração.

### **3.2.4. Testes e propriedades térmicas**

#### **3.2.4.1. Temperatura de fusão**

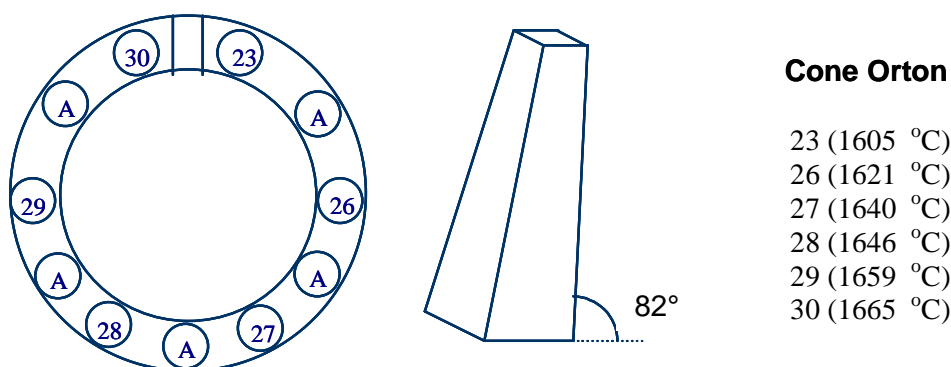
Os termos temperatura de fusão e temperatura de amolecimento se referem à transição de um material sólido para líquido sob a influência de calor. Uma temperatura de fusão real (ponto de fusão) é aquela em que as fases sólida e líquida de mesma composição química coexistem em equilíbrio. O termo temperatura de amolecimento se refere a uma fusão gradual que ocorre durante o aquecimento do material em uma faixa de temperatura (Sutton & Thrower, 1992).

A maioria dos materiais refratários não possui uma temperatura de fusão real, mas quando aquecidos, fundem ou amolecem progressivamente em uma faixa de temperatura. Dentro desta faixa de temperatura o refratário contém fases cristalinas e líquidas. Não há uma temperatura definida que delimite a fase sólida da líquida. A habilidade do refratário em se permanecer rígido em altas temperaturas depende não somente dos pontos de fusão de seus componentes cristalinos, ou dos eutéticos

formados entre eles, mas também da quantidade e da viscosidade da fase líquida presente.

### 3.2.4.2. Refratariedade

Um método padrão de se avaliar o comportamento do refratário quanto ao amolecimento em alta temperatura é o chamado Cone Pirométrico Equivalente (CPE). Uma amostra do material a ser testado é moída e moldada na forma de cone de teste, e montada em uma placa cerâmica com diversos cones padrões (exemplo: Orton) de refratariedade conhecida (Norma ABNT NBR 6222). O número do cone padrão que virar na mesma temperatura da amostra sendo testada é reportado como o CPE da amostra (Figura 3.17).



*Figura 3.17 - Determinação de cone pirométrico equivalente em refratários.*

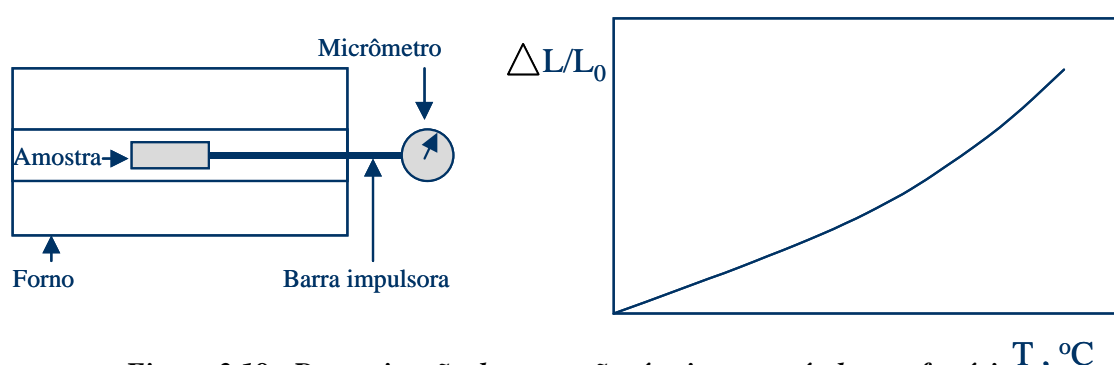
O CPE não indica um ponto de fusão definido, porque o teste é apenas uma comparação do comportamento térmico da amostra em relação ao dos cones padrões. O teste é em geral usado na avaliação da refratariedade do material, das matérias-primas e também das escórias que entram em contato com os refratários (Sutton & Thrower, 1992).

### 3.2.4.3. Expansão térmica

Da mesma forma que acontece com outros materiais, os refratários apresentam a propriedade de se expandirem no aquecimento e de se contraírem no resfriamento. A expansão térmica de refratários queimados em geral é diferente da de refratários não

queimados. Se nenhuma variação de natureza permanente ocorre durante o aquecimento, os refratários queimados retornam às suas dimensões originais quando esfriados. Esta característica é conhecida como expansão térmica reversível. Refratários aquecidos a temperaturas abaixo da temperatura de queima, em geral apresentam este tipo de comportamento. A expansão térmica de refratários quimicamente ligados ou monolíticos é, em geral, bastante mais complexa do que para os refratários queimados. Durante o aquecimento inicial, altas expansões ou contrações podem ocorrer em materiais não queimados, como resultado de alterações em suas ligações, mudanças em sua mineralogia, e sinterização.

Este comportamento do material refratário é caracterizado por um parâmetro denominado de coeficiente de expansão térmica (Figura 3.18). Este parâmetro, conhecido pela letra  $\alpha$ , é definido pela equação abaixo (Norma ABNT NBR 6637):



**Figura 3.18 - Determinação da expansão térmica reversível em refratários.**  $T, ^\circ\text{C}$

$$L = L_0 + \alpha L_0 (T - T_0)$$

Onde:

- L = comprimento da amostra na temperatura T, em mm.
- $L_0$  = comprimento da amostra na temperatura  $T_0$ , em mm.
- T = temperatura da amostra, em  $^\circ\text{C}$ .
- $T_0$  = temperatura inicial da amostra, em  $^\circ\text{C}$ .
- $\alpha$  = coeficiente de expansão térmica linear,  $^\circ\text{C}^{-1}$

É importante lembrar que esta equação é válida apenas para materiais que possuem curvas de expansão térmica aproximadamente lineares. Portanto, a faixa de temperatura válida deve ser especificada.

O conhecimento da expansão térmica dos materiais refratários é fundamental para se projetar um revestimento refratário. Se o revestimento não tiver espaço para expansão durante o aquecimento do forno, aparecem tensões que podem levá-lo a falhar. Nestes casos, o revestimento deve ser projetado de forma a ter uma folga para expansão. O tamanho desta folga, entretanto, não pode ser excessiva, pois pode causar instabilidade ao revestimento (Sutton & Thrower, 1992).

A expansão térmica dos refratários é também importante na avaliação do seu comportamento quanto ao choque térmico. A falha do material por choque térmico ocorre quando gradientes térmicos elevados são aplicados a ele, causando tensões internas devido a expansões térmicas diferenciadas ao longo de sua estrutura.

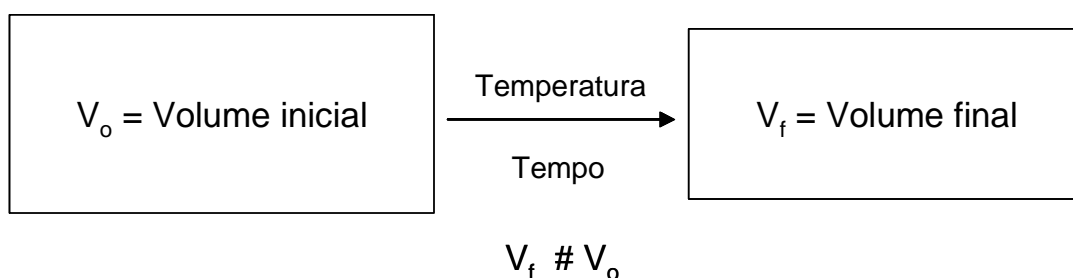
#### **3.2.4.4. Variação dimensional permanente**

Durante a queima de tijolos refratários, variações dimensionais permanentes geralmente ocorrem, alterando suas dimensões daquelas originais da prensagem. É desejável que estas variações sejam completadas durante a queima, para se evitar novas alterações volumétricas do produto em uso. Entretanto, estas variações requerem tempo e ou temperatura para se completarem. À medida que se intensifica o tratamento térmico durante a queima, as variações volumétricas gradualmente diminuem. É muito raro que durante uma queima o material se torne totalmente estável.

Durante o uso do refratário, portanto, se a temperatura do forno é alta o suficiente e mantida por um tempo suficientemente longo, pode haver variações adicionais em suas dimensões, geralmente pequenas, mas permanentes. Variações dimensionais excessivas em uso podem ser danosas ao revestimento, devido ao potencial efeito negativo sobre a estabilidade da estrutura do forno (Sutton & Thrower, 1992).

Testes de requeima são usados para se determinar a quantidade de variação dimensional permanente que pode ocorrer com o refratário em altas temperaturas (Figura 3.19). Estes testes podem dar informações sobre (Normas ABNT NBR 6225 e NBR 8385):

- se o refratário foi queimado por um tempo suficiente;
- se o refratário foi queimado em uma temperatura suficiente;
- se um refratário quimicamente ligado é estável volumetricamente em altas temperaturas;
- se a composição do material é suficientemente refratária e estável volumetricamente em altas temperaturas.



*Figura 3.19 -Teste de requeima em refratários.*

Os resultados destes testes devem ser usados com cuidado, pois a variação volumétrica durante o teste depende não somente da característica do material, mas também da temperatura e tempo de tratamento térmico. As variações permanentes dos materiais refratários em altas temperaturas são resultantes de uma série de reações, entre as quais a formação de novos minerais, transformações de minerais, formação adicional de minerais, expansão de gases dentro de uma fase líquida, etc.

#### **3.2.4.5. Calor específico e capacidade térmica**

O calor específico de um material refratário indica a quantidade de calor necessária para mudar a sua temperatura em uma certa quantidade. No sistema internacional de unidades, o calor específico é a quantidade de calor (J) que deve ser absorvida por 1kg de material para aumentar a sua temperatura em um grau K.

O conteúdo de calor de um componente refratário a qualquer temperatura é função do seu calor específico e de seu peso. Pode ser calculado pela seguinte equação:

$$H = c d V (T - T_0)$$

Onde:

H = conteúdo de calor do refratário na temperatura T (J)

c = calor específico médio do material entre  $T_0$  e T (J/kg.°K)

d = densidade aparente do refratário (kg / m<sup>3</sup>)

V = volume do refratário (m<sup>3</sup>)

Como em geral o volume ocupado pelo revestimento refratário é conhecido, é interessante se conhecer a sua capacidade térmica. O conhecimento do calor específico dos refratários é importante em muitas aplicações, porque a quantidade de calor armazenada no revestimento durante o seu aquecimento é muito significativa. Durante as fases de aquecimento e resfriamento dos fornos, grandes quantidades de calor são alternadamente armazenadas e liberadas (Sutton & Thrower, 1992).

Aplicações em que se desejam altos valores de calor específico são regeneradores de calor. Estas estruturas são especificamente projetadas para absorver e armazenar calor proveniente de gases quentes liberados no processo. O calor armazenado é posteriormente usado para pré-aquecer o ar de combustão.

#### **3.2.4.6. Emissividade**

Emissividade é o poder relativo de uma superfície de emitir calor por radiação. É expressa como uma fração da emissividade de um corpo negro (emissividade = 1) que possui o valor máximo possível. Um bom radiador é igualmente um bom absorvedor de calor. Um bom refletor, obviamente, é um mal absorvedor de calor e, conseqüentemente, um mal radiador. Um perfeito refletor de calor, que não existe na realidade, teria uma emissividade igual a zero (Sutton & Thrower, 1992).

A habilidade em radiar calor em determinados comprimentos de onda é referida como emissividade monocromática. A emissividade total se refere ao calor radiado em todo o espectro de comprimento de onda. A emissividade total da maioria dos refratários diminui com o aumento da temperatura, embora haja exceções.



Os fatores que mais influenciam a emissividade são a rugosidade da superfície, distribuição granulométrica do material e a presença de compostos contendo metais pesados, tais como ferro e cromo. Altas emissividades ocorrem para grãos grosseiros e altas porosidades. O aumento da rugosidade tende a aumentar a emissividade. A emissividade da parte mais externa do forno determina a quantidade de calor radiada para o ambiente. A perda para o ambiente em uma condição de radiação sem obstrução é dada por:

$$Q_r = \sigma \varepsilon (T_1^4 - T_2^4)$$

Onde:

$Q_r$  = calor radiado para o ambiente (W / m<sup>2</sup>)

$\sigma$  = constante de Stefan-Boltzmann (W / m<sup>2</sup>. K<sup>4</sup>)

$\varepsilon$  = emissividade da superfície refratária exposta ao ambiente (sem dimensão)

$T_1$  = temperatura da superfície refratária exposta ao ambiente (K)

$T_2$  = temperatura do ambiente (K)

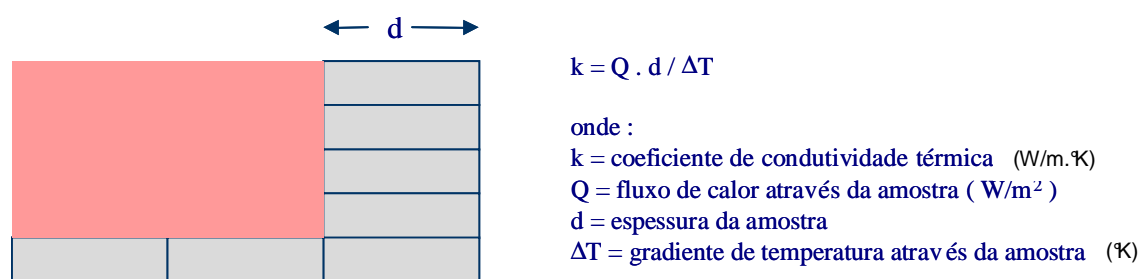
### 3.2.4.7. Condutividade térmica

Quando um forno é aquecido, energia térmica flui para a estrutura do refratário, causando uma diferença de temperatura entre as superfícies internas e externas do revestimento. Parte desta energia térmica é armazenada na estrutura refratária e em sua fundação, e parte flui através das paredes, tetos e soleira, e é perdida para o ar externo por radiação e convecção. Para se estimar a quantidade de calor que flui através do revestimento refratário, usamos de um parâmetro conhecido por coeficiente de condutividade térmica, para cada material envolvido em sua construção. Os valores de coeficiente de condutividade térmica variam não somente entre diferentes materiais, mas geralmente também para o mesmo material a diferentes temperaturas.

O coeficiente de condutividade térmica (k) é definido como a quantidade de calor que flui através de uma área unitária, em uma unidade de tempo, se o gradiente de temperatura através desta área for unitária (W/m.K). O método mais aceito na determinação do coeficiente de condutividade térmica de materiais refratários é o método do calorímetro (Normas ASTM C182-88, C201-93, C202-93 e C417-93). O

fluxo de calor é determinado usando um calorímetro de água, localizado abaixo de um painel da amostra a ser testada, usando-se a equação da Figura 3.20.

A condutividade térmica é reportada na temperatura média ao longo da amostra. Os fatores que mais influenciam na condutividade térmica de um refratário são a sua composição mineralógica, a quantidade de fase amorfa (líquido ou vítrea) que ele contém, sua porosidade e sua temperatura. A condutividade térmica diminui com o aumento da porosidade. Para uma certa temperatura, a condutividade térmica da fase vítrea é consideravelmente menor do que a de materiais cristalinos de mesma composição. Com o aumento da temperatura, a condutividade da fase vítrea tende a aumentar, enquanto que a da fase cristalina tende a diminuir.



**Figura 3.20 - Determinação da condutividade térmica em refratários.**

A condutividade térmica de um refratário em serviço em altas temperaturas varia, freqüentemente, devido à alteração na quantidade da fase líquida e vítrea que ele contém. A condutividade térmica de um refratário muito poroso aumenta significativamente com o aumento em temperatura. Este comportamento é devido principalmente ao aumento do fluxo de calor por radiação através dos poros.

Altas condutividades térmicas são desejáveis para refratários usados em construções que exigem uma eficiente transferência de calor através do revestimento, tais como recuperadores, paredes de coqueiras, etc. Na maioria dos equipamentos, entretanto, uma baixa condutividade térmica é desejável para se ter conservação de calor, mas outras propriedades podem ser mais importantes do que esta.

Em fornos que operam em uma temperatura constante por longo período de tempo, dois estágios de fluxo de calor ocorrem. Durante o estágio de aquecimento, chamado de regime transiente ("unsteady state or transient heat flow"), os refratários armazenam uma parte do calor absorvido e o restante é perdido para o ambiente. Como o refratário retém calor adicional, a temperatura dentro do revestimento se altera com o tempo. Após um período longo de tempo, que depende da espessura e composição do revestimento, os refratários não armazenam mais calor adicional e todo o calor absorvido é perdido para o ambiente. Isto marca o segundo estágio que é conhecido como regime permanente ("steady state") ou fluxo de calor em equilíbrio. Desde que os refratários não estão armazenando calor adicional, a temperatura dentro do revestimento permanece constante com o tempo (Sutton & Thrower, 1992).

A quantidade de calor fluindo através do revestimento refratário sob condição de equilíbrio é expressa da seguinte forma:

$$Q = k (T_1 - T_2) A t / d$$

Onde:

Q = quantidade de calor fluindo através do revestimento (J)

k = condutividade térmica do refratário (W / m.°K)

$T_1 - T_2$  = queda de temperatura da face quente para a face fria do refratário (°K)

A = área da parede refratária (m<sup>2</sup>)

t = tempo (s)

d = espessura do revestimento (m)

O cálculo do fluxo de calor através do revestimento refratário em condições de regime transiente é muito complicado, e envolve na maioria das vezes modelos matemáticos complexos para se alcançar resultados mais precisos. É importante para isto se introduzir uma outra propriedade dos materiais, denominada de difusividade térmica, que é normalmente usada nestes cálculos. A difusividade térmica indica a taxa em que a energia térmica difunde através do material e é expressa da seguinte forma:

$$\lambda = k / c \rho$$

onde:

$\lambda$  = difusividade térmica (m<sup>2</sup> / s)

$k$  = condutividade térmica (W/m.°K)

$c$  = calor específico (J/kg.°K)

$\rho$  = densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)

A taxa de calor que flui através de um revestimento refratário pode ser calculada apenas aproximadamente por várias razões:

- a falta de precisão nos métodos de avaliação dos coeficientes de condutividade térmica;
- as temperaturas das faces quente e fria do revestimento são raramente conhecidas com exatidão;
- a condutividade térmica do refratário pode se alterar em serviço, devido a alterações mineralógicas ou vitrificação do refratário, pela absorção de escórias, metais ou outros materiais;
- a espessura do revestimento se alterar em uso, quer seja por desgaste ou por adesão de materiais;
- a taxa de calor que flui ser influenciada pela pressão interna dos gases e pela permeabilidade do refratário. Uma pressão positiva tende a forçar os gases quentes a saírem através das paredes, enquanto que uma pressão negativa tende a levar ar frio do ambiente para o interior do forno;
- a taxa de calor ser influenciada pela espessura das juntas e frestas entre os componentes do revestimento e pelo uso ou não de argamassa no assentamento dos tijolos.

Outros fatores importantes que afetam a quantidade de calor que flui através do revestimento refratário incluem a emissividade do refratário ou da carcaça, o tipo de gás presente no interior dos fornos e correntes de convecção externas.

A estimativa do fluxo de calor através de refratários não queimados pode ser complicada. Estes materiais podem sofrer alterações físicas e químicas durante o aquecimento do forno, que podem ter um efeito grande e complexo na condutividade

térmica dos materiais. Um fenômeno semelhante ocorre durante a determinação do coeficiente de condutividade térmica destes materiais usando o método do calorímetro.

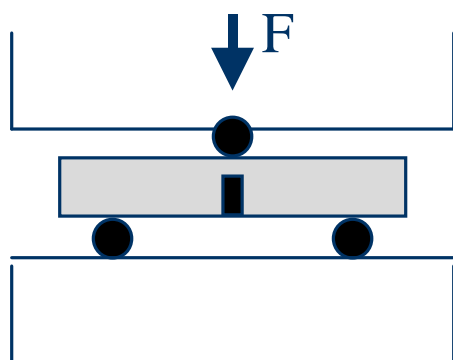
Além do método do calorímetro, os métodos mais usados na determinação de coeficiente de condutividade térmica de refratários são o do fio quente e o “flash laser”.

### 3.2.5. Testes e propriedades especiais

#### 3.2.5.1. Trabalho de fratura

O trabalho de fratura mede a resistência à propagação de trincas no material ao invés de medir a resistência a formação de trincas, como visto em muitos testes convencionais de choque térmico (Shikano, 1998). Ele mede a energia necessária à formação de novas superfícies durante o processo de fratura, sob uma taxa de deformação constante, em um teste de flexão convencional de três pontos (Figura 3.21).

O trabalho de fratura tem sido usado como um dos itens de avaliação de certos parâmetros de avaliação de resistência ao choque térmico de materiais refratários (Sutton & Thrower, 1992).



$$\gamma_{\text{Trabalho de Fratura}} = U_F / 2 \cdot A$$

$U_F$  = energia medida pela integração da curva tensão x deformação

$A$  = área projetada no ponto de contato entre as duas metades

*Figura 3.21 - Determinação do trabalho de fratura em refratários.*

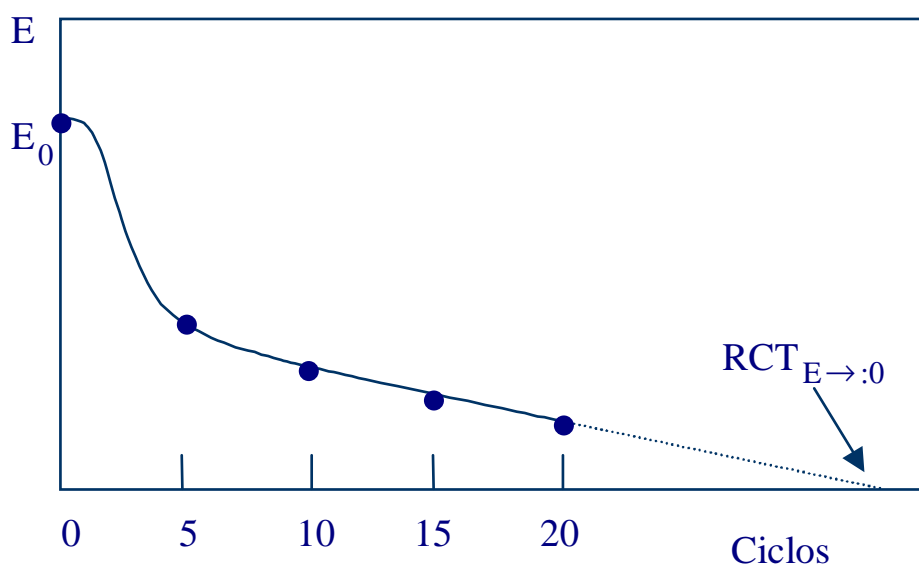
#### 3.2.5.2. Choque térmico e termoclase

Termoclase é a perda de fragmentos das faces dos refratários através de um processo de formação e propagação de trincas em sua estrutura, quando submetidos a um gradiente

térmico. O choque térmico é o gradiente de temperatura que se aplica ao refratário, e que pode ou não levar o mesmo a sofrer uma termoclase (Sutton & Thrower, 1992).

A resistência a termoclase de um refratário é influenciada por vários fatores entre os quais a sua composição mineralógica, inibidores de termoclase, geometria das peças, distribuição granulométrica das matérias-primas que o compõe e processo de fabricação. Para um determinado material, o projeto refratário, a construção e as condições operacionais afetam a performance do mesmo quanto a termoclase.

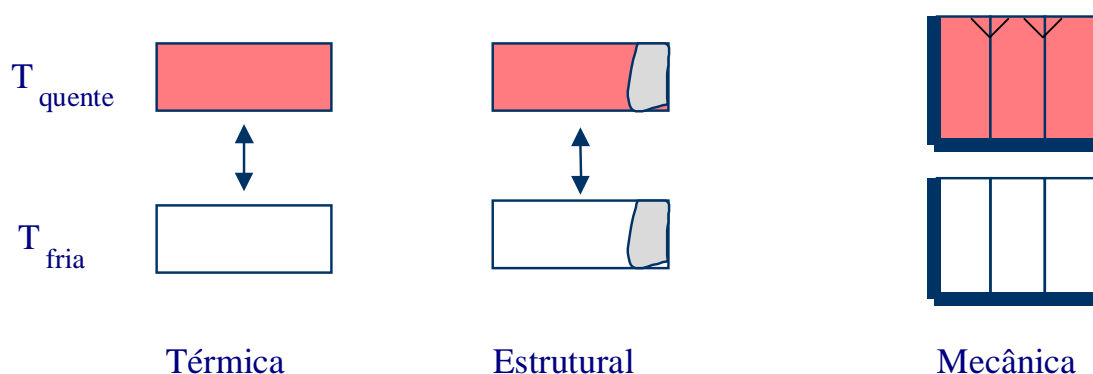
A determinação da resistência ao choque térmico tem sido sempre trabalhosa e de resultados pouco repetitivos (Norma ABNT NBR 13202). Um método recente desenvolvido pela Magnesita S.A. (Figura 3.22), buscando contornar estas dificuldades, consiste na avaliação do módulo de elasticidade residual da amostra após 5, 10, 15 e 20 ciclos de choque térmico entre as temperaturas de 1200 °C e a temperatura ambiente, medido por ultra-som (E dinâmico). A extrapolação da reta traçada entre estes pontos para o valor de módulo de elasticidade residual igual a zero nos dá um índice que fisicamente nos informa o número de ciclos de choque térmico necessários para se ter E igual a zero.



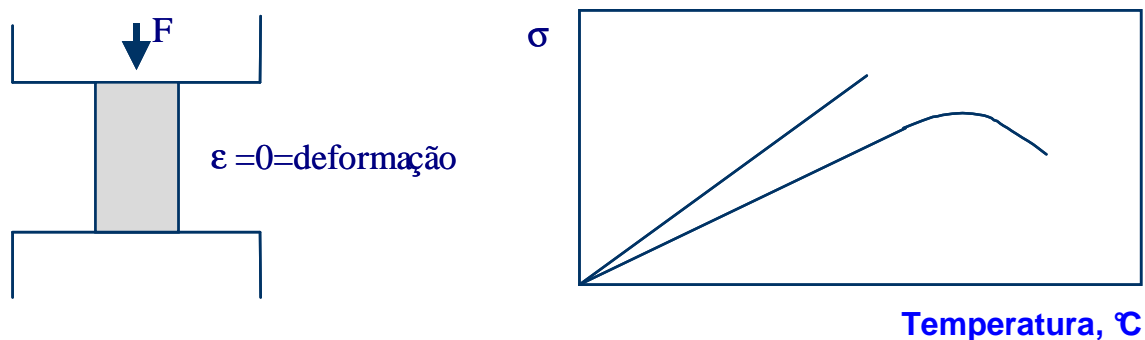
*Figura 3.22 - Determinação da resistência ao choque térmico em refratários.*

Existem três tipos distintos de termoclase: térmica, mecânica e estrutural (Figura 3.23). A termoclase térmica é causada por tensões resultantes de taxas desuniformes de expansão ou contração entre diferentes partes dos tijolos, associadas com rápidas variações de temperaturas. O método de choque térmico descrito acima avalia este tipo de termoclase. A termoclase mecânica é causada por impacto ou pressão, tal como acontece com falta de junta de dilatação em revestimentos, secagem rápida de materiais, etc. A termoclase estrutural é causada por tensões geradas por alterações na estrutura do refratário ao longo do mesmo. Para os dois últimos tipos, uma rápida variação de temperatura contribui ainda mais para o aumento de tensão do refratário.

A termoclase mecânica pode ser determinada por uma prensa universal acoplada com um forno (Figura 3.24). A amostra é aquecida a uma determinada taxa e a prensa vai aplicando força de forma a mantê-la na mesma posição original. Desta forma, a tensão desenvolvida ( $\sigma$ ) na amostra pela falta de espaço para sua dilatação é medida até que haja sua termoclase.



*Figura 3.23 - Termoclase em refratários.*



*Figura 3.24 - Teste de termoclase mecânica em refratários.*

### 3.3. O impacto da indústria de refratários na área ambiental

O impacto ambiental da indústria de refratários é bastante abrangente, iniciando na área de mineração, passando por empresas produtoras de matéria-prima, empresas produtoras do refratário e finalmente pelas empresas usuárias dos refratários. Estudos realizados em 1992 mostravam que a mineração era responsável pela extração de cerca de 805.000t/ano de minério para atender a indústria brasileira de refratários. A demanda de minérios era assim distribuída (Duarte & Bittencourt, 1992):

• Magnesita	321.000t
• Argila Caulínica	174.000t
• Bauxito	134.400t
• Argila Gibsítica	75.000t
• Dolomito	30.000t
• Quartzito	26.500t
• Agalmatolito	25.000t
• Cromita	10.500t
• Grafita	3.400t
• Calcário	3.000t
• Zirconita + Badeleíta	1.400t
• Andaluzita + Silimanita + Cianita	1.000t

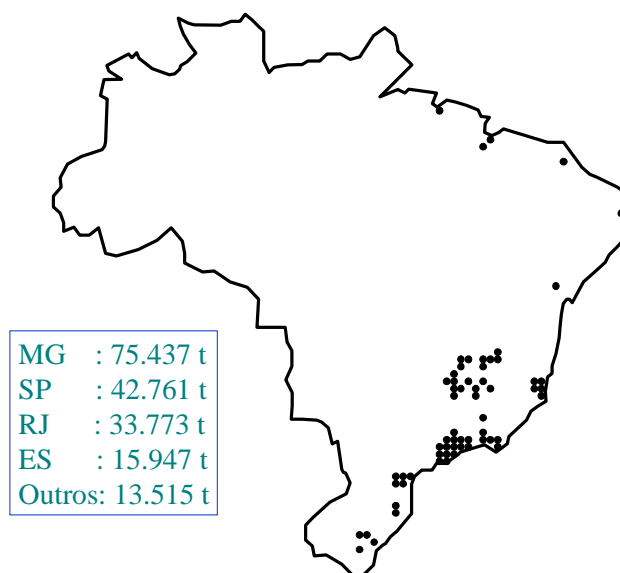
O mercado brasileiro de refratários em 1998, apenas na área siderúrgica, tinha o seguinte perfil (Duarte & Junqueira, 1999):

- Presença em 12 estados, com 64 empresas
- Mercado potencial para refratários de 181.400t
- Média percentual estimada para geração de sucata refratária no Brasil: 32%
- Potencial geração de sucata refratária: 58.094t

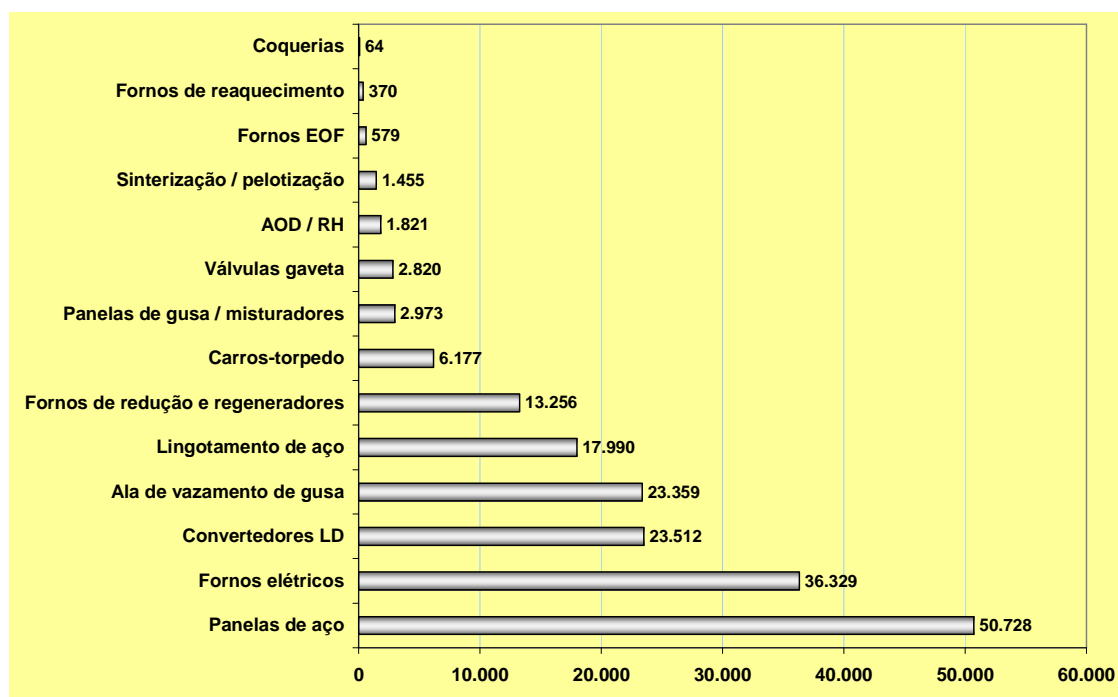
As principais empresas brasileiras na área siderúrgica possuem uma distribuição geográfica bastante concentrada na região sudeste (Figura 3.25), enquanto que o



mercado de refratários por equipamento na siderurgia possui uma distribuição bastante diversificada (Figura 3.26).



*Figura 3.25 – Localização dos principais clientes siderúrgicos brasileiros.*



*Figura 3.26 – Mercado de refratários por equipamento siderúrgico em 2000.*

A quantidade de sucata refratária gerada na siderurgia por equipamento e por classe química mostra a diversidade do problema a ser gerenciado em sua coleta (Tabela III.5 e Figura 3.27).

*Tabela III.5 – Sucata refratária gerada na siderurgia por equipamento*

<b>Equipamento</b>	<b>Percentual de sobra em 1999</b>	<b>Mercado potencial de sobra em 1999 (t)</b>
Ala de vazamento de gusa	25	5.535
AOD / RH	30	1.235
Carros-torpedo	35	3.561
Convertedores LD	25	5.946
Coquerias	70	386
Fornos de reaquecimento	50	3.304
Fornos EOF	30	973
Fornos elétricos	20	5.948
Fornos de redução e regeneradores	60	2.232
Lingotamento de aço	30	11.470
Panelas de aço	30	18.449
Panelas de gusa / misturadores	30	1.552
Válvulas gaveta	98	2.903

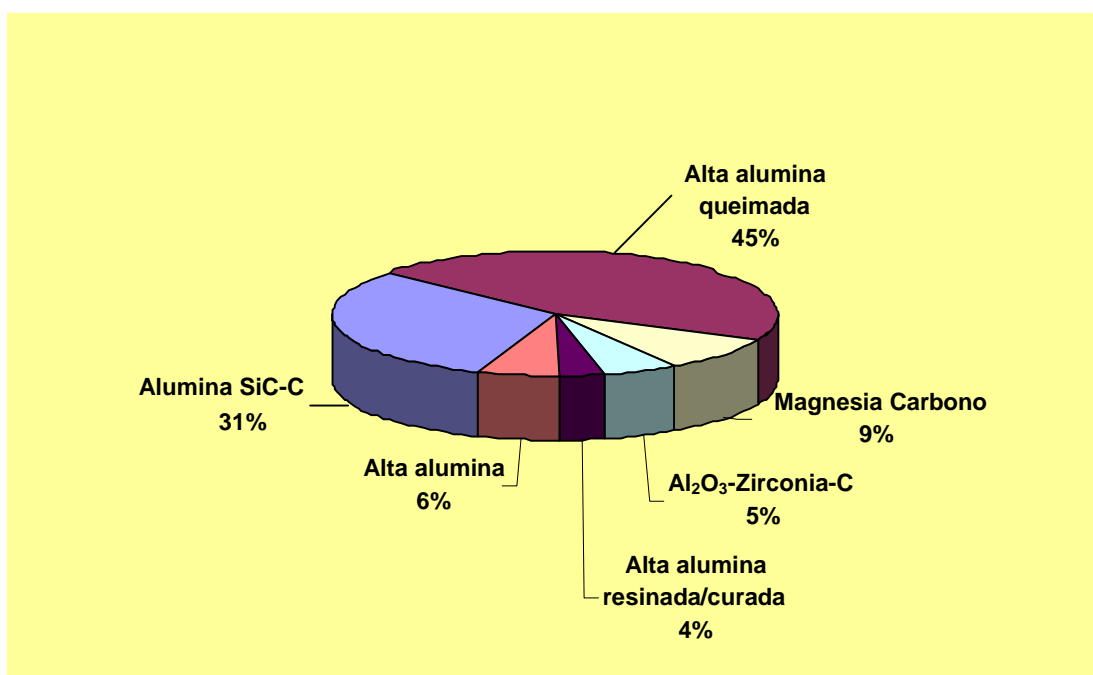
### **3.4. Reciclagem**

As forças motivadoras para se reciclar refugos gerados na indústria têm diferentes origens (Abrino, 2001):

- Razões econômicas
- Legislação ambiental
- Razões estratégicas
- Qualidade de vida

A filosofia das empresas na área ambiental, nas últimas décadas, buscava:

- Preocupação com coleta e disposição do resíduo
- Solução de um problema de cada vez: ar, água, resíduo sólido
- Melhor qualidade do ar
- Melhor qualidade da água
- Melhor controle dos resíduos sólidos



*Figura 3.27 – Sucata refratária gerada na siderurgia por classe química.*

Anteriormente não havia nenhuma preocupação com a redução da quantidade de refugo gerado. A filosofia atual busca:

- Reduzir poluição em todos os meios.
- Olhar o processo como um todo, alterando os processos e as matérias-primas que causam poluição.

Os conceitos chaves da prevenção da poluição são simples e visam:

- Poluir o mínimo possível (evitar resíduo).
- Se poluir, que o faça com a mínima toxidez possível.
- Se gerar sucata, recicle-a no processo que a gerou.

- Se não puder reciclá-la, reutilize-a em outro processo industrial.
- Se não puder reutilizá-la, recupere parte da mesma.
- Se não puder recuperá-la, trate-a de forma a reduzir sua toxidez e disponha-a da maneira mais segura possível.

Na área ambiental, as empresas estão buscando a filosofia 4R:

- *Reduzir*  
Conceito de que todo o recurso natural é limitado, e de que é importante usá-lo na quantidade mínima necessária
- *Reciclar*  
Conceito de que todos os bens após uso devem ser reciclados, contribuindo para a preservação da natureza
- *Recuperar*  
Conceito de que todos os bens que apresentarem problemas durante a sua fabricação e uso devem ser recuperados, contribuindo para a preservação da natureza
- *Reutilizar*  
Conceito de que, sempre que possível, todos os bens devem ser usados mais de uma vez, contribuindo para a preservação da natureza

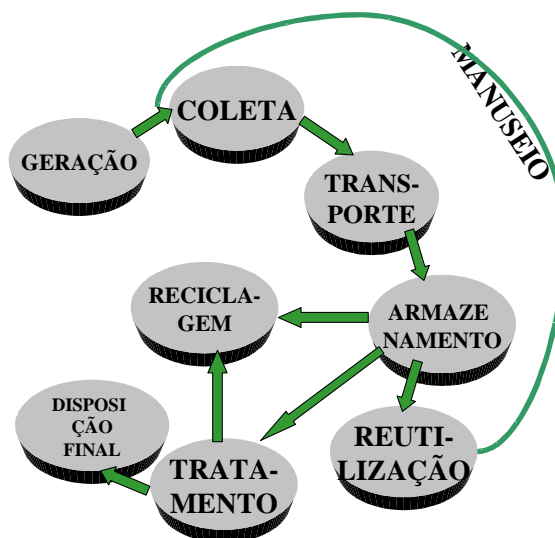
Formas de reduzir a poluição e quantificar os ganhos (Sheppard, 1999):

- Todas as áreas industriais devem estar envolvidas
- Faça uma lista - maiores quantidades, as piores, as mais caras
- Comece com as do topo da lista
- Use o conceito do TQM - todos devem contribuir!
- Vá além da porta de entrada de sua empresa (organizações comerciais, fornecedores e órgãos ambientais)

Redução da poluição é um esforço de equipe:

- Sua lista é sua maior fonte de redução na poluição e uma grande fonte de redução nos custos.
- A sua equipe é a mais importante mudança de processo que você pode fazer.

Um sistema para gerenciar resíduos sólidos na indústria deve prever todo o ciclo do processo (Figura 3.28):



*Figura 3.28 – Gerenciamento do resíduo sólido ao longo do processo.*

### 3.4.1. Reciclagem de materiais refratários

Materiais refratários após uso representam uma fonte alternativa de matéria-prima e podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações. A reciclagem deste tipo de material pode representar para a indústria de refratário uma oportunidade de redução de custo, reduzir a dificuldade para disposição de resíduo, atender a ISO 14000 e obter uma imagem de empresa ambientalmente correta.

Os refratários após uso em aplicações industriais foram historicamente dispostos na natureza como resíduos industriais. As razões para isto foram a falta de legislação, o alto custo associado com a sua reciclagem e a ignorância quanto aos custos ambientais de tal prática. A decisão sobre reciclar ou dispor na natureza tem sido econômica para a maioria das empresas. Cada vez mais, entretanto, as empresas de refratários têm valorizado a possibilidade de se reciclar os materiais após uso como matérias-primas nas composições de seus produtos (Oxnard *et al.*, 2000).

Poucas empresas atualmente processam refratários após uso como um negócio, devido às distâncias entre o produtor e o usuário do refratário, ao custo de seu beneficiamento e a baixa demanda por este tipo de material.

O maior usuário de materiais refratários é a indústria siderúrgica, seguida da indústria de cimento. Refratários usados em cada um dos equipamentos de cada segmento de mercado são únicos, com problemas específicos de beneficiamento, tais como, impurezas, quantidades e frequência de geração. Independente da aplicação, apenas uma parte do refratário após uso tem potencial para reciclagem, pois além da parte que é consumida no processo, parte é contaminada durante uso, armazenamento ou transporte. A contaminação pode ser oriunda do processo (escória, sais, etc., aderidos ou infiltrados no refratário), de reações que ocorrem durante o uso (metais reagindo formando carbetos ou nitretos, etc.) ou alterações provocadas pelo processo (cromo trivalente passando para cromo hexavalente, que é carcinogênico, etc.).

Tijolos são em geral mais fáceis de reciclar em relação a materiais monolíticos. O uso de âncoras, fibras metálicas, etc., tornam estes materiais mais difíceis de serem reciclados. Independente do tipo de refratário, é essencial que o material esteja o mais limpo possível, diminuindo os custos de beneficiamento e aumentando o leque de aplicações (Ishikawa & Taoka, 2000).

Materiais refratários removidos de fornos de vidro podem ser adicionados até um certo percentual durante a fusão da matéria-prima. Outro exemplo de reciclagem na indústria de vidro é o processo desenvolvido para lixiviar refratários cromo-magnesianos usados nos regeneradores, removendo os sulfatos infiltrados como impurezas. Durante este processo de lixiviação, o cromo hexavalente é também removido do refratário. Os grãos assim tratados podem ser reutilizados como matéria-prima (Kido, 2000).

### **3.4.2. Fatores a serem considerados na reciclagem de refratários**

A classificação da sucata refratária é um importante passo para a sua reciclagem. Uma abordagem para se reaproveitar sucatas refratárias pode ser (Isoda *et al.*, 2000):

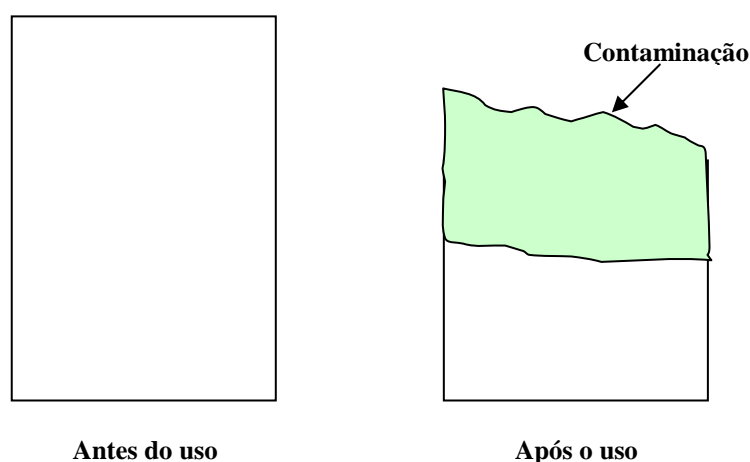
- Geográfica: definição de áreas de ação de acordo com a distribuição geográfica dos geradores de sucata refratária e/ou dos locais de processamento.
- Por mercados: definição de áreas de atuação seguindo a distribuição de geradores de sucata refratária que pertençam ao mesmo grupo, por importância, do cliente e/ou solicitação (Siderurgia, Cimento, Vidro, Não Metais, etc.)
- Por tipo de sucata: definição de áreas de atuação de acordo com o tipo de sucata refratária gerada em cada cliente (tijolos x monolíticos; MgO; MgO-C, etc.)
- Segmentação por equipamentos: Siderurgia (Painel de Aço, LD, RH, etc.)

Os refratários apresentam problemas específicos para serem reciclados:

#### ***Reciclagem de descartes refratários gerados no produtor***

- Descartes gerados no produtor são de origem conhecida;
- Em geral, não possuem contaminações;
- Os custos de processamento são menores, pois em geral envolvem apenas estocagem, moagem e classificação;
- Podem ser dosados em pequenas quantidades, na proporção em que são gerados.

#### ***Reciclagem de descartes refratários gerados após uso***



***Figura 3.29 – Presença de contaminação após uso do refratário.***

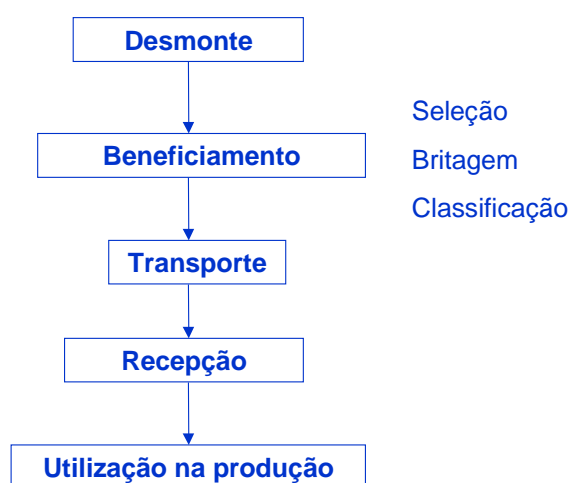
- Descartes gerados no cliente, em geral, possuem contaminações (Figura 3.29);

- Descartes gerados no cliente são muitas vezes de origem desconhecida;
- Os custos de processamento são maiores, pois em geral envolve as fases de demolição, seleção, limpeza, moagem, classificação, estocagem e transporte;
- Podem ser taxados de impostos.

### 3.4.3. Centros de reciclagem

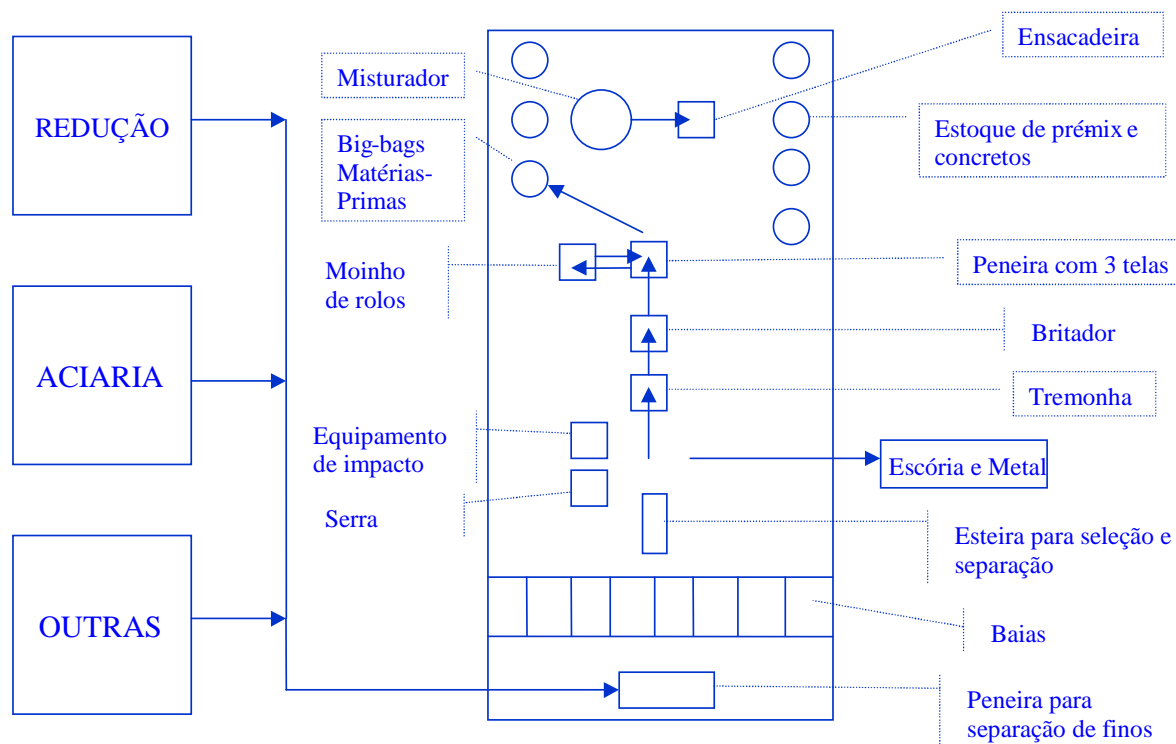
O investimento a ser considerado em um centro de reciclagem deve levar em conta os seguintes dados operacionais (Figuras 3.30 e 3.31; Tabela III.6):

- Materiais diferentes a serem processados: 20 (como exemplo)
- Quantidade total a ser processada
  - Escala 1: 200t/mês (como exemplo)
  - Escala 2: 500t/mês (como exemplo)
  - Escala 3: 1000t/mês (como exemplo)
- Lote mínimo a ser processado por material: 10 % do total (como exemplo)  
Lote máximo a ser processado por material: 50 % do total (como exemplo)



*Figura 3.30 – Fluxograma de processamento de sucata refratária.*





*Figura 3.31 – Unidade de reciclagem de refratários na siderurgia.*

- Rendimento médio na primeira peneira  
Refratário: 80 % (como exemplo)  
Finos: 20 % (como exemplo)
- Rendimento médio na seleção e separação  
Refratário: 60 % (como exemplo)  
Escória e metal: 40 % (como exemplo)
- Rendimento médio na separação de metal  
Metal: 30 % (como exemplo)  
Escória: 70 % (como exemplo)

Tabela III.6 – Investimento em uma unidade de reciclagem de refratário

Item	Quantidade	Descrição	Custo Unitário R\$	Custo Total R\$
1	4	Engenharia básica	400,00	1.600,00
2	60	Detalhamento do projeto	400,00	24.000,00
3	20	Baias metálicas (18 m <sup>3</sup> cada)	3.400,00	68.000,00
4	1	Peneira primária (retirar finos)	18.000,00	18.000,00
5	1	Estruturas e plataformas	75.000,00	75.000,00
6	1	Coberturas	15.000,00	15.000,00
7	20 peças	Baias metálicas (15 m <sup>3</sup> cada)	2.850,00	57.000,00
8	2 peças	Máquina de corte por disco diamantado	5.000,00	10.000,00
9	1 peça	Tremonha (5 m <sup>3</sup> )	3.000,00	3.000,00
10	40 m	Transportadora de correia	1.400,00	56.000,00
11	3 peças	Alimentadores vibratórios	7.500,00	22.500,00
12	2	Britador de mandíbulas	35.000,00	70.000,00
13	2	Elevador de canecas	28.000,00	56.000,00
14	1	Peneira "multi-decks"	46.000,00	46.000,00
15	1 peça	Moinho de rolos (com solda dura)	55.000,00	55.000,00
16	1 peça	Silo pulmão (2 m <sup>3</sup> )	2.300,00	2.300,00
17	3 peças	Silos (3 m <sup>3</sup> )	3.400,00	10.200,00
18	50 m	Bicas de transporte	850,00	42.500,00
19	1	Balança para pesagem	14.000,00	14.000,00
20	1	Misturador (1000 Kg)	70.000,00	70.000,00
21	1	Ensacadeira	20.000,00	20.000,00
22	1	Silo (4 m <sup>3</sup> )	4.000,00	4.000,00
23	1	Controle ambiental	290.000,00	290.000,00
24	1	Montagem civil	18.000,00	18.000,00
25	1	Montagem mecânica	50.000,00	50.000,00
26	1	Montagem elétrica	90.000,00	90.000,00
27	1	Montagem automação	0,00	0,00
28	1	Parafusos / porcas / eletrodos	5.000,00	5.000,00
29	1	Mobilização de máquinas	10.000,00	10.000,00
30	1	Pintura	15.000,00	15.000,00
		<b>Subtotal</b>		1.218.100,00
		<b>Contingências</b>	15%	182.715,00
		<b>Total estimado</b>		<b>1.400.815,00</b>

#### 3.4.4. Usos convencionais na reciclagem de refratários

Os refugos de materiais refratários tem sido tradicionalmente reciclados da seguinte forma (Takahashi *et al.*, 2000; Yoshida *et al.*, 2002; Isoda *et al.*, 2001):

##### ***Reciclado como refratário:***

- dosagem em refratários
- uso de pedaços após corte
- produção de grãos eletrofundidos
- etc.

##### ***Reciclado em aplicações alternativas:***

- fabricação de ferro-ligas
- fabricação de cimento portland
- agregado para concreto de construção civil
- condicionamento de escória
- fabricação de vidro
- correção de solo, etc.

***Resíduo industrial:*** Possuem legislação ambiental específica quando classificados como resíduos. Após separação das contaminações (escória, metal, etc.), os seguintes usos tem sido considerados:

- Refratários sílico-aluminosos

Matéria-prima na fabricação de cimento portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes sílico-aluminosos na fabricação de refratários sílico-aluminosos menos nobres, etc.

- Refratários aluminosos  
matéria-prima na fabricação de cimento portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes aluminosos e bauxitos na fabricação de refratários aluminosos menos nobres, etc.
- Refratários magnesianos  
matéria-prima na fabricação de certos ferro-ligas e cimento portland; correção de solo; condicionamento de escória; em refratários na substituição de sínter de MgO em massas magnesianas menos nobres; etc.
- Refratários dolomíticos  
condicionamento de escória; correção de solo; etc.
- Refratários cromo-magnesianos  
fabricação de ferro-cromo; condicionamento de escória; em refratários na fabricação de massas básicas menos nobres; etc.
- Refratários de carbetto de silício  
uso como adição no processo metalúrgico

Observações: as recomendações acima são genéricas e cada caso deve ser analisado separadamente; refratários contendo piche, resina, fibras metálicas, etc. deverão receber tratamento diferenciado.

### **3.4.5. Fatores que devem ser considerados na reciclagem de refratários usados**

O desenvolvimento deste trabalho junto aos clientes deve buscar (Payne, 2001):

- Comprometimento do cliente
- A localização do cliente em relação ao fabricante de refratário
- A legislação ambiental do país e em cada estado da federação
- Os problemas para a saúde (cromo hexavalente, sílica, etc.)
- As classes de produtos e a quantidade a ser reciclada
- Seleção adequada dos tipos de refratários durante o desmonte
- Contaminação do refratário em uso (escória, metal, alterações químicas, etc.)

- Contaminações adicionais após uso (estoque inadequado, poeiras, umidade, outros materiais presentes no ambiente)
- Tempo de estoque (pilhas antigas acumuladas sem nenhuma preocupação de reciclagem e pilhas novas de materiais limpos e classificados)
- O valor do material demolido: a importância de seus componentes e os custos associados com o seu aproveitamento / deposição
- A economicidade do beneficiamento do refratário demolido

Os pontos mais relevantes, entretanto, são:

- Comprometimento: ressaltar a importância da participação e comprometimento do cliente no processo.
- Co-responsabilidade: ressaltar a responsabilidade conjunta de quem produz e de quem utiliza os refratários para tratar o tema.
- Usos alternativos: desenvolvimento de mercados alternativos para absorção de refratários pós-uso e seus subprodutos.
- Disposição de resíduos: estudo das melhores alternativas para disposição dos resíduos.

As dificuldades normalmente encontradas para implantação são:

- Técnica: constância de qualidade do reciclado;
- Fiscal e Tributária: venda pelo usuário para industrialização em empresa de beneficiamento;
- Administrativa: custo de recebimento, controle e armazenamento.

#### **3.4.6. Centros de reciclagem próximos ao cliente versus próximos ao fornecedor**

A logística para reciclagem de sucatas refratárias pode envolver as seguintes alternativas:

- Estrutura própria: desenvolver centros de reciclagem dentro do próprio usuário ou do fabricante, com metodologias e produtos que possibilitem a reciclagem/reaproveitamento dos refratários usados.
- Parcerias: buscar parcerias com centros de reciclagem estrategicamente posicionados; buscar idéias, alternativas e soluções conjuntas para alcançar os melhores resultados em cada usuário.
- Projetos personalizados: estudo caso a caso para levantar o cenário e as melhores alternativas para cada usuário.

A logística a ser usada quando os centros de reciclagem são próximos ao usuário:

- Ter parceiros localizados junto aos usuários, para processarem todo o material a ser reciclado, desde a demolição até a classificação dos grãos;
- Procurar reciclar os refratários usados, se possível, junto ao próprio usuário ou em áreas próximas ao usuário gerador do refugo;
- Possuir instalações simples junto aos usuários para fabricar as massas e concretos com o material a ser reciclado;
- O agregado a ser usado seria o material a ser reciclado, enquanto que os outros componentes seriam enviados pelo fabricante na forma de um "pré-mix", de forma a simplificar a operação no usuário e a preservar tecnologia;
- Importância de descaracterizar o refratário usado como sendo um resíduo, sempre que possível. Dispor em aterros apenas o que não for técnica e economicamente reciclável.
- No caso de impossibilidade de se reciclar o refugo, viabilizar aterros adequados para disposição dos resíduos, próximo ao cliente;
- Em caso de necessidade de se incinerar os resíduos acima antes de sua disposição, procurar fazê-lo, se possível, em fornos do próprio cliente.

A logística a ser usada quando os centros de reciclagem são próximos ao fabricante:

- Ter parceiros localizados junto aos usuários para efetuarem uma pré-seleção e classificação do refratário usado a ser reciclado;

- Ter parceiros próximos ao fabricante para processarem todo o material a ser reciclado, desde a recepção até a classificação dos grãos;
- As frações classificadas seriam enviadas ao fabricante para serem usadas como agregados em produtos específicos;
- Importância de descaracterizar o refratário usado como sendo um resíduo, sempre que possível. Dispor em aterros apenas o que não for técnica e economicamente reciclável. Viabilizar aterros adequados para disposição dos resíduos, próximo ao centro processador;
- Em caso de necessidade de se incinerar os resíduos acima antes de sua disposição, procurar fazê-lo, se possível, em incineradores próximos ao centro processador.

A escolha de centros de processamento próximos ao fabricante ou próximos ao usuário pode envolver as seguintes vantagens e desvantagens:

Vantagens para os centros próximos ao fabricante:

- aproveitamento da infra-estrutura existente nos parceiros;
- aproveitamento da experiência e do conhecimento dos parceiros;
- investimento em instalação de processamento seria desnecessário;
- pode se usar centros de processamentos diferentes para diferentes classes de materiais para se evitar contaminação.

Desvantagens para os centros próximos ao fabricante:

- possível aumento do custo operacional devido ao transporte do usuário para o centro processador e em seguida para o fabricante;
- maiores dificuldades fiscais;
- maior dificuldade junto ao órgão ambiental

Problemas comuns às duas alternativas:

- necessidade de pré-seleção e classificação junto ao usuário;
- apoio tecnológico e supervisão do fabricante;

- implantação de um sistema de qualidade confiável, inclusive com um sistema gerencial para administrar o descarte no usuário.

### **3.5. Resíduos**

O gerenciamento dos resíduos sólidos industriais é hoje um dos principais problemas ambientais vivenciados pelas empresas. Segundo levantamento realizado pela Cetesb no final da década passada, somente no estado de São Paulo são gerados anualmente 535 mil toneladas de resíduos Classe I, perigosos, e 25 milhões de toneladas de resíduos Classe II, que são menos problemáticos em termos de potencial poluidor (Alves, 1998; Furtado, 2000a).

A grande pergunta que se faz hoje, é: para onde estão indo esses resíduos? Pela legislação, eles teriam que ser dispostos, tratados ou temporariamente estocados. Porém, os especialistas do setor acreditam que boa parte desses resíduos está sendo depositada de forma inadequada. Nestes casos, os geradores de resíduos contratam empresas de conduta duvidosa, a preços normalmente bem abaixo dos praticados no mercado, que encontram um jeito de dar uma destinação para o resíduo. Só não se sabe como nem onde.

Esta prática, no entanto, representa um grande perigo para o gerador, porque afinal ele é sempre responsável pelo resíduo, esteja onde estiver, o que significa que o barato pode ficar caro. Ainda segundo os números da Cetesb, das 535 mil toneladas de resíduo Classe I, 53% são tratadas, 31% são estocadas e 16% são dispostas no solo. Quanto aos de Classe II, 35% vão para tratamento, 2% são estocadas e 63% são dispostas.

A Lei de Crimes Ambientais estabelece pesadas sanções para os responsáveis pela disposição inadequada de resíduos. Os órgãos de controle ambiental estão cada vez mais exercendo ação fiscalizadora sobre as empresas industriais. O uso de incineradores, o co-processamento em fornos de cimento e a queima em fornos metalúrgicos têm sido cada vez mais usados no tratamento de resíduos Classe I. A implantação da ISO 14000 pelas empresas leva a um gerenciamento adequado de seus resíduos (Furtado, 2000b).



A ABNT possui a seguinte classificação para os resíduos sólidos (NBR-10.004):

- Resíduo Classe I - Perigoso

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente.

- Resíduo Classe III - Inerte

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilidade, não apresentem nenhum de seus contribuintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos.

- Resíduo Classe II - Não Inerte

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadrem nas Classes I ou III

### **3.5.1. Resíduos de materiais refratários**

A Indústria Brasileira de Refratários tem produzido anualmente cerca de 450.000 toneladas de refratários e estima-se que após uso, 32% desta quantidade, ou seja, 144.000 toneladas, são transformadas em sucata refratária. Parte desta sucata é processada e reciclada e parte se transforma em resíduo, inclusive da Classe I (Duarte *et al.*, 1999). Quando o refratário usado não pode ser reciclado, a sua disposição como resíduo industrial deve levar em conta os seguintes fatores:

- *A legislação ambiental existente*

- *A classe de resíduo*

Classificação de Resíduos Sólidos - Norma ABNT NB 10004

*Classe 1 - perigosos*

*Classe 2 - não inertes*

*Classe 3 - inertes*

- *Armazenamento de resíduos*

Armazenamento de resíduos sólidos perigosos - Norma ABNT NB 1183

Armazenamento de resíduos sólidos classes II e III - Norma ABNT 1264

- ***Transporte de resíduos***

Transporte de resíduos - Norma ABNT NBR 13221

- ***Aterros industriais***

Aterros de resíduos perigosos - critérios para projeto, construção e operação - Norma ABNT NBR 10157

Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos - Norma ABNT NB 842

- ***A necessidade de o material ter que ser processado antes da sua disposição como resíduo***

materiais cromo-magnesianos e magnesianos-cromíticos

tratamento térmico em atmosfera redutora

lixiviação, seguida de redução do cromo hexavalente

materiais contendo carbono, piche, resina, óleos

incineração / co-processamento

Norma ABNT 1265 - Incineração de resíduos sólidos perigosos

Aspectos jurídicos devem ser levados em consideração em relação aos refugos de materiais refratários:

- **Questão da posse:**

É puramente contratual, não podendo o cliente, juridicamente, obrigar o fabricante a assumir o refratário após uso;

Representa um custo de oportunidade.

- **Esferas de responsabilidade jurídica a serem consideradas:**

*Administrativa:* para o órgão ambiental fiscalizador do usuário, este é quem deverá ser responsabilizado pela destinação/tratamento inadequado dos resíduos, mesmo que o fabricante seja o agente executor desta ação.

*Penal:* o fabricante e seus prepostos poderão vir a responder por uma ação inadequada, mesmo que isto ocorra por determinação do usuário.

*Civil*: ambos (fabricante e usuário) podem vir a responder pelos danos causados ao ambiente, independentemente de culpa (a responsabilidade civil é objetiva).

As informações ao usuário devem ser claras e objetivas: o produto refratário é "*final de linha*" e, como tal, é regido pelo *Código de Defesa do Consumidor*.

### **3.5.2. O encapsulamento cerâmico de resíduos**

Depois de esgotadas todas as possibilidades, técnica e econômica, de reciclagem de rejeitos gerados pela indústria, o resíduo final se torna a grande preocupação para os ambientalistas, tanto os perigosos como os não perigosos, inertes ou não. Neste caso, a técnica de encapsulamento cerâmico pode ser a solução ideal para se evitar que estes resíduos sejam dispostos em aterros e ou em locais inadequados. Nesta técnica, o resíduo é incorporado em uma mistura cerâmica, sendo conformada e tratada de forma a adquirir propriedades físico-químicas que a torne útil à sociedade (Valverde, 2001).

Existem vários processos de encapsulamento cerâmico: a técnica da fusão, que processa uma mistura de resíduos em fornos especiais, a uma temperatura suficientemente alta para liquefazê-la, sendo resfriada rapidamente, de forma a vitrificar o produto final (Furtado, 2000a); a técnica de sinterização, que trata a mistura de resíduos, após sofrer algum tipo de conformação, em temperaturas suficientemente altas para desenvolver um corpo cerâmico com propriedades mecânicas de interesse, sendo também intensiva em energia e cara quando usado em grande escala, e além disto, o material obtido apresenta propriedades físicas piores do que as do processo de fusão; e, finalmente, a técnica das cerâmicas quimicamente ligadas.

As duas primeiras técnicas são adequadas ao tratamento de resíduos perigosos que apresentam uma certa solubilidade em teste de lixiviação, sendo de custo mais elevado, com investimento de capital maior e que apresentam a desvantagem adicional de exigir transporte do resíduo para o local de processamento. A terceira alternativa é a de menor custo, mas não aplicável até pouco tempo a resíduos perigosos, não inertes.

A alternativa para os processos acima é a das cerâmicas quimicamente ligadas. O cimento portland é um bom exemplo desta alternativa, sendo um produto relativamente barato e que pode ser usado em grandes volumes. Existe um grande vazio em propriedades entre as cerâmicas sinterizadas ou fundidas e as bases de cimento portland. Embora mais caras do que o cimento, as cerâmicas sinterizadas (ou vítreas) possuem propriedades mecânicas superiores e são muito mais estáveis em ambientes ácidos e ambientes de altas temperaturas.

O encapsulamento cerâmico baseado em cimentos hidráulicos tem potencial para ser usado para resíduos não perigosos, inertes (Classe 3) ou não inertes (Classe 2). Neste tipo de resíduo, o material encapsulado não necessita atender às rigorosas normas dos testes de lixiviação para resíduos perigosos adotadas pelos órgãos ambientais de cada país. Neste caso, os sistemas a base de cimentos hidráulicos apresentam uma certa solubilidade em testes de lixiviação, sem inviabilizar o seu uso (Bier et al, 2000).

O encapsulamento cerâmico baseado em sistemas ligantes a base de fosfatos convencionais tem sido estudado no tratamento de resíduos, apresentando menor custo do que as cerâmicas sinterizadas, maior facilidade de processamento, produzindo materiais com boas propriedades químicas e mecânicas. Entretanto, são mais caros do que as cerâmicas baseadas em cimentos hidráulicos e não podiam ser usados em tratamentos de resíduos perigosos, até então.

Fosfatos especiais à base de potássio e magnésio como ligantes foram recentemente desenvolvidos e aplicados no encapsulamento cerâmico de resíduos radioativos (Wagh & Dileep, 1997). Neste caso, o encapsulamento cerâmico, envolve as fases de estabilização e solidificação, em que os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos em suas formas menos solúveis ou tóxicas. Tais transformações ocorrem via reações químicas que fixam elementos, ou compostos tóxicos, em polímeros impermeáveis ou cristais estáveis, chamados adsorventes ou encapsulantes. Assim estabilizados, ficam menos agressivos ao meio ambiente e podem ser confinados em aterros industriais ou serem usados como materiais estruturais.

Estes fosfatos especiais geram produtos com baixa solubilidade em teste de lixiviação. Diversos estudos demonstram que os principais fatores que afetam a lixiviabilidade são a alcalinidade do produto estabilizado, a proporção entre a superfície e o volume do resíduo e as rotas de difusão.

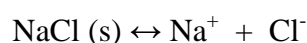
A EPA (Environmental Protection Agency), entidade ambiental dos Estados Unidos, considera que os resíduos perigosos produzidos em grandes quantidades são os mais adequados para tratamento pela tecnologia de encapsulamento cerâmico. Alguns tipos de resíduos legalmente não perigosos também são viáveis de encapsulamento, em busca de manuseio mais adequado ou menor probabilidade de perda e vazamento de constituintes indesejáveis, capazes de contaminar o lençol freático.

### 3.6. Química das Soluções

O encapsulamento cerâmico a base de fosfatos envolve reações entre os componentes, onde os fundamentos da química de soluções são muito importantes (Russel, 1980).

#### 3.6.1. Eletrólitos

- **Eletrólitos** - algumas substâncias se dissolvem em *soluções* como íons. Estes *solutos* são chamados de *eletrólitos* e suas soluções conduzem eletricidade melhor do que o *solvente* puro. Ex: NaCl em água:

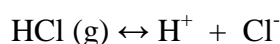


- **Dissociação** - processo pelo qual os íons são liberados em solução, quando um soluto é dissolvido, também chamado de ionização.
- **Categorias de eletrólitos** - (1) *eletrólitos fortes*, que existem apenas como íons em solução, e (2) *eletrólitos fracos*, que existem em solução como uma mistura de íons e moléculas não dissociadas.
- **Grau de dissociação** – o grau em que um dado eletrólito é dissociado em uma solução não é constante, mas aumenta na proporção em que a solução se torna mais diluída. O percentual de dissociação de um eletrólito fraco em uma dada

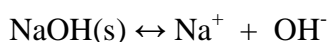
concentração varia de um solvente para outro (ex: HCl é um eletrólito forte em água, mas fraco em benzeno). O percentual de dissociação é também dependente da temperatura.

### 3.6.2. Ácidos, Bases e Sais

- **Ácido** - é um composto de hidrogênio que ao se dissociar em água libera íons hidrogênio  $H^+$  (Arrhenius). Exemplo (dissolução de HCl em água):



- **Base** - é um composto contendo hidroxila que ao se dissociar em água libera íons hidroxila  $OH^-$  (Arrhenius). Exemplo (dissolução de NaOH em água):



- **Sal** – é o composto cujos íons são formados após um ácido ser neutralizado por uma base (Arrhenius). Em uma reação de neutralização, íons hidrogênio combinam com íons hidroxila, formando água:



- **Reações de neutralização:** em uma reação de neutralização, moléculas de água são formadas e os íons do sal são deixados em solução. Em casos especiais, onde a solubilidade do sal na solução é baixa, seus íons podem combinar e o sal é precipitado da solução.

### 3.6.3. Reações em soluções aquosas

- **Solvente** – a habilidade da água em estabilizar íons por sua hidratação é grande, podendo, inclusive, se autodissociar em íons hidrogênio e hidroxila.



A água é um eletrólito fraco, se dissociando somente  $2 \times 10^{-7}$  por cento a  $25^\circ C$ . Como resultado, a água pura conduz muito pouco a eletricidade.

- **Solubilidade e precipitação** – quando a concentração de um produto começa a exceder a *solubilidade* daquela substância, qualquer quantidade adicional do produto a ser formada, *precipitará* da solução (solução saturada).

- **Complexação** – embora a água tenda a manter íons de carga oposta separados em solução, em alguns casos tais íons podem combinar entre si, formando um íon *complexo*.
- **Reações de oxi-redução** – é uma reação envolvendo a transferência de elétrons. Neste tipo de reação, um ou mais elétrons são transferidos de um átomo para outro. *Redução* é um ganho de elétrons ( $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ ). *Oxidação* é uma perda de elétrons ( $\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + 2\text{e}^-$ ).

### 3.6.4. Equilíbrio ácido-base

- **Solução estequiométrica:** em uma solução ácido-base (Arrhenius) as moléculas de água são produtos, sendo que um  $\text{H}^+$  mais um  $\text{OH}^-$  forma uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (*razão estequiométrica* 1:1:1).
- **Concentração molar** – concentração da espécie iônica em solução, expressa em molaridade. Exemplo:  $[\text{Cl}^-]$  concentração molar do íon cloro.
- **Equivalentes de ácido e base** – um equivalente de ácido ou base é a quantidade daquela substância que fornece, respectivamente, um mol de íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ . Portanto, um equivalente de ácido neutraliza um equivalente de base.
- **Dissociação de ácidos e bases fracos** – é aquela em que o ácido ou a base não estão completamente dissociados ( $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ ) ou ( $\text{BOH} \leftrightarrow \text{B}^+ + \text{OH}^-$ ). A condição de equilíbrio é:

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a \text{ (constante de equilíbrio ou de dissociação)}$$

$$[\text{B}^+][\text{OH}^-] / [\text{BOH}] = K_b$$

### 3.6.5. A dissociação da água

- **Produto iônico da água** – a dissociação da água pode ser escrita como:



- **Condição de equilíbrio** – para esta dissociação acima, tem-se que:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = K$$

$$\text{ou, } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

- **Constante de dissociação para a água ( $K_w$ )** – também chamada de produto iônico para a água, tem o valor de  $1.0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **pH e pOH** – são definidos como o logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ) ou íons hidroxila ( $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ ). Portanto:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

- **pH para diferentes soluções** – para uma solução neutra, o valor de pH e de pOH é igual a 7. Para soluções ácidas o pH é menor do que 7 e para soluções básicas, o valor de pH é maior do que 7.

### 3.6.6. Hidrólise

- **Hidrólise** – é a reação envolvendo um íon e a água. A hidrólise de um anion é a remoção de prótons das moléculas de água para formar:



- A hidrólise de um cátion é a remoção de elétrons das moléculas de água para formar:



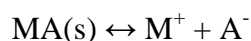
- **pH de solução de sais** – quando um sal se dissolve em água, a solução resultante pode ser ácida, básica ou neutra, dependendo da natureza do sal. Quando o sal de um ácido fraco e de uma base forte é dissolvido, sua solução é básica. Quando o sal de um ácido forte e de uma base fraca é dissolvido, sua solução é ácida. Quando o ácido e a base são fracos, é impossível generalizar o comportamento da solução, o que dependerá do caráter eletrolítico do ácido e da base.

### 3.6.7. Solubilidade

- **Sólido não eletrolítico** – quando dissolvido em água, a solução resultante contém apenas uma espécie de soluto.



- **Sólido eletrolítico** – quando dissolvidas em água, no mínimo duas espécies (íons) são liberadas para a solução, e assim no ponto de saturação o equilíbrio é mais complexo.
- **Produto de solubilidade** – considere um sólido iônico levemente solúvel, MA, composto de íons  $M^+$  e  $A^-$  em uma rede cristalina. Suponhamos que MA é dissolvido em água produzindo uma solução saturada com alguma quantidade de MA permanecendo sólida. Isto estabelece o equilíbrio da solubilidade:



Onde,  $[M^+][A^-] / [MA] = K$

e  $[M^+][A^-] = \text{produto iônico} = [MA]K = K_s = \text{produto solubilidade}$

### 3.6.8. Colóides

Quando partículas relativamente grandes, tais como grãos de areia, são misturados em água, o sistema resultante é claramente heterogêneo: as fases água e areia podem ser vistas individualmente, e são rapidamente separadas por gravidade, a areia mais densa indo para o fundo do recipiente. Quando partículas bem menores, tais como moléculas de açúcar, são dispersas em água, elas formam uma mistura homogênea, uma solução, em que as partículas dispersadas são invisíveis e não se sedimentam por movimento molecular térmico (Russel, 1980).

Entre estes dois tipos de mistura existe uma área nebulosa, a dispersão coloidal. Aqui as partículas dispersas são muito pequenas para ser individualmente vistas, mesmo com o uso de microscópio, mas são maiores do que as moléculas normais. As partículas dispersas de um colóide não se sedimentam, e não podem ser separadas por filtração comum. A típica partícula coloidal tem pelo menos uma das dimensões menor do que  $10^{-5}$ cm. Partículas coloidais podem consistir de centenas de milhares de átomos ou moléculas (uma simples molécula de proteína pode ser considerada uma partícula coloidal, podendo ter um peso molecular bem elevado).

Diferentes tipos de colóides incluem o *sol* (dispersão de partículas sólidas em um líquido), a *emulsão* (dispersão de gotículas de líquido em outro líquido), a *fumaça* (partículas sólidas dispersas em um gás) e o *orvalho* (gotícula de líquido em um gás). Fumaça e orvalho são também chamados de *aerosols*. Um tipo adicional de colóide, de muito interesse neste trabalho, é o *gel*, em que ambas as fases, dispersante e dispersa, estendem-se continuamente pelo sistema. Em um gel, a fase dispersa forma finos filamentos ou redes que encapsulam a fase dispersante em uma estrutura semi-rígida. A estrutura tridimensional da fase dispersada em alguns géis pode ser temporariamente quebrada pela aplicação de tensão ou agitação. Este gel reverte, então, para um sol que não é mais viscoso ou semi-rígido, mas que pode fluir prontamente. Deixado em repouso, o sistema retorna a gel.

Quando duas partículas coloidais se chocam, elas podem aderir uma à outra e formar uma partícula maior e este processo pode continuar até que as partículas estejam grandes o suficiente para sedimentar. Esta coagulação de colóides pode ser evitada de várias maneiras. Partículas coloidais podem adsorver íons da solução ao redor, mantendo cargas de mesmo sinal e, por repulsão eletrostática, manter as partículas separadas. Algumas partículas coloidais adsorvem moléculas do meio dispersante em sua superfície, efetivamente isolando uma da outra. Em água, algumas substâncias, tais como a gelatina, podem ser usadas para cobrir partículas coloidais em uma fina camada, que então adsorve moléculas de água. A gelatina, neste caso, que forma gel por si mesma, é chamada de colóide protetor.

### **3.7. Cerâmicas sinterizadas e cerâmicas quimicamente ligadas**

Cerâmicas sinterizadas são conhecidas desde o início da cultura humana. Elas foram aplicadas como ferramentas rudimentares e utensílios por milhares de anos. Atualmente são usadas em aplicações de alta tecnologia e grandes quantidades de dinheiro são investidas na pesquisa destes materiais. O processo de sinterização, entretanto, é intensivo em energia e caro quando implementado em larga escala. A alternativa mais econômica é a cerâmica quimicamente ligada à base de cimento portland, cimento aluminoso, sulfatos, cloretos, fosfatos, etc.

Há uma grande diferença de características entre as cerâmicas sinterizadas e as quimicamente ligadas convencionais. Embora mais caras, as cerâmicas sinterizadas, em geral, possuem propriedades mecânicas superiores e são mais estáveis em ambientes ácidos e em altas temperaturas. Entretanto, muitas necessidades tecnológicas não são inteiramente preenchidas por nenhum destes dois tipos de materiais. Novas cerâmicas quimicamente ligadas especiais, tais como as cerâmicas especiais ligadas a fosfato (CELF), têm sido aprimoradas durante as duas últimas décadas e têm potencial para preencher este vazio de propriedades entre as cerâmicas sinterizadas e as quimicamente ligadas convencionais.

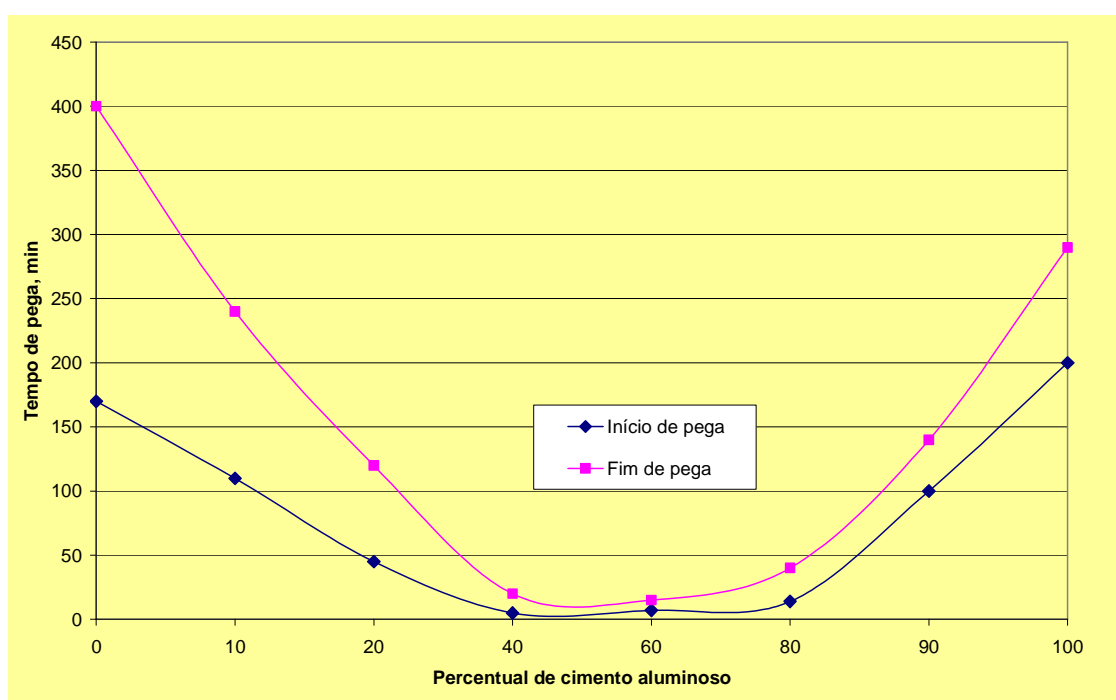
CELF são formadas pela reação ácido-base entre um fosfato ácido (tal como o de alumínio, amônio ou potássio) e um óxido metálico (tal como o de magnésio, cálcio ou zinco). Quando um óxido metálico é agitado em uma solução ácida fosfática, ele é dissolvido e libera cátions que reagem com ânions fosfáticos formando um gel. Este gel posteriormente se cristaliza e se consolida em um corpo cerâmico.

### **3.7.1. Cerâmicas a base de cimento hidráulico**

Este sistema é o mais econômico para encapsular resíduos não perigosos, inertes (Classe 3) ou não (Classe 2). Envolve a incorporação do resíduo em uma mistura a base de cimento aluminoso, cimento portland e ou gesso. Dependendo da aplicação, podem ser adicionados componentes com as seguintes funções: aceleradores, retardadores, redutores de água, plastificantes, estabilizadores, antiespumantes e dispersantes (Garcés *et al.*, 2000; Bier *et al.*, 2000).

Com este sistema, é possível a obtenção de massas especiais de pega rápida, que possuem uma série de possíveis aplicações: reparos rápidos em alvenaria; reparos de arestas; reparos rápidos em pisos, calçadas e garagens; fixação de portas; fixação de tampões de caixas de visita, ralos e bocas de lobo; execução de peitoris de janelas; construção de arcos em alvenaria e vigas de portas e janelas; fixação de tubulações em instalações hidráulicas e sanitárias; trabalhos próximos a zonas de maré; construção de fossas, etc.

As massas especiais de pega rápida são normalmente fabricadas a partir de uma mistura de: cimento de aluminato de cálcio (10 a 35%), cimento portland (5 a 30%), areia (59,5%) e cal e aditivos (0,5%). Normalmente, são controlados a relação água/cimento, o tempo de pega e o desenvolvimento da resistência mecânica com o tempo. A proporção de cimento aluminoso (Bier et al., 2000), dentro de uma mistura de cimento aluminoso e portland, influencia o tempo de pega da massa (Figura 3.32) e o desenvolvimento da resistência mecânica da mistura (Figura 3.33).

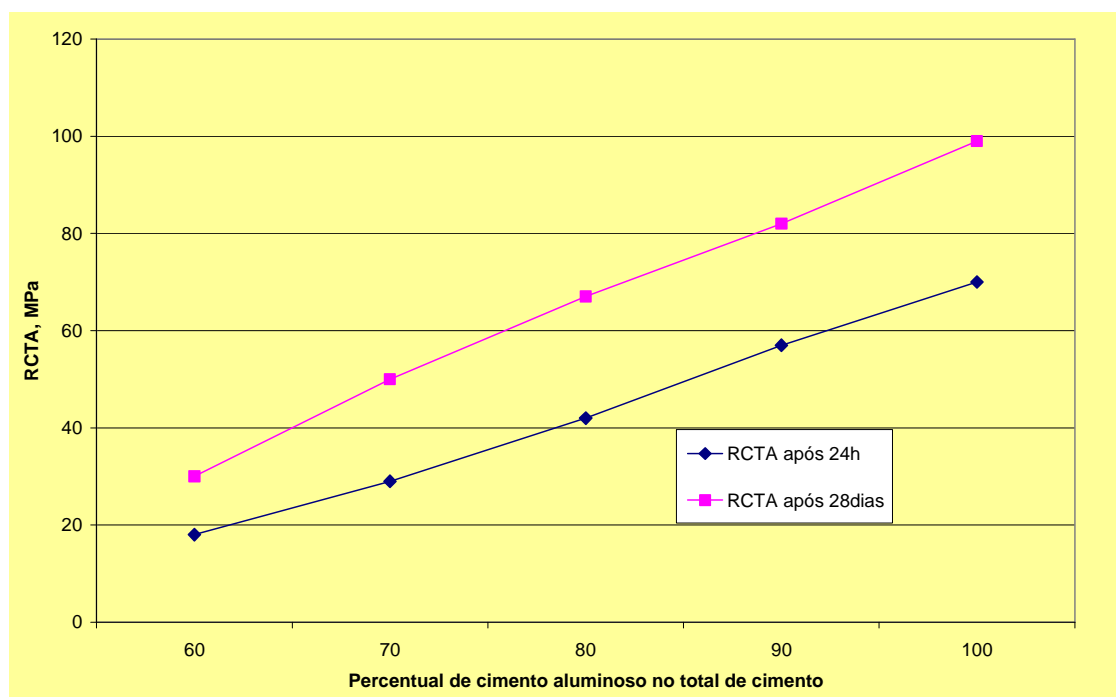


*Figura 3.32 – Tempo de pega em função da proporção de cimentos aluminoso e portland.*

### 3.7.2. Cerâmicas a base de fosfatos convencionais

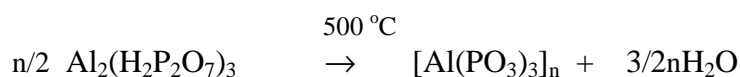
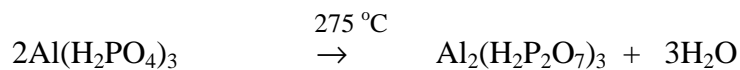
Ligantes fosfatados são de particular interesse no campo de refratários, pois eles se decompõem apenas em altas temperaturas. Essa temperatura, mesmo que ocasione a degradação da ligação fosfática, já é suficientemente elevada para que possa ocorrer sinterização convencional. Dentre os ligantes fosfáticos, os mais comuns são o ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ ; o monofosfato de alumínio,  $Al(H_2PO_4)_3$ ; o monofosfato de magnésio,  $Mg(H_2PO_4)_2$  e os polifosfatos de sódio. Estes fosfatos são em geral adequados às

diversas classes de refratários: básicos, sílico-aluminosos, aluminosos, de sílica e especiais (Lyon *et al.*, 1966; Venable & Treffner, 1970; Morelli & Casarini, 1993).

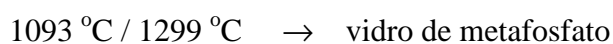


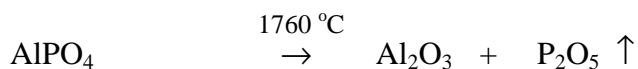
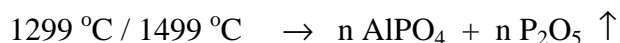
**Figura 3.33 - Composições de elevada resistência inicial em misturas de cimentos aluminoso e portland**

Para os refratários não básicos, os fosfatos mais comuns usados são o ácido fosfórico e o monofosfato de alumínio, cujos mecanismos de ligação são:



O  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  pode ter a seguinte reação:





Onde  $n = 1, 2, 3, \dots$

Certos autores (Sheets *et al.*, 1958) acreditam que o desenvolvimento de resistência mecânica envolve um processo de polimerização, com vários estágios e diferentes graus de ramificação, tal que a ligação com fosfatos forme uma estrutura forte, resultando em polifosfatos condensados.

Em refratários a base de MgO, polifosfatos de sódio são bastante usados. O ácido fosfórico tem uma reação muito rápida com o MgO, endurecendo e dificultando o manuseio da mistura. Os polifosfatos de sódio, entretanto, formam uma mistura com o MgO que se mantém trabalhável por algumas horas, permitindo a sua colocação em formas. Algumas propriedades destes polifosfatos são mostradas na Tabela III.7 (Lyon *et al.*, 1966).

Em geral, à medida que o tamanho da cadeia do fosfato aumenta, aumenta também a resistência mecânica a frio, mas ocorre uma tendência inversa com a resistência mecânica a quente. É importante se observar que as propriedades a quente são mais importantes para os refratários (Figura 3.34; Lyon *et al.*, 1966).

À medida que se aumenta a quantidade de fosfato, aumenta-se a resistência mecânica a frio. A resistência mecânica a quente aumenta até um certo percentual e depois cai (Figura 3.35; Lyon *et al.*, 1966).

Quando o fosfato é previamente dissolvido em água, promove melhores resistências mecânicas a quente do que quando é adicionado em pó na mistura. Isto é provavelmente resultado de uma melhor distribuição na massa refratária (Figura 3.36; Lyon *et al.*, 1966).

Tabela III.7 – Propriedades de fosfatos de sódio

Nome	Fórmula	Nº médio de átomos de P /molécula	pH da solução 1% em água
Ortofosfato de sódio	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	1	4,6
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	1	9,0
Pirofosfato de sódio	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2	10,3
Tripolifosfato de sódio	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	3	9,7
Fosfato vítreo SQ	$(\text{NaPO}_3)_x$	6-8	7,9
Hexametafosfato de sódio (vítreo)	$(\text{NaPO}_3)_x$	12-14	6,9
"Glass" H	$(\text{NaPO}_3)_x$	~21	6,5
Sal de Graham (vítreo)	$(\text{NaPO}_3)_x$	~50	6,0

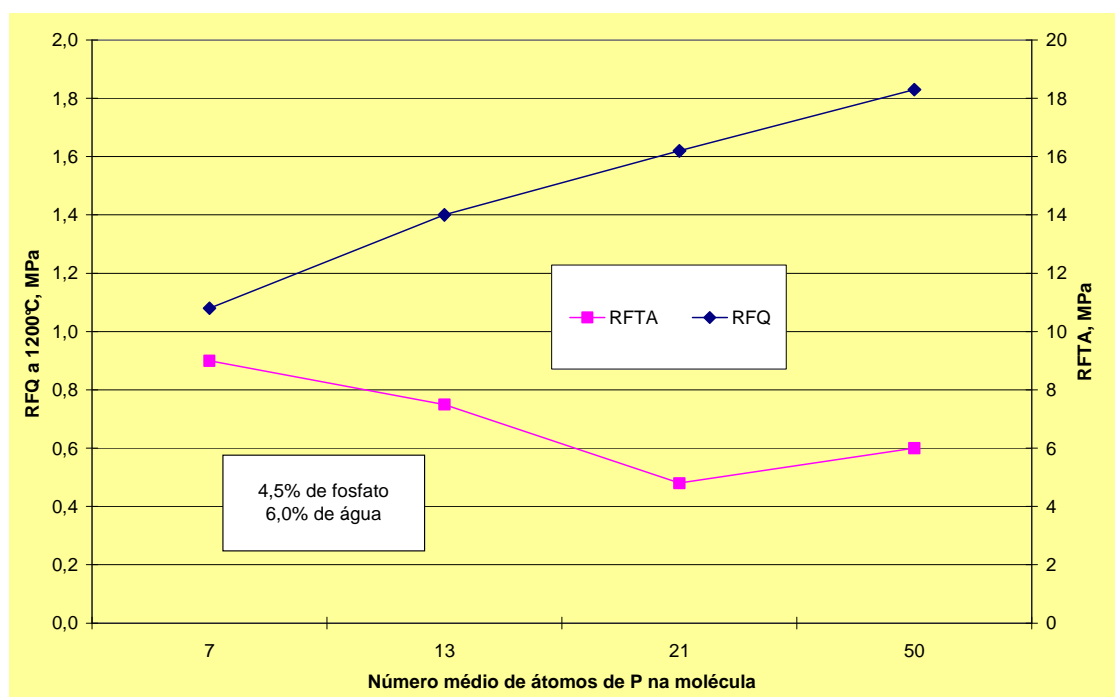
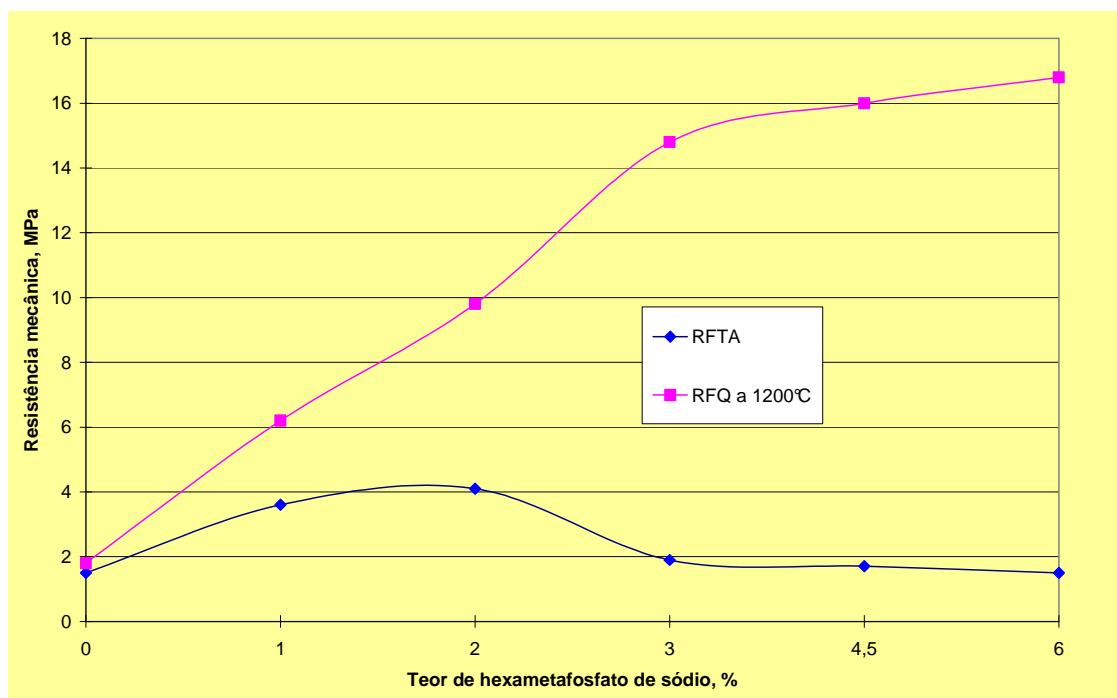
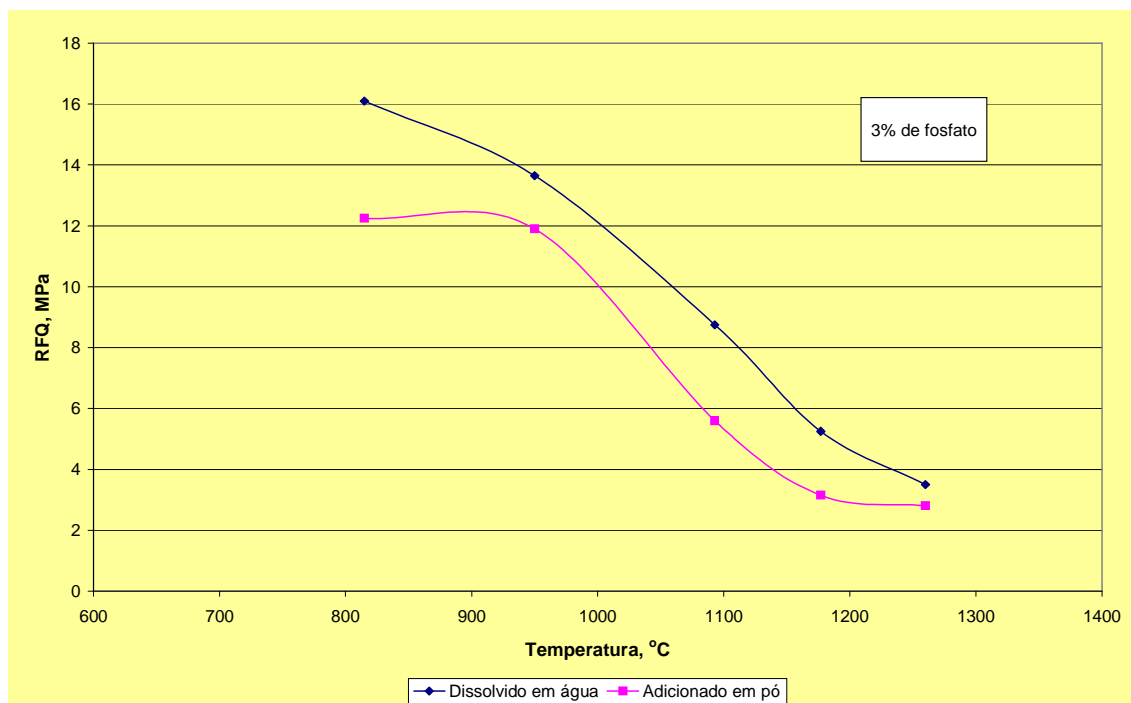


Figura 3.34 - Influência do tamanho da cadeia do fosfato sobre a resistência mecânica.



*Figura 3.35 - Influência do teor de fosfato sobre a resistência mecânica.*



*Figura 3.36 - Influência da dissolução prévia do hexametáfosfato de sódio sobre a RFQ.*

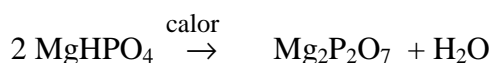
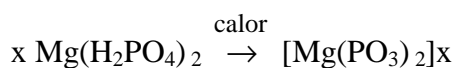
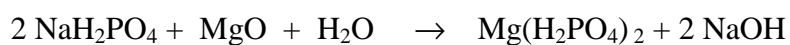
Fosfatos cristalinos de cadeia curta promovem piores resistências mecânicas a frio e a quente em relação aos fosfatos vítreos (Tabela III.8; Lyon *et al.*, 1966).



**Tabela III.8 – Influência do tamanho da cadeia de fosfatos sobre a resistência mecânica**

Número de átomos de P por molécula	Teor de ligante %	Teor de água %	RFTA MPa	RFQ a 1200°C MPa
1	4,5	4,5	4,7	1,8
2	3,0	4,5	2,3	1,0
3	6,0	6,0	9,8	2,3
7	6,0	4,5	16,3	
	2,25	3,0		3,7
12	6,0	4,5	21,2	
	3,0	6,0		2,0
19	6,0	4,5	19,6	
	3,0	6,0		1,4
50	4,5	4,5	21,2	
	4,5	3,0		0,9

Acredita-se que o mecanismo de ligação de polifosfatos de sódio de cadeia longa envolve a sua degradação para ácido ortofosfórico ou sais orto durante o processo de cura e aquecimento. Após degradação, os componentes ácidos reagem com o MgO formando a ligação. Sais que não sofrem este processo de degradação, ou que não são suficientemente solúveis, não promovem a resistência mecânica desejada.



Estas reações são representativas das diversas maneiras que tornam fosfatos poliméricos úteis como ligantes.

Em sistemas refratários a base de MgO, os fosfatos vítreos são os ligantes mais comuns, mas a principal fase ligante é o fosfato de cálcio e magnésio. As Tabelas III.9 e III.10 (Venable & Treffner, 1970) mostram os pontos de fusão dos diversos fosfatos (sistemas CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sistemas ternários).

**Tabela III.9 – Compostos nos sistemas binários CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>O - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Sistema	Composto	Nome	Ponto Fusão, °C
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		800
	2CaO.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		780*
	CaO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Metafosfato de cálcio	985
	2CaO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pirofosfato de cálcio	1355
	3CaO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortofosfato de cálcio	1775
	4CaO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Hilgenstokita	1720*
MgO - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Metafosfato de magnésio	1165
	2MgO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pirofosfato de magnésio	1382
	3MgO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortofosfato de magnésio	1357
Na <sub>2</sub> O - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Metafosfato de sódio	628
	5Na <sub>2</sub> O.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tripolifosfato de sódio	622*
	2Na <sub>2</sub> O.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pirofosfato de sódio	985
	3Na <sub>2</sub> O.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortofosfato de sódio	1583

\* Fusão incongruente

Os sistemas ligantes baseados em fosfatos tradicionais, entretanto, apresentam alguns inconvenientes:

- A reação exotérmica torna o processo inconveniente para o tratamento de grandes quantidades de resíduos; neste caso, o encapsulamento de resíduos leva à liberação de grande quantidade de calor, o que pode provocar a ebulição da solução, baixo tempo de pega com uma cura muito rápida e desuniforme, levando a trincas e poros na forma cerâmica final.
- Outro problema deste processo é que estes sistemas levam a uma condição de pH muito baixo, situação em que muitos resíduos são instáveis, o que pode provocar a decomposição de alguns compostos dos resíduos (ex. carbonatos) ou a liberação de componentes indesejáveis.

- Portanto, o desenvolvimento de um processo dentro deste sistema que não leve à geração de grandes quantidades de calor e que possa ser operado a uma condição moderada de pH é importante. O produto final deve exibir ainda uma baixa lixiviação e alta durabilidade em sistemas aquosos.
- O controle das condições de pH pode ser feito com compostos que regulam as reações ácido-base associadas com este processo, mantendo uma temperatura baixa durante o processo de formação.

*Tabela III.10 – Compostos nos sistemas ternários*

Compostos	Nome	Ponto de Fusão, °C
3CaO. 3MgO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1175*
“4CaO. 5MgO. 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ”		
2Na <sub>2</sub> O. CaO. 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		730
Na <sub>2</sub> O. 2CaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Na <sub>2</sub> O. 5CaO. 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Na <sub>2</sub> O. 3CaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
5CaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . SiO <sub>2</sub>	Silicocarnotita	1700 - 1850
7CaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . 2SiO <sub>2</sub>	Nagelschmidita	1800 - 1900
12CaO. 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . SiO <sub>2</sub>	Steadita	

\*Fusão incongruente

### 3.7.3. Cerâmicas à base de fosfatos de amônio e magnésio (CFAM)

Cerâmicas a base de fosfatos de amônio e magnésio (CFAM) envolvem uma reação ácida entre MgO e alguns compostos contendo íons fosfato e amônio, tais como o NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ou o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Vários mecanismos de reação têm sido propostos durante as últimas décadas para descrever a interação entre o MgO e o NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Neiman & Sarma, 1980). Os produtos da reação são:

- NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (estruvita, maior) e Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (menor) (Moore & Watts, 1949; Allan & Asgar, 1980).
- Mg(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O, onde x = 4 e 6 (Awada, 1974).

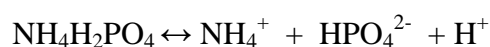
- Uma ligação tipo gel e produtos complexos coprecipitados (Mabie, 1973).
- Alguns pesquisadores (Suguma & Kukacka, 1983; Abdelrazig & Sharp, 1985) também identificaram a presença de  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  e  $Mg(OH)_2$ .

O mecanismo de pega permanece imperfeitamente explicado. Alguns autores observaram a presença de uma fase amorfa ao redor de partículas de MgO e carga nas primeiras horas de cura (Neiman & Sarma, 1980). Partículas coloidais hidratadas são formadas ao redor dos núcleos de estruvita, iniciando um processo de pega do tipo gel. Esta reação inicial se dá em um meio aquoso envolvendo várias moléculas de  $NH_4H_2PO_4$  com um equivalente número de moléculas de MgO em solução, dando lugar a uma estrutura multimolecular de  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , representada esquematicamente por  $(NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O)_n$ . Para tempos longos de cura, foi observada a formação de um produto cristalino, provavelmente a estruvita.

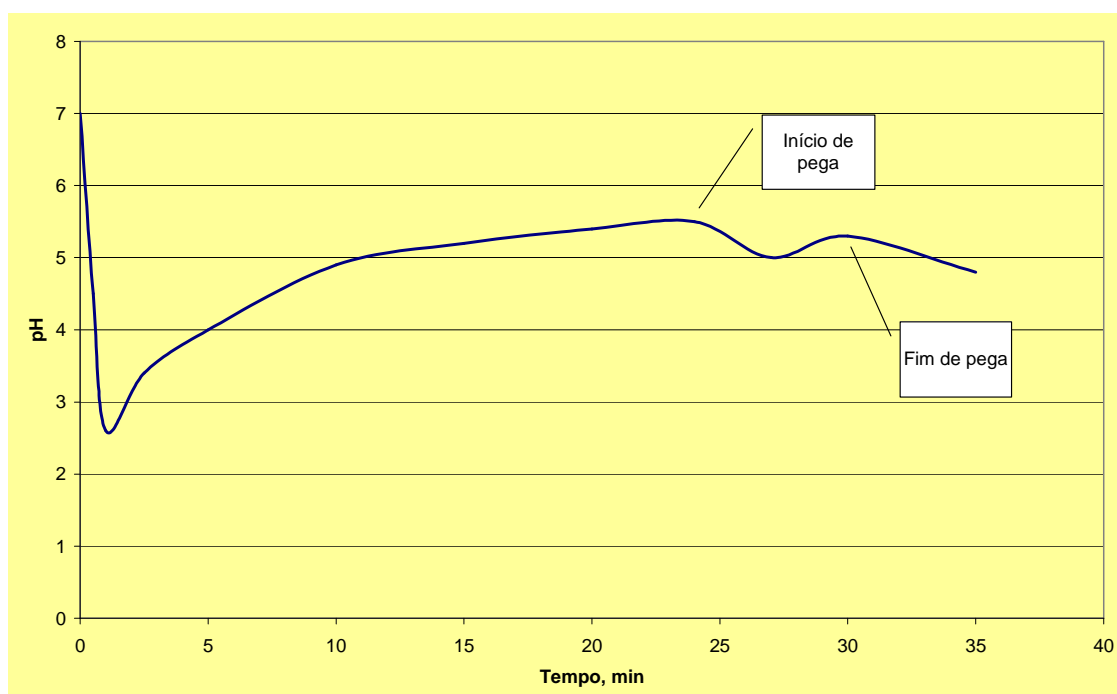
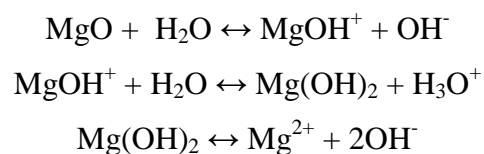
Um outro mecanismo de reação foi proposto (Sarkar, 1994): uma barreira insolúvel de difusão é formada ao redor das partículas de MgO, composta de unidades de polifosfatos com íons  $Mg^{2+}$ . Com o tempo, este gel formado se cristaliza em uma estrutura interconectada de estruvita, contribuindo para o endurecimento da pasta.

Mais recentemente (Soudée & Péra, 2000) fizeram novas investigações para explicar este mecanismo de reação. Duas fontes comerciais de MgO de diferentes áreas superficiais (BET) foram usadas ( $m_1 = 0,34 m^2/g$  calcinada a  $1500^\circ C$  e  $m_2 = 11,9 m^2/g$  calcinada a  $1100^\circ C$ ); como componente ácido,  $NH_4H_2PO_4$  foi usado e como carga, foi usada areia de sílica fina. A proporção entre os componentes foi de 1:1:2, respectivamente.

O  $NH_4H_2PO_4$  se dissolve rapidamente em água, segundo as seguintes reações:

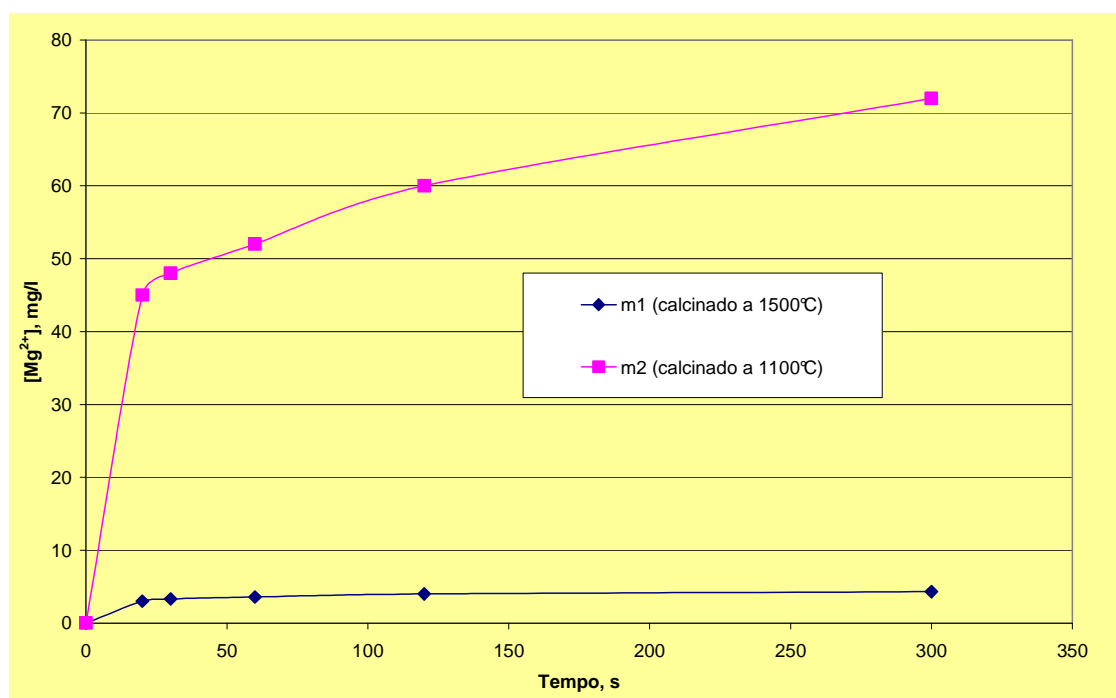


O pH da solução contendo a composição com a magnésia  $m_1$  se altera rapidamente com o tempo (Figura 3.37; Soudée & Péra, 2000). No primeiro minuto ocorre a dissolução do fosfato provocando a queda do pH. A magnésia é ligeiramente solúvel em água e sua dissolução ocorre conforme as seguintes reações:



**Figura 3.37 – Variação de pH com o tempo para uma mistura contendo MgO calcinado a 1500°C.**

A superfície do MgO adsorve moléculas de água, levando ao final a formação de íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ . A presença destes íons explica o aumento em pH da curva após o primeiro minuto. A taxa de dissolução do MgO depende da área superficial da partícula. Medidas de cromatografia iônica (Figura 3.38; Soudée & Péra, 2000) mostraram que a taxa de dissolução dos íons foi maior para o MgO  $m_2$ , material de maior área superficial.

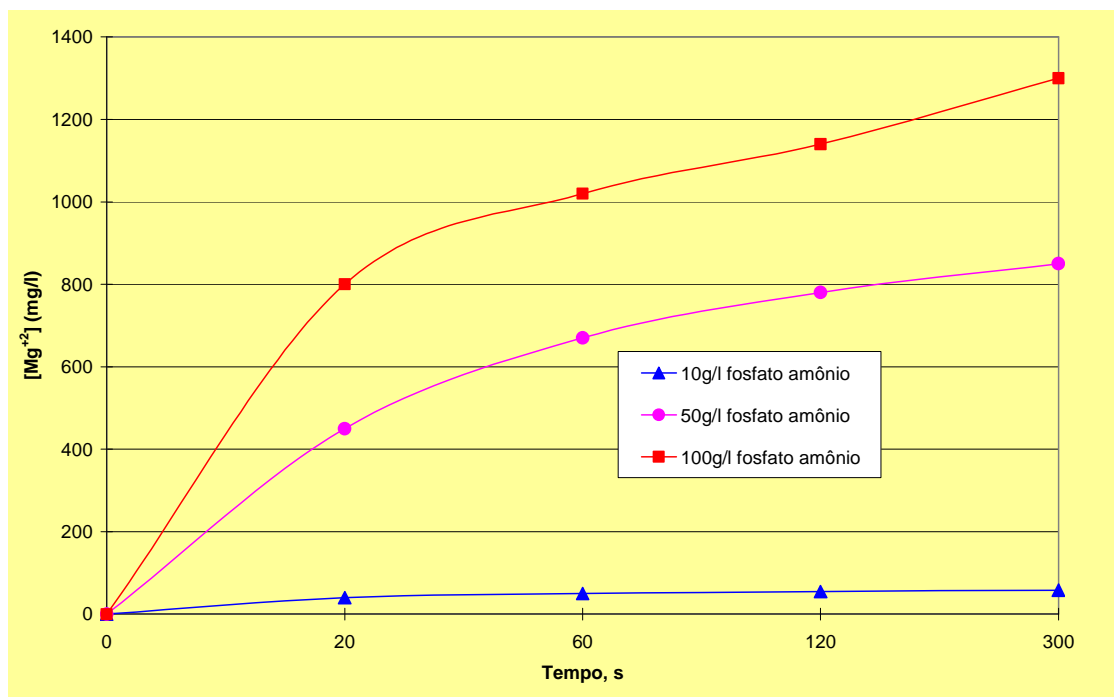


**Figura 3.38 – Dissolução de  $m_1$  (calcinação a 1500°C) e  $m_2$  (calcinação a 1100°C).**

Foi mostrado também que a taxa de dissolução do MgO depende da quantidade de fosfato presente na solução (Figura 3.39; Soudée & Péra, 2000). Quanto maior a concentração, maior a taxa de dissociação da magnésia. Portanto, quando o pH se torna ácido com a introdução do fosfato em água, magnésia se dissolve liberando íons  $OH^-$  e trazendo o pH novamente para um valor neutro. Quanto mais baixo o pH, mais rápida a dissolução. Portanto, a dissociação da magnésia é uma reação ácido-base, onde a superfície do MgO é básica e o solvente é ácido.

Recentes estudos (Holt *et al*, 1997) mostraram que a dissociação da magnésia requer a sucessiva adsorção de uma molécula de água, e depois uma segunda, o que permite o composto  $Mg(OH)_2$  deixar a estrutura da partícula e imediatamente se decompor em um íon  $Mg^{2+}$  e dois íons  $OH^-$  (Figura 3.40). Uma vez em solução, íons  $Mg^{2+}$  formam um complexo  $Mg(H_2O)_n^{2+}$ , onde n é geralmente igual a 6. Durante o contato com a superfície do MgO, é possível que um octaedro  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  substitua uma molécula de água. As duas moléculas suplementares de água necessárias à dissociação do MgO, portanto, não conseguem se aproximar da superfície. O  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  permanece preso à superfície. Vários complexos adsorvidos podem ser nucleadores para a cristalização. A

estrutura da estruvita (Figura 3.41) consiste de tetraedros  $\text{PO}_4^{3-}$ , octaedros  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , e grupos  $\text{NH}_4^+$ , mantidos juntos por pontes de hidrogênio (Whitaker & Jeffery, 1979).



**Figura 3.39 – Dissolução de  $m_1$  (calcinada a  $1500^\circ\text{C}$ ) em função da concentração de fosfato.**

Os íons em solução podem se aproximar da superfície do  $\text{MgO}$ , que estando parcialmente coberta por complexos, e devido a pontes de hidrogênio, geram uma rede de estruvita. Os cristais crescerão ao redor das partículas de  $\text{MgO}$ , cobrindo a superfície do agregado e desenvolvendo uma matriz cementícia. A reação é interrompida quando as partículas de magnésia ficarem inteiramente cobertos por hidratos e ficarem impedidas de se dissolverem. A reação pode também se interromper quando um dos reagentes (fosfato ou água) estiver ausente.

Estudos de espectrometria de infravermelho foram feitos com cimentos a base de fosfatos de magnésio derivados de soluções de fosfato de amônia (Figura 3.42; Sugama & Kukacka, 1983) para elucidar as mudanças de fases na pasta de cimento desde a cura ao ar até tratamento térmico a  $1300^\circ\text{C}$ . Nestes estudos a pasta endurecida foi exposta ao ar por 10h a  $24^\circ\text{C}$  e em temperaturas desde  $24^\circ\text{C}$  até  $1300^\circ\text{C}$ .

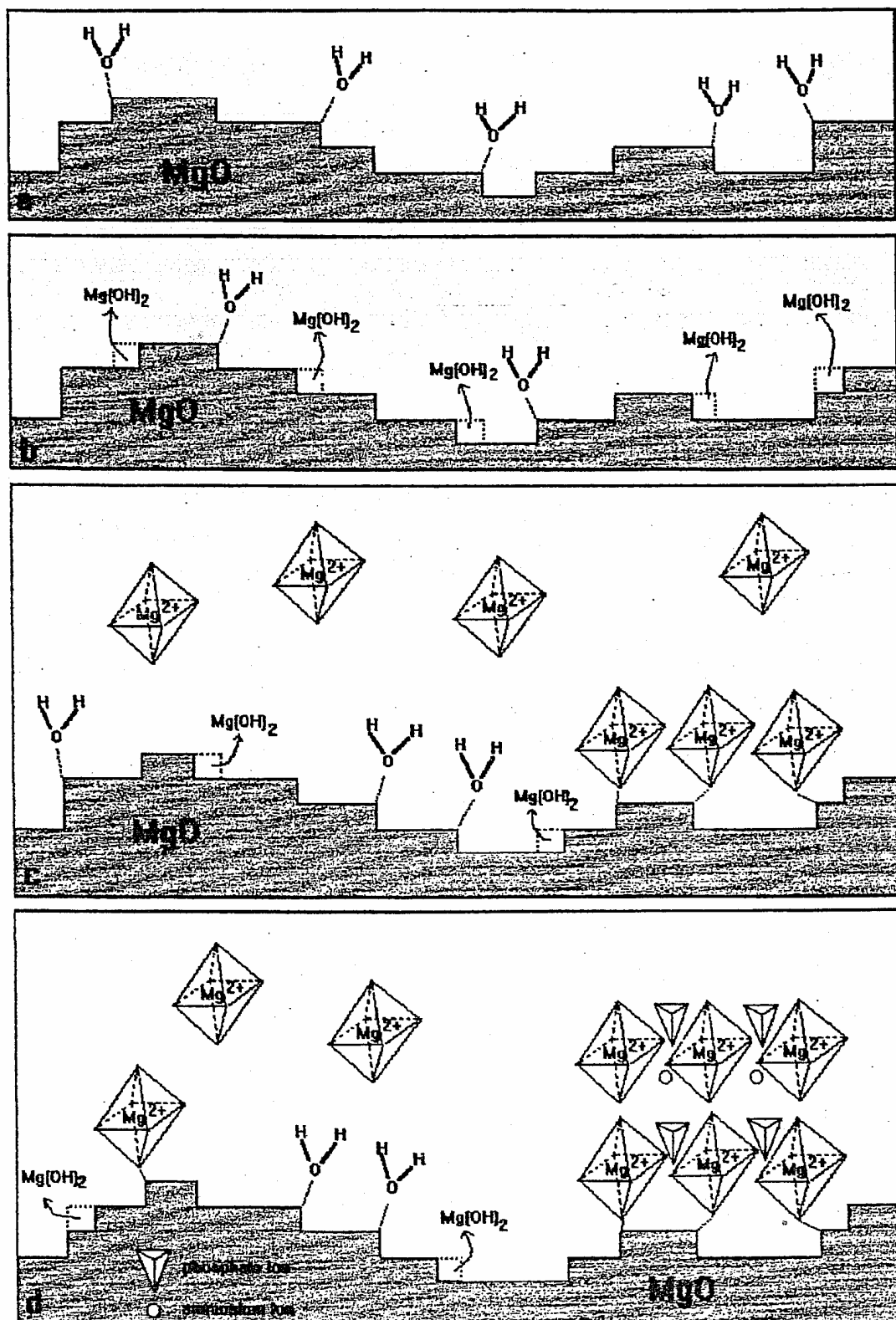
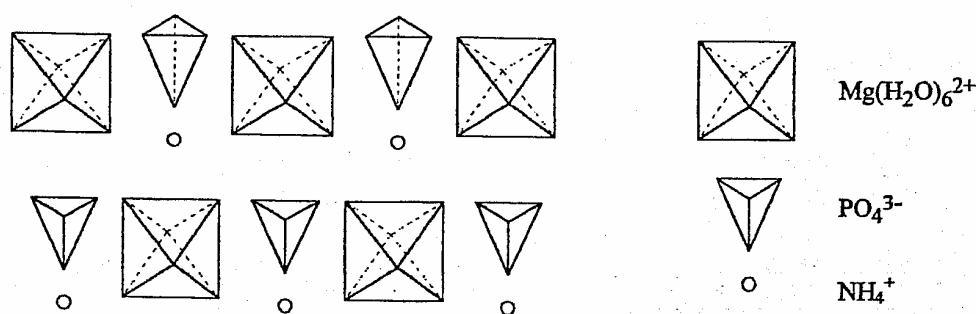


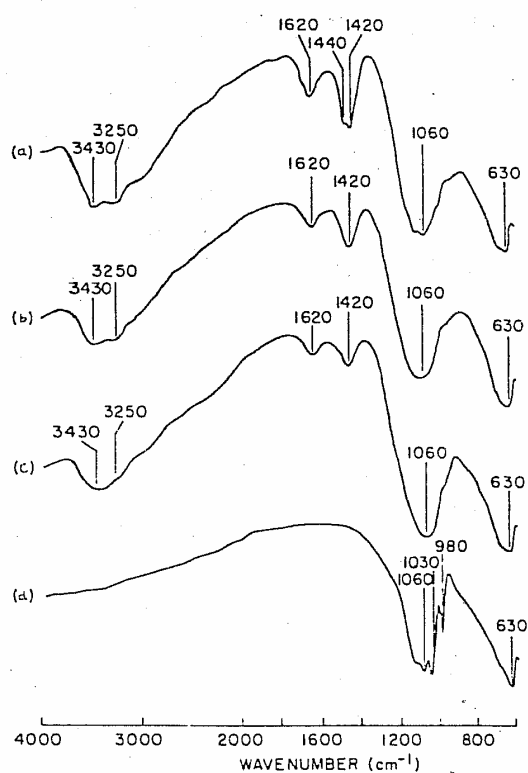
Figura 3.40 – Dissolução do MgO e desenvolvimento de cristais.





**Figura 3.41 – Estrutura da estruvita.**

O espectro a 24°C mostra bandas de absorção a 3430, 3250, 1620, 1440, 1420, 1060 e 630  $\text{cm}^{-1}$ . É conhecido que a água está presente neste sistema na forma de um complexo. O cátion Mg dissociado da pasta de MgO complexaria até 6 moléculas de água na forma de uma estrutura octaédrica. Portanto, a banda em 3430  $\text{cm}^{-1}$  é devida a moléculas neutras de água coordenadas por íons metálicos  $\text{Mg}^{+2}$  formados em compostos complexos e as ligações de grupos  $\text{OH}^-$  de cimentos hidratados.



**Figura 3.42 – Espectro de infravermelho de cimento a base de monofosfato de magnésio; (a) a 24°C, (b) a 200°C, (c) a 500°C e (d) a 1300°C.**

Desde que a rotação livre dos íons ( $\text{NH}_4^+$ ) na rede dos compostos é geralmente representada por uma banda muito forte na região de deformação N-H de 3300 a 3030 $\text{cm}^{-1}$  e na região 1430 a 1390 $\text{cm}^{-1}$ , o ombro em 3250 $\text{cm}^{-1}$  e a banda ao redor de 1420 $\text{cm}^{-1}$  podem ser características dos íons  $\text{NH}_4^+$ . A banda em 1620 $\text{cm}^{-1}$  é associada ao movimento de flexão da  $\text{H}_2\text{O}$ .

A frequência mais proeminente no espectro é a banda intensa em 1060 $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda forte pode estar associada ao  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  nos compostos hidratados de fosfato de magnésio, tais como  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , como identificados pela DRX. Como é evidente dos picos em 630 $\text{cm}^{-1}$ , após pega, parte do MgO permanece anidro nas amostras.

#### **3.7.4. Cerâmicas à base de fosfatos de potássio e magnésio (CFPM)**

Um processo de encapsulamento cerâmico importante, estudado nos últimos anos, foi o denominado "Ceramicrete", desenvolvido pelo Argonne National Laboratory dos Estados Unidos. O processo é muito semelhante ao de um concreto, onde a ligação hidráulica neste caso é feita com um ligante à base de fosfato, de preferência o fosfato de potássio. O processo "Ceramicrete" é formado a partir de uma mistura deste fosfato e de aditivos especiais, incorporando o resíduo a ser inertizado, adicionando-se água, resultando em um material impermeável, com resistências mecânicas superiores ao de um concreto normal (Wagh & Singh, 1997; Wagh *et al.*, 1998; Singh & Wagh, 1998; Jeong & Wagh, 2002; Wagh & Jeong, 2003).

As principais características desta tecnologia são: processamento em temperatura ambiente, não exigindo energia adicional; reação rápida, formando um material muito resistente; processo de cura controlado para otimizar as propriedades; possibilidade de incorporar grandes proporções de resíduos, tanto sólido quanto líquido.

As aplicações principais estudadas até o momento para a tecnologia "Ceramicrete" são: armazenamento de resíduos perigosos de forma não lixiviável; encapsulamento de resíduos não perigosos em usos diversos tais como isolamento térmico, produtos de

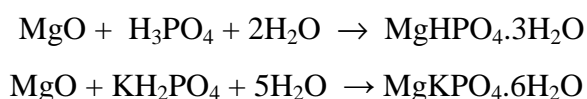
construção tais como tijolos, blocos, telhas e pisos, produtos estruturais de alta resistência mecânica, selantes e coberturas.

A tecnologia “Ceramicrete” envolve a pré-mistura de um resíduo sólido ou líquido e um óxido iniciador em pó, misturando esta pré-mistura com uma solução ácida à base de fosfato, de forma a se obter uma suspensão, moldando esta suspensão em um molde e deixando-a endurecer (dar pega). O óxido iniciador, em geral, é o MgO calcinado, o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , CaO ou combinação entre eles.

O encapsulamento de grandes quantidades de resíduos, neste caso, leva à liberação de grande quantidade de calor o que pode provocar ebulição da solução, levando a trincas e poros na forma cerâmica final, baixo tempo de trabalhabilidade e uma cura muito rápida e desuniforme. Outro problema deste processo é que estes sistemas levam a uma condição de pH muito baixa, situação em que muitos resíduos são instáveis.

Portanto, é importante o desenvolvimento de um processo dentro deste sistema, que não leve à geração de grandes quantidades de calor durante o processo de encapsulamento e que possa ser operado a uma condição moderada de pH. O produto final deve exibir ainda, baixa lixiviação e alta durabilidade em sistemas aquosos, caso esteja se processando resíduos perigosos.

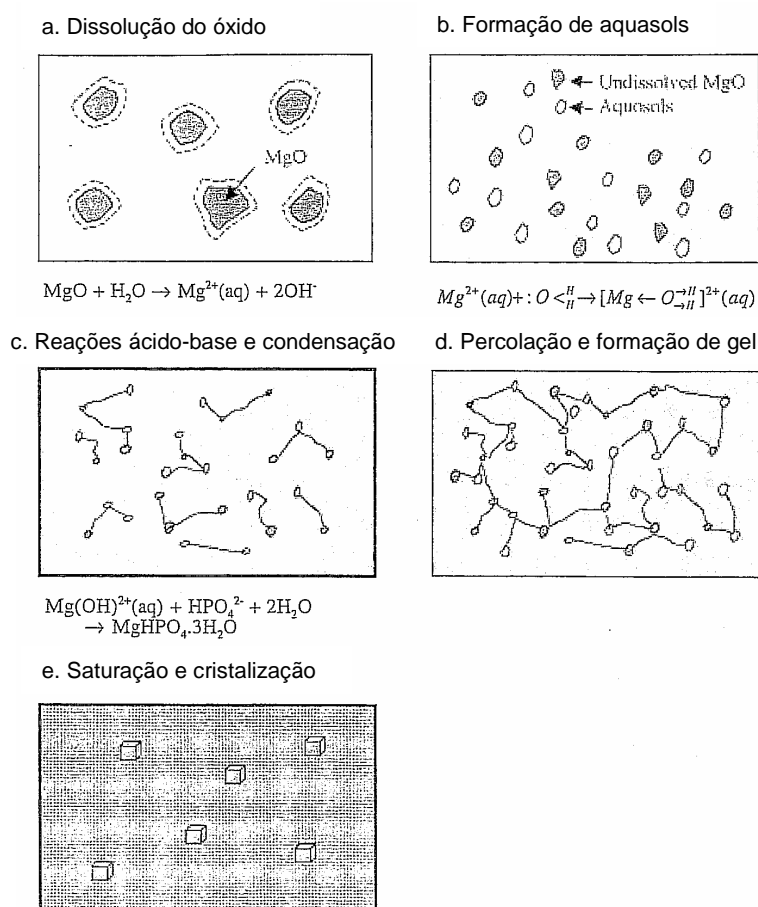
As equações abaixo mostram possíveis alternativas de reação para este processo:



O problema da primeira reação acima é o seu pH extremamente baixo devido à presença do ácido fosfórico. Este baixo pH leva a uma desestabilização de alguns materiais contidos em resíduos, com temperaturas mais altas de reação, o que leva a formar cerâmicas mais fracas no final do processo. Vários óxidos podem ser considerados, sendo que o importante é a possibilidade de se controlar o tempo de pega e o

desenvolvimento da resistência mecânica do material, através da reatividade do óxido (Al, Ca, Mg, Fe) e sua velocidade de dissolução.

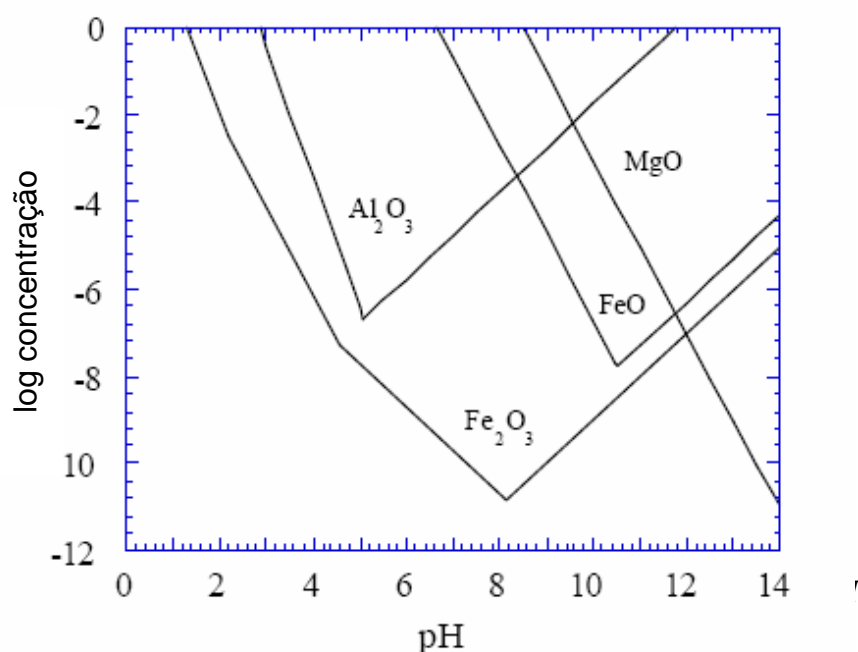
Quando certos óxidos metálicos são agitados em uma solução ácida de fosfato, ocorre uma dissolução e formação de cátions que reagem com os ânions do fosfato para formação de um gel fosfático (Figura 3.43). Este gel posteriormente se cristaliza e se consolida em um material cerâmico. A dissolução do óxido aumenta o pH da solução, com a cerâmica sendo formada em um pH aproximadamente neutro. Esta cerâmica é produzida pelo controle da solubilização do óxido na solução ácida de fosfato. Óxidos de baixa solubilidade são os melhores candidatos para formarem esta cerâmica porque o processo pode ser mais bem controlado. Tais óxidos são classificados como sólidos de moderada solubilidade (Wagh & Jeong, 2003).



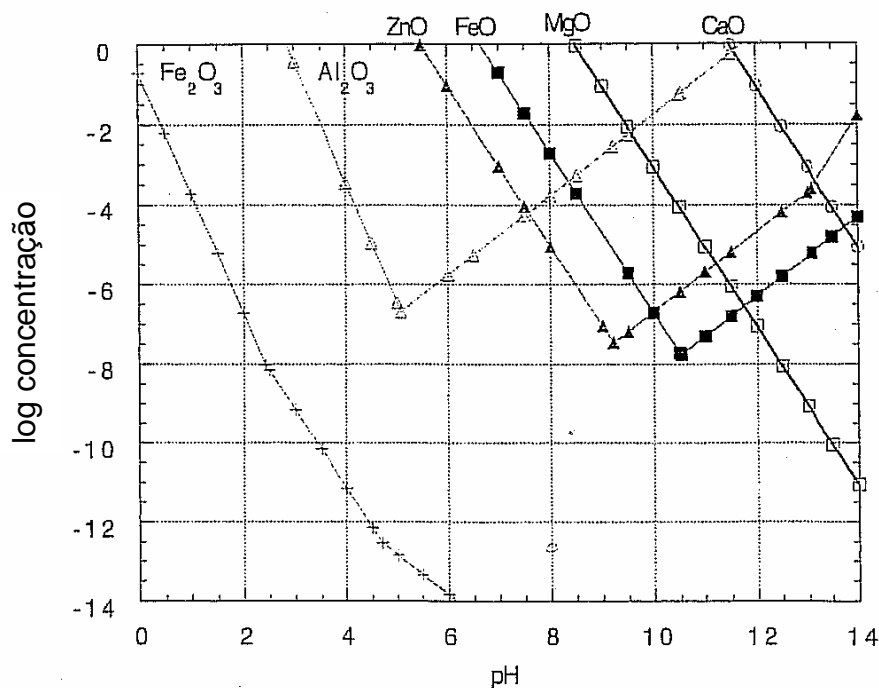
**Figura 3.43 – Representação da formação da cerâmica a base de fosfato de magnésio.**

A maioria dos óxidos de metais bivalentes e trivalentes é de moderada solubilidade. Mesmo entre estes, entretanto, a faixa de solubilidade abrange uma faixa ampla. Geralmente, óxidos de metais bivalentes são mais solúveis do que os trivalentes. Por exemplo, a constante produto de solubilidade,  $pK_s$ , do MgO é igual a 11,25, enquanto que as constantes dos óxidos de metais trivalentes tais como a alumina ( $Al_2O_3$ ) e o óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ) são, respectivamente, 24,05 e 44,06. Óxido de ferro também existe no estado bivalente, FeO, e o seu  $pK_s$  é de 16,3. Portanto, este óxido é muito mais solúvel do que o seu correspondente trivalente.

Para a formação das cerâmicas a base de fosfatos, a solubilidade dos óxidos bivalentes é adequada ou ligeiramente mais alta do que a ideal, enquanto que a solubilidade dos trivalentes é muito baixa. Como mostrado nas figuras a seguir (Figuras 3.44 e 3.45), a solubilidade, representada como a concentração para o íon metálico correspondente, inicialmente diminui com o aumento do pH durante a reação ácido-base. Para o MgO, a solubilidade cai continuamente, enquanto que para os óxidos de ferro e alumínio, ela passa por um mínimo e depois aumenta, exibindo um caráter anfótero. É de se destacar que a solubilidade dos óxidos metálicos bivalentes é muito maior do que a dos trivalentes nas regiões ácidas e neutras (Wagh & Jeong, 2003).



**Figura 3.44 – Solubilidade de alguns óxidos em função do pH.**



**Figura 3.45 – Solubilidade de alguns óxidos em função do pH.**

De forma a reduzir sua solubilidade, o óxido de magnésio foi calcinado a 1300°C (Figura 3.46; Wagh & Jeong, 2003) para se obter uma boa cristalização e eliminação dos microporos. O MgO obtido pôde então reagir em temperatura ambiente com qualquer solução de fosfato ácido, tal como a de fosfato ácido de amônio ou de fosfato ácido de potássio para formar um fosfato de amônio-magnésio ou fosfato de potássio-magnésio (Figura 3.47). Quando o pó é agitado na solução, ele forma uma pasta que dá pega em cerca de uma hora. Este método é conveniente para produzir peças cerâmicas de pequenas dimensões.

Para peças de grandes dimensões, esta solubilidade do óxido de magnésio ainda é muito alta, e a reação ácido-base é muito rápida devido à grande quantidade de calor gerado pela reação exotérmica, o que eleva a temperatura da mistura e acelera a pega. Nestes casos, pequena quantidade de ácido bórico (< 1% do total) foi usada como retardador de pega.

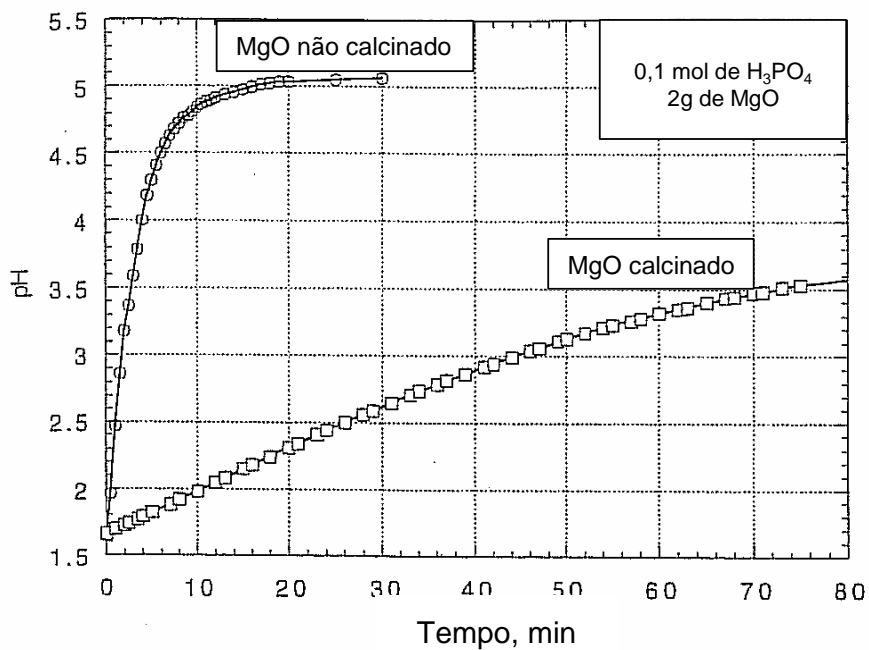


Figura 3.46 – Taxa de aumento do pH com o tempo para duas amostras de MgO.

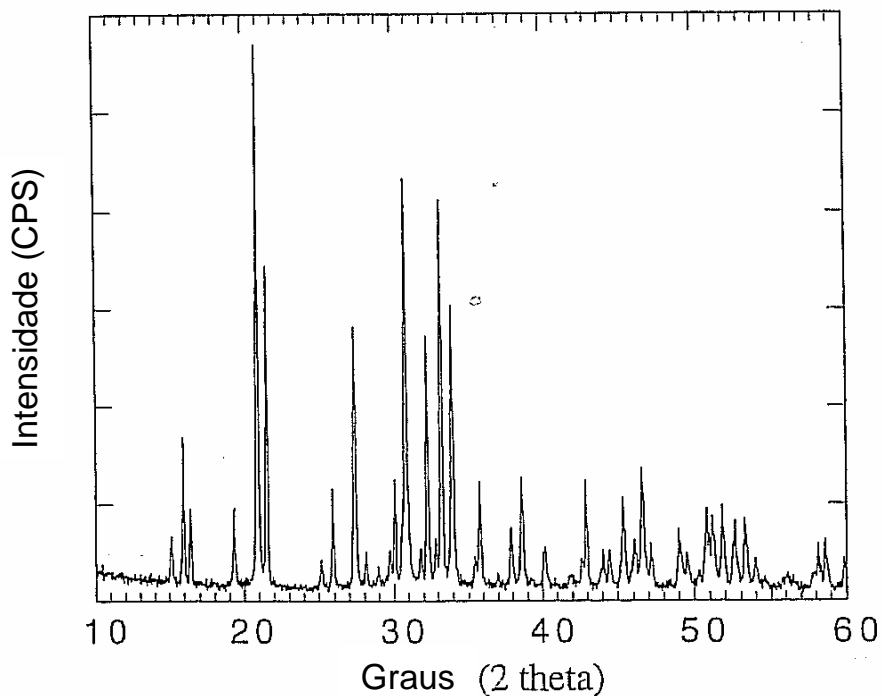
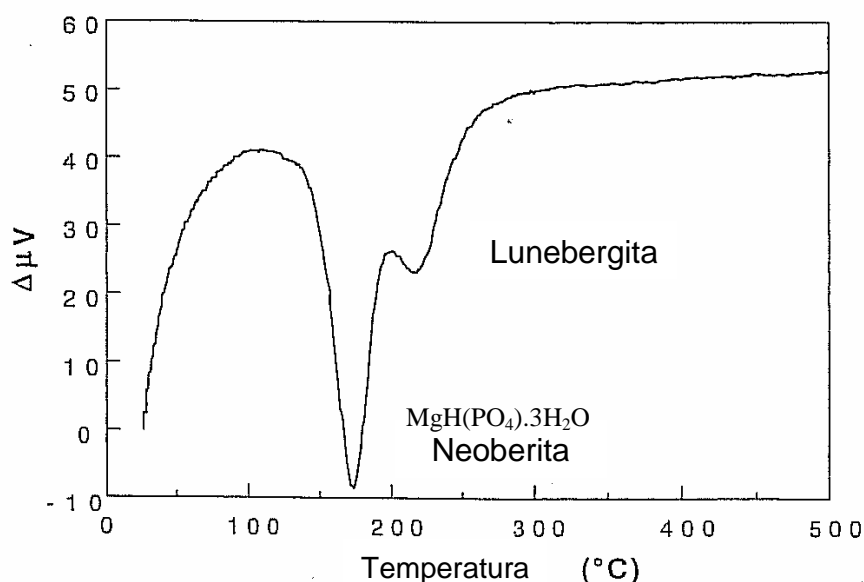


Figura 3.47 – DRX da fase  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ .

O ácido bórico reage com o fosfato ácido e forma uma cobertura temporária de lunebergita ( $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), um fosfato de magnésio e boro na superfície da partícula do óxido, o que dificulta (retarda) a dissolução do óxido de magnésio em solução (Figura 3.48; Wagh & Jeong, 2003). A adição de ácido bórico reduz a taxa de reação e dá tempo suficiente para a mistura ácido-base gerar materiais cerâmicos úteis.

A lunebergita é formada pela reação:



**Figura 3.48 – ATD do fosfato de potássio e magnésio com adição de ácido bórico.**

Uma importante consideração a ser feita é a possibilidade do uso deste sistema à base de fosfato de potássio em aplicações refratárias. Os diagramas de equilíbrio  $\text{KPO}_3 - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  e  $\text{KPO}_3 - \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  mostram que ocorre formação de fase líquida em baixas temperaturas (eutéticos a 702 e 718°C, respectivamente) para a matriz dos corpos cerâmicos formadas neste sistema, quer com o uso de CaO ou de MgO como óxidos reagentes (Figuras 3.49 e 3.50; Andrieu & Diament, 1964). Isto mostra que o potencial de uso deste sistema ligante no encapsulamento de resíduos refratários, é limitado, em aplicações refratárias, a temperaturas abaixo de 1200°C.



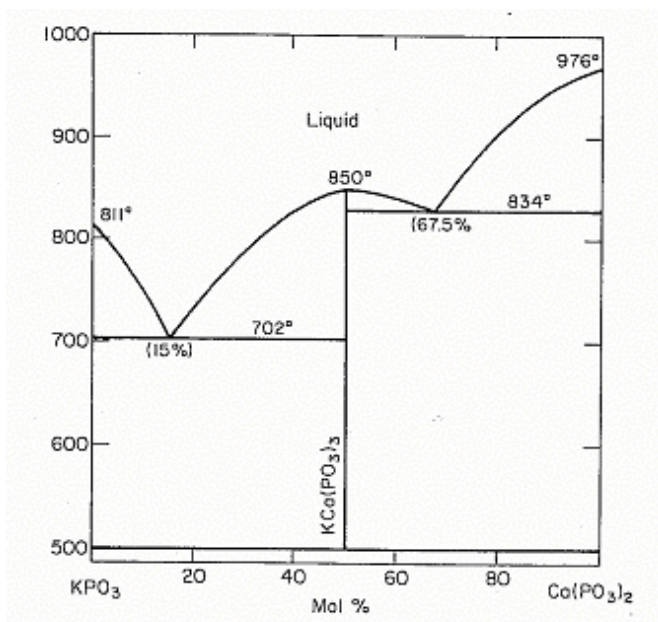


Figura 3.49 – Diagrama de equilíbrio  $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$ .

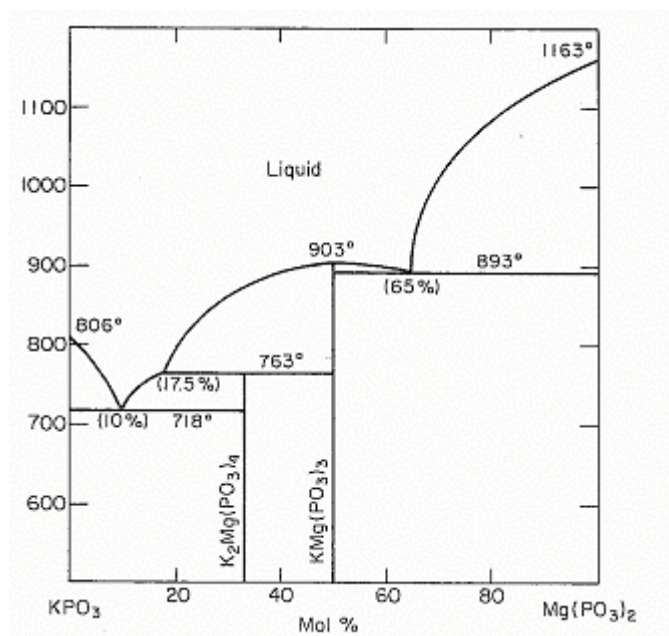


Figura 3.50 – Diagrama de equilíbrio  $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$ .

## **4. METODOLOGIA**

Diversos métodos instrumentais podem ser empregados com o objetivo de se obter informações sobre resíduos refratários e seus produtos tratados com a técnica de encapsulamento cerâmico. Alguns dos testes normalmente realizados na caracterização de produtos refratários (Duarte, 2000; Sutton & Thrower, 1992) e resíduos sólidos foram os escolhidos e serão discutidos neste capítulo.

### **4.1. Preparação das amostras**

Em uma primeira fase, as amostras foram preparadas a partir de misturas contendo areia de sílica como agregado padrão, com a areia simulando o comportamento de um resíduo. Os aditivos usados foram os obtidos comercialmente no mercado. Em uma segunda etapa, a areia de sílica foi substituída por resíduos refratários, perigosos ou não, normalmente encontrados nos usuários de produtos refratários.

As misturas foram realizadas em um misturador do tipo planetário (Figura 4.1) e moldadas sobre uma mesa vibratória em formas com peças padronizadas com as dimensões de 160mm x 40mm x 40mm, seguindo a norma ABNT (Figura 4.2). A evolução da temperatura de reação e do pH, e o tempo de pega (Norma ABNT NBR 8382), momento em que a amostra perde consistência de aplicação, foram acompanhados para cada mistura.

Em seguida, as peças foram curadas à temperatura ambiente por diversos intervalos de tempo. Corpos de prova para cada mistura foram confeccionados em número suficiente para se realizar um tratamento estatístico (ver anexo 11.4).



*Figura 4.1 – Misturador planetário usado no processo de mistura.*



*Figura 4.2 – Molde usado na confecção das peças.*

## 4.2. Testes físicos, mecânicos, químicos e mineralógicos

Foram avaliadas várias propriedades, destacando-se os testes abaixo, usados no campo de refratários em caracterizações físicas (ver item 3.2.1), mecânicas (ver item 3.2.2), químicas e mineralógicas (ver item 3.2.3). O tratamento estatístico dos dados obtidos está inserido no anexo 11.4.

- Densidade aparente (item 3.2.1.1 e normas ABNT NBR 6220 e NBR 8592) – foram preparados 4 corpos de prova para cada condição de tratamento.
- Porosidade aparente (item 3.2.1.2 e normas ABNT NBR 6220 e NBR 8592) – foram preparados 4 corpos de prova para cada condição de tratamento.
- Permeabilidade (item 3.2.1.4 e norma ASTM C577-96) – foi preparado 1 corpo de prova para cada condição de tratamento.
- Porosimetria de mercúrio (item 3.2.1.5) – foi preparado 1 corpo de prova para cada condição de tratamento. Os ensaios foram realizados no equipamento da Micromeritics Poresizer 9320.
- Distribuição granulométrica (item 3.2.1.6 e norma ABNT NBR 6946) - foi preparada 1 amostra por mistura. Para amostras de granulometria muito fina foram realizados testes no equipamento Malvern MASTERSIZER DIF-2002.
- Tempo de pega (item 4.1 e norma ABNT NBR 8382) – foi preparada uma amostra por mistura.
- Temperatura de reação – foi preparada uma amostra por mistura.
- Determinação de pH – foi acompanhada uma amostra por mistura.
- Área superficial específica (item 3.2.1.2) – foi preparada 1 amostra por mistura. Os ensaios foram realizados no equipamento QUANTASORB 08-17.
- Resistência à compressão (item 3.2.2.1 e normas ABNT MB 71 e NBR 11222) – foram preparados 4 corpos de prova para cada condição de tratamento. Os ensaios foram realizados em uma prensa Kratos de 10t.
- Resistência à flexão (item 3.2.2.1 e normas ABNT NBR 6113, NBR 9642 e NBR 11222) – foram preparados 4 corpos de prova para cada condição de tratamento. Os ensaios foram realizados em uma prensa Kratos de 2t.

- Análise química (3.2.3.1) - foi preparada 1 amostra por mistura. Os ensaios foram realizados no equipamento PHILIPS MAGIX PRO/PW2540.
- Umidade e perda ao fogo (3.2.3.1) – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Os ensaios foram realizados no equipamento da Leco TGA-601.
- Difração de raios-x (item 3.2.3.2) – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Foi utilizado o método do pó e os ensaios foram realizados no equipamento PHILIPS PW 1730/10 (PC-APD).
- Microscopia ótica – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Os ensaios de microscopia ótica de luz refletida foram feitos no microscópio Ultraphot-II da Carl Zeiss (aumento até 1000x).
- Microscopia eletrônica - foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Os estudos de microscopia eletrônica foram feitos na microssonda Jeol JXA-50A ("scanning electron microscope").
- Análise termogravimétrica (item 3.2.3.3) – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Os ensaios foram realizados no equipamento NETZCH STA-409.
- Espectrometria de infravermelho (item 3.2.3.4) – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento. Para este estudo as amostras foram analisadas no espectrômetro infravermelho a transformada de Fourier FTIR 1760-X da Perkin-Elmer. As amostras foram preparadas por moagem abaixo de  $212\mu\text{m}$ , pesando-se  $4,0 \pm 0,1\text{mg}$ . Pesou-se  $300 \pm 3,0\text{mg}$  de KBr grau espectrométrico. Estas amostras foram completa e cuidadosamente misturadas em um gral de ágata, com pouca cominuição. A mistura foi transferida para um molde de prensagem, em uma prensa hidráulica manual, a uma pressão de aproximadamente  $65\text{kgf/cm}^2$ , sob um vácuo de 5mm de mercúrio, por 15 minutos. Desta maneira, foi preparada uma pastilha, transparente e intacta (sem trincas e bolhas de ar). Logo a seguir, a pastilha foi colocada no compartimento de amostras do espectrômetro de infravermelho a transformada de Fourier, sendo os espectros gerados pelo método de transmissão, nas faixas espectrais de  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ , com as seguintes condições: resolução espectral:  $2\text{cm}^{-1}$ ; número de varreduras: 16 vezes.
- Variação dimensional permanente (item 3.2.4.4 e normas ABNT NBR 6225 e NBR 8385) – foi preparada 1 amostra para cada condição de tratamento.

### **4.3. Testes específicos na caracterização de resíduos**

Após caracterização das várias composições, conforme testes descritos nos itens anteriores, testes da área ambiental, tais como os de solubilidade e lixiviação, foram executados. As normas ABNT, que são similares às normas internacionais, foram empregadas: Norma NBR 10.004 para Classificação de Resíduos Sólidos; Norma NBR 10.005 para Lixiviação de Resíduos; Norma NBR 10.006 para Solubilização de Resíduos e NBR 10.007 para Amostragem de Resíduos.

Os testes de lixiviação obedecem a diferentes propósitos e podem ser realizados como testes regulatórios para fornecer a base de um processo de decisão consistente e uniforme sobre os resíduos.

Um teste de lixiviação normalmente usado é o “Total Characteristics Leaching Procedure” (TCLP) adotado pela EPA dos Estados Unidos. O material encapsulado é moído e misturado a um líquido de extração contendo ácido acético, numa proporção, em peso, de líquido para sólido, de 20:1. Na seqüência, o sistema é agitado em um extrator rotatório totalmente vedado, durante 18 horas, a 20rpm e 22 graus centígrados. A seguir, a amostra passa por filtro de fibra de vidro de 0,6 a 0,8 micrômetros e o filtrado, chamado de extrato TCLP, é então analisado para avaliar-se a eficácia do encapsulamento, o que ocorre por procedimentos especiais que atestam ou negam a presença de resíduos perigosos, incluindo orgânicos voláteis e semivoláteis, metais e pesticidas.

O TCLP seria um teste bastante conservador, pois, ao exigir que a massa estabilizada seja pulverizada de modo a passar em uma peneira de 9,5mm, reduziria os efeitos assegurados pelo encapsulamento, considerando um princípio demonstrado por diversos estudos: se o tamanho da partícula diminui a lixiviabilidade aumenta.

Segundo os critérios da EPA, o tratamento, para ser aprovado, deve resultar em uma mistura final cujas propriedades físicas autorizam sua disposição na natureza sem inutilizar permanentemente a área para usos futuros, incluindo a agricultura.

A norma ABNT NBR 10.005 (Lixiviação de Resíduos) é bastante semelhante à acima descrita. A norma ABNT NBR 10.006 (Solubilidade de Resíduos) fixa as condições exigíveis para diferenciar os resíduos da Classe 2 e 3, aplicando-se somente para resíduos no estado físico sólido. No teste de solubilidade, uma amostra moída de 250g (base seca) do resíduo é colocada em um frasco de 1500ml; adiciona-se 1000ml de água deionizada ou destilada e agita-se a amostra em baixa velocidade por 5 min; o frasco é tampado e deixado descansar por 7 dias; a solução é filtrada em seguida em um aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante de 0,45 $\mu$ m de porosidade; o filtrado é preservado para futura análise química; para efeito de classificação de resíduos, os resultados deste ensaio são comparados com o anexo H – Listagem número 8 da norma ABNT NBR 10004.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Matérias-primas

Os sistemas estudados neste trabalho de tese foram à base de cimentos hidráulicos aluminosos e à base de ligantes fosfáticos, que possuem um comportamento de concreto quando processados à temperatura ambiente. Sistemas envolvendo processos de sinterização ou fusão, devido a sua maior complexidade e maior custo, não foram objetos deste estudo.

Embora o sistema à base de cimentos hidráulicos aluminosos seja muito interessante para tratamento de resíduos não perigosos, a grande ênfase neste estudo foi no sistema à base de fosfato, pouco explorado na literatura, visando o tratamento de resíduos perigosos. No sistema à base de cimentos hidráulicos foi usado um cimento aluminoso de 50% de  $Al_2O_3$  com adições de cimento portland, gesso e ácido bórico (Tabela V.1). Para o sistema à base de fosfato foram estudados vários ligantes, dando-se ênfase ao fosfato de potássio monobásico (Tabela V.2).

*Tabela V.1 – Características dos cimentos e aditivos usados*

Propriedades	Cimento aluminoso	Cimento portland	Gesso	Ácido bórico
Fornecedor	Lafarge	Cauê	Nassau	Teorquímica
<b>Análise química, %</b>				
$Al_2O_3$	48,0 a 53,0			
CaO	40,0	mín. 65,0	32,5	
MgO				
$SiO_2$		máx. 22,0		
$Fe_2O_3$	máx. 3,0	máx. 3,5		
$SO_3$			46,6	
$H_3BO_3$				99,48
$B_2O_3$				56,0
Perda ao fogo				
Umidade	máx. 0,5	máx. 0,5	20,9	2,3
<b>Granulometria (%)</b>				
<600 $\mu$ m				93,8
<170 $\mu$ m	mín. 95,0	mín. 95,0	min. 95,0	
<75 $\mu$ m				5,0
<b>Início de pega, min</b>	253	153		
<b>Final de pega, min</b>	302	249		



Tabela V.2 – Características dos ligantes fosfáticos

Propriedades	Ácido fosfórico	Fosfato de monoalumínio	Fosfato de monocálcio	Fosfato de monomagnésio	Fosfato de potássio monobásico
<b>Fornecedor</b>	B. Herzog	Budenheim	Astaris Brasil	Taihei Chemical	Iquimm
<b>Análise química, %</b>					
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	84,7				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		65,0	55,0	64,9	52,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		17,0			
CaO			25,3		
MgO				19,8	
Perda ao fogo				13,3	
Umidade	14,2	2,5	0,3		2,0
pH (sol. 1%)		2,5	3,5		4,3
Fórmula	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Granulometria (%)</b>					
<600µm		95,0			96,0
<212µm					
<75µm			25,5	96,0	
<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	1,69				

Tabela V.3 – Características das fontes de sílica e MgO usadas

Propriedades	Areia M-60	Areia M-30	Areia M-50	Areia M-100	Areia Impalpável	Magnésia cáustica Q-Mag 65-E	Sínter M-20 <75µm
<b>Fornecedor</b>	Magnesita					Magnesita	Magnesita
<b>Análise química, %</b>							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,17			0,4	0,4
SiO <sub>2</sub>			99,38			1,6	1,4
MgO			0,04			94,4	94,3
CaO			0,01			0,5	0,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
TiO <sub>2</sub>			0,01				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,16			2,2	2,3
MnO						0,9	0,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,01				
Na <sub>2</sub> O			0,01				
K <sub>2</sub> O			0,01				
Perda ao fogo %						máx. 6%	máx. 1%
pH (sol. 10%)						10,5	10,5
<b>Granulometria (%)</b>							
2,36 / 1,70mm	8,8	0,1					
1,70 / 1,00mm	60,0	22,0					
1,00mm / 600µm	27,9	61,2	1,4				
601 / 212µm	3,3	16,5	88,0	16,0	0,2		
213 / 75µm		0,2	10,6	81,5	5,1	22,5	28,0
- 75µm		0,1	0,1	2,5	94,7	77,5	82,0
Área superficial específica BET m <sup>2</sup> /g						9,5	1,9
<b>DA 2 a 4mm (g/cm<sup>3</sup>)</b>							3,29
<b>PA (%)</b>							2

Como agregado padrão para estes sistemas foi usada a areia de sílica (Tabela V.3), devido ao seu comportamento inerte frente à maioria dos ligantes usados. Como fontes de MgO para o sistema à base de fosfato, foram usados a magnésia cáustica e o sínter de magnésia.

Para o sistema à base de cimento aluminoso, foram usadas matérias-primas não básicas (Tabela V.4) e básicas (Tabela V.5) como agregados. Para o sistema à base de fosfato foram usados resíduos refratários à base de aluminosos com mais de 80%  $Al_2O_3$ , outro com teor de  $Al_2O_3$  entre 60 e 80%, um de concreto de alto teor de  $Al_2O_3$ , um cromo-magnésiano (termo usado aqui, genericamente, para os cromo-magnésianos e magnésianos-cromíticos) de liga direta, outro cromo-magnésiano convencional, um de  $Al_2O_3 - SiC-C$  ligado à resina, outro magnésiano ligado à resina e finalmente um sílico-aluminoso (Tabela V.6).

*Tabela V.4 – Características dos agregados não básicos*

Propriedades	Agalmatolito sinterizado	Alumina calcinada S3	Alumina fundida branca	Alumina fundida escura	Bauxito sinterizado	Carbeto de silício
<b>Fornecedor</b>	Magnesita	Alcan	Elfusa	Elfusa	Jari	Casil
<b>Análise química, %</b>						
$Al_2O_3$	45,52	99,61	99,67	96,76	86,49	0,05
$SiO_2$	49,23	0,06	0,00	0,64	8,49	0,50
MgO	0,08	0,00	0,01	0,22	0,00	
CaO	0,03	0,03	0,02	0,11	0,02	
$TiO_2$	2,55	0,00	0,01	1,34	2,34	0,04
$Fe_2O_3$	0,37	0,02	0,01	0,13	2,04	
$Na_2O$	0,53	0,24	0,20	0,05	0,00	
$K_2O$	0,90	0,04	0,08	0,06	0,00	
SiC				0,68		97,10
Perda ao fogo %	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	
<b>Granulometria (%)</b>						
>2,36mm	22,2		1,8	21,9	19,8	1,1
2,36 / 1,70mm	61,9		34,4	68,2	71,4	91,2
1,70 / 1,00mm	15,1		63,4	8,8	8,8	7,4
1,00mm / 600 $\mu$ m	0,5		0,4	0,7		0,2
601 / 212 $\mu$ m				0,4		
213 / 75 $\mu$ m						
- 75 $\mu$ m		100,0				
<b>DA 2 a 4mm (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,51		3,64	3,88	3,28	
<b>PA (%)</b>	1,7		7,3	2,3	8,0	

Tabela V.5 – Características dos agregados básicos

Propriedades	Cromita	Espinélio fundido	Magnésia fundida	Sínter M10	Sínter M30
<b>Fornecedor</b>	Filipinas	Refratec	Refratec	Magnesita	Magnesita
<b>Análise química, %</b>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,56	65,50	0,14	0,37	0,08
SiO <sub>2</sub>	4,09	0,38	0,32	1,51	0,26
MgO	18,72	32,79	98,00	94,94	98,21
CaO	0,28	0,28	0,99	0,49	0,87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,34	0,20		0,00	
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,01		0,00	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,75	0,49	0,39	1,76	0,43
MnO	0,12	0,15	0,08	0,93	0,11
Perda ao fogo %	0,73	0,00	0,00	0,33	0,36
<b>Granulometria (%)</b>					
>2,36mm	4,1	16,4	4,4	5,2	12,7
2,36 / 1,70mm	33,9	31,6	22,2	19,8	83,3
1,70 / 1,00mm	33,6	37,1	40,6	37,3	4,0
1,00mm / 600µm	21,5	13,5	28,9	26,0	
601 / 212µm	4,9	0,8	3,4	10,5	
213 / 75µm	0,9	0,4	0,4	0,7	
- 75µm				0,4	
<b>DA 2 a 4mm (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,88	3,48	3,53	3,06	3,32
<b>PA (%)</b>	0,5	2,0	1,3	11,9	1,7

Tabela V.6 – Características dos resíduos usados em sistemas à base de fosfatos

Propriedades	Aluminosos >80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminosos 60 a 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Concreto aluminoso com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verde	Cromo-magnésiano de Liga Direta	Cromo-magnésiano convencional	Resinado de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C	Resinado à base de MgO	Sílico-aluminosos
<b>Análise química, %</b>								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,31	68,01	89,11	6,71	4,39	83,25	4,70	47,42
SiO <sub>2</sub>	8,13	27,81	3,96	1,30	2,72	10,30	1,27	46,91
MgO	0,29	0,23	1,70	71,35	80,82	4,96	92,47	0,16
CaO	0,11	0,11	1,01	0,58	0,88	0,09	0,86	0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,05	3,25	13,24	6,61	0,08	0,08	0,09
TiO <sub>2</sub>	1,41	2,07	0,21	0,09	0,09	0,40	0,02	2,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	1,31	0,29	6,34	3,80	0,47	0,50	1,74
MnO	0,01	0,01	0,03	0,38	0,69	0,01	0,10	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,07	0,06		0,00	0,00	0,00	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,11	0,29		0,00	0,20	0,00	0,04
K <sub>2</sub> O	0,08	0,14	0,03		0,00	0,05	0,00	0,20
<b>Granulometria (%)</b>								
+ 4,75mm	0,6	0	23,7	1,1	2,4	0,0	4,7	0
4,75 / 2,36mm	12,4	10,1	21,0	33,7	18,0	0,0	46,5	8,2
2,36 / 1,70mm	8,4	13,2	7,7	13,0	11,6	0,0	18,1	8,8
1,70 / 1,00mm	14,1	22,4	6,9	14,1	16,5	0,0	14,3	14,2
1,00mm / 600µm	17,2	15,8	6,7	14,8	11,8	0,1	8,1	15,4
601 / 212µm	31,7	22,5	14,3	14,4	21,7	62,2	5,9	27,8
213 / 75µm	10,2	11,4	8,7	3,8	10,9	24,2	1,4	15,3
- 75µm	5,4	4,6	11,0	5,1	7,2	13,5	1,0	10,4
<b>DA 2 a 4mm (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,23	2,91		3,22	3,05		2,99	2,84
<b>PA (%)</b>	8,8	7,9		6,6	14,3		4,8	6,9

## 5.2. Encapsulamento de resíduos no sistema à base de cimentos hidráulicos

O sistema mais comum e de menor custo que pode ser empregado no encapsulamento cerâmico de resíduos não perigosos é o baseado em cimento portland puro. Este sistema não foi objeto deste trabalho, por já ter sido extensivamente estudado e por gerar um produto de baixo valor agregado. O sistema à base de cimento hidráulico testado foi o de uma mistura de cimento aluminoso, cimento portland e gesso, normalmente usado na obtenção de massas de alto desempenho mecânico (Garcés *et al.*, 2000; Bier *et al.*, 2000). Neste sistema, é desejável uma elevada resistência mecânica desde o início da reação, associada a um tempo de pega adequado para o tipo de aplicação do material.

A areia de sílica foi usada como agregado padrão, simulando o comportamento de um resíduo. Foi usada uma proporção fixa de 20% para o ligante hidráulico. Variou-se a quantidade de cimento aluminoso, cimento portland e gesso. A Tabela V.7 mostra os resultados obtidos (Composições C01 a C03).

Os resultados mostram que o sistema mais rico em cimento portland (C01) apresenta tempo de pega curto (24min) e resistência mecânica relativamente baixa, com valores abaixo de 10MPa após 14 dias de reação. O sistema à base de cimento aluminoso (C02) com adição de pequena proporção de cimento portland (1%) apresenta tempo de pega mais longo (120 minutos), resistência final alta (maior do que 20MPa) e resistência mecânica alta desde o primeiro dia de reação (12,2MPa). O sistema mais interessante foi o à base de cimento aluminoso e gesso (C03), que apresentou tempo de pega curto (34min) e a maior resistência mecânica desde o primeiro dia de reação.

O tempo de pega e a evolução da temperatura de reação podem ser controladas com adições de cimento portland e gesso (Figura 5.1 e 5.2). Estes resultados confirmam estudos anteriores que mostram que sistemas ricos em cimento aluminoso tendem a gerar materiais com maiores resistências mecânicas do que sistemas ricos em cimento portland (Figura 5.3).

Tabela V.7 – Composições baseadas em cimentos hidráulicos

COMPOSIÇÕES		C01	C02	C03
<b>Componentes, %</b>				
	Areia M-60	30,5	30,5	30,5
	Areia M-30	20	20	20
	Areia M-50	13	13	13
	Areia M-100	6,5	6,5	6,5
	Areia impalpável	10	10	10
	Cimento aluminoso	5	19	15
	Cimento portland	15	1	
	Gesso			5
	Água	17	17	17
Tempo de pega min	Inicial	15	40	25
	Final	24	120	34
RCTA MPa	1dia	1,8	12,2	16,7
	7dias	8,2	19,2	20,5
	14dias	8,5	21,8	24,5
Temperatura °C	10min	25,8	26,5	26,6
	30min	26,6	27,7	30,6
	60min	27,5	28,1	30,8
	120min		30,8	34,1
	180min		32,4	

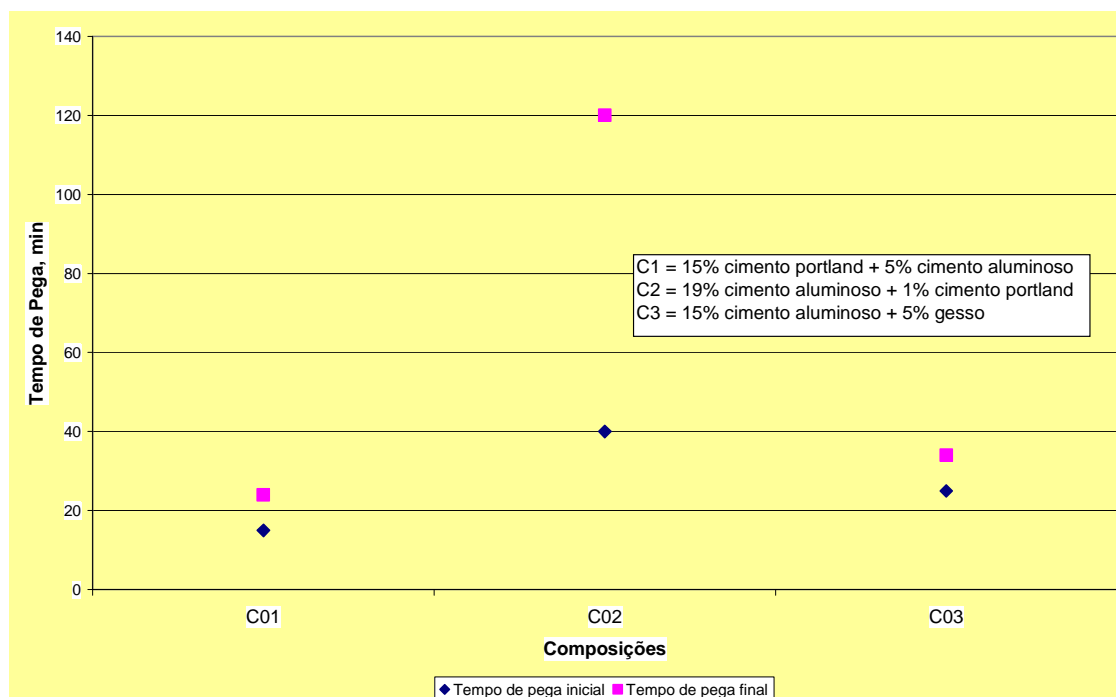
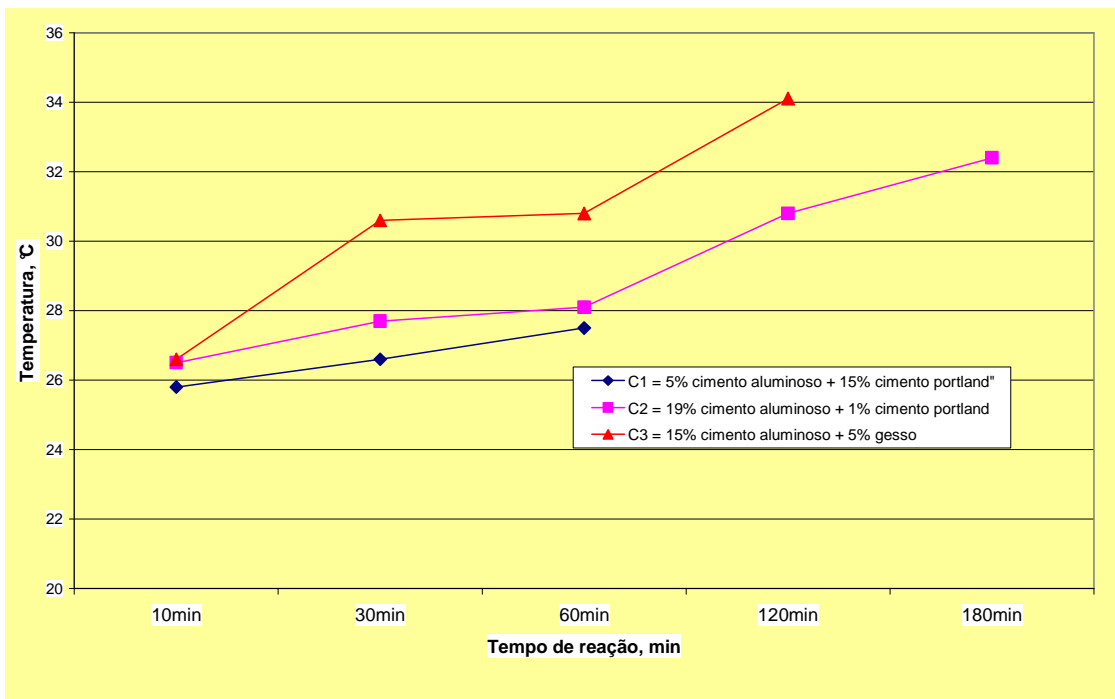
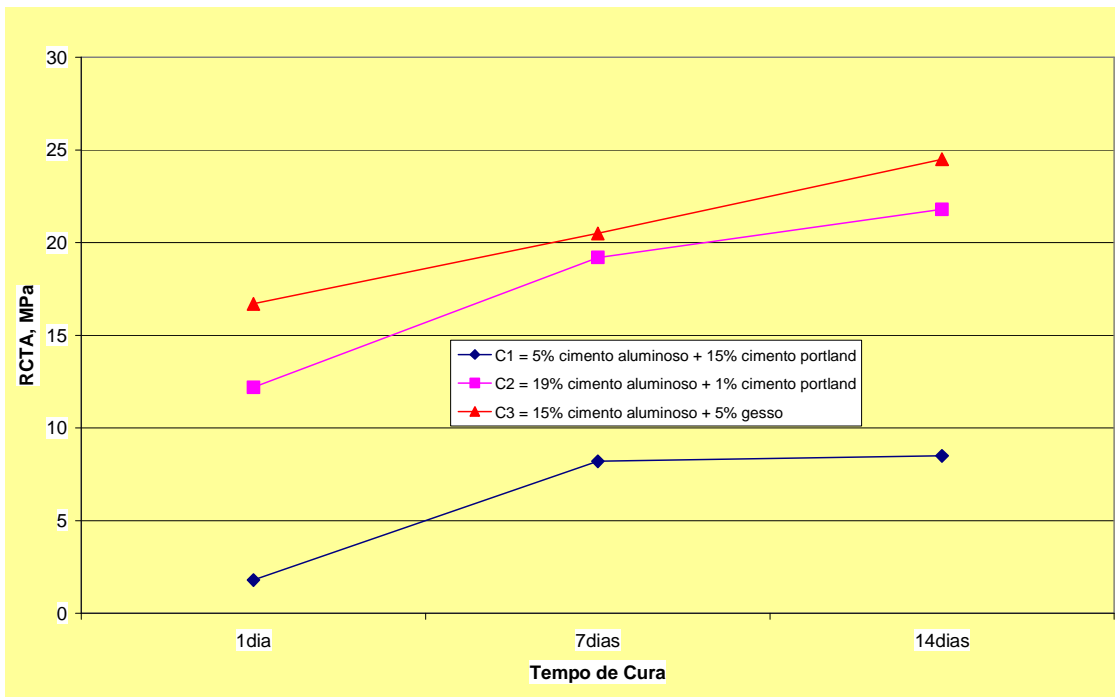


Figura 5.1 – Evolução do tempo de pega para o sistema a base de cimentos hidráulicos.



*Figura 5.2 – Evolução da temperatura com o tempo para o sistema à base de cimentos hidráulicos.*



*Figura 5.3 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para o sistema à base de cimentos hidráulicos.*

Como forma de se verificar a influência do tipo de agregado sobre as características mecânicas do produto final em um sistema à base de cimento aluminoso usou-se a composição C03 onde se substituiu a areia de sílica pelas matérias-primas em estudo (Tabelas V.8 e V.9).

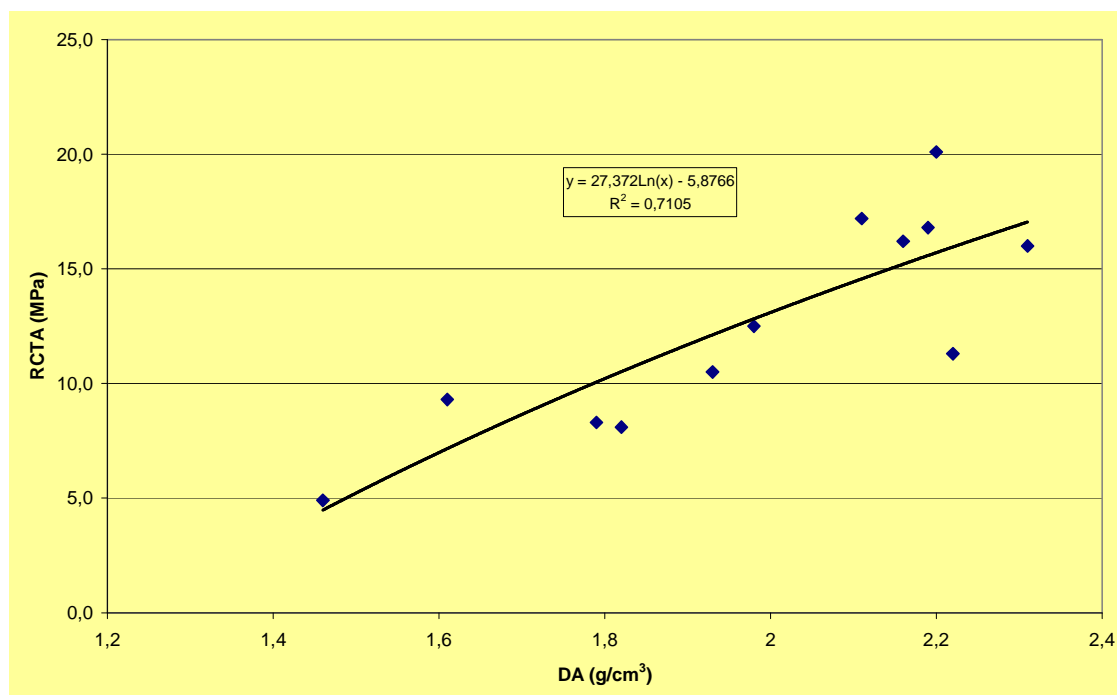
**Tabela V.8 – Agregados não básicos em sistemas à base de cimentos hidráulicos**

COMPOSIÇÕES		C04	C05	C06	C07	C08	C09	C10
<b>Componentes, %</b>								
Agalmatolito sinterizado		80						
Alumina calcinada A2G			80					
Alumina fundida branca				80				
Alumina fundida escura					80			
Areia M-60						80		
Bauxito sinterizado Jari							80	
Carbeto de silício								80
Cimento aluminoso		15	15	15	15	15	15	15
Gesso		5	5	5	5	5	5	5
Água		17	17	17	17	17	17	17
Tempo de pega min	Inicial	24	30	21	27	24	23	21
	Final	43	53	42	46	46	41	45
RCTA MPa	1dia							
	3dias	6,1	6,8	8,1	14,0	8,3	18,5	6,8
	7dias	4,9	8,1	11,3	16,0	9,3	17,2	8,3
DA g/cm <sup>3</sup>	1dia							
	3dias	1,59	1,92	2,26	2,36	1,67	2,18	1,87
	7dias	1,46	1,82	2,22	2,31	1,61	2,11	1,79

**Tabela V.9 – Agregados básicos em sistemas à base de cimentos hidráulicos**

COMPOSIÇÕES		C11	C12	C13	C14	C15
<b>Componentes, %</b>						
Cromita Filipinas		80				
Espinélio fundido			80			
Magnésia fundida				80		
Sínter M10					80	
Sínter M30						80
Cimento aluminoso		15	15	15	15	15
Gesso		5	5	5	5	5
Água		17	17	17	17	17
Tempo de pega min	Inicial	25	22	20	18	23
	Final	47	45	38	37	42
RCTA MPa	1dia	12,6	14,0	15,2	8,4	7,5
	3dias					
	7dias	16,8	20,1	16,2	12,5	10,5
DA g/cm <sup>3</sup>	1dia	2,33	2,27	2,21	2,03	2,00
	3dias					
	7dias	2,19	2,20	2,16	1,98	1,93

Verificou-se que o fator que mais influenciou a resistência mecânica destas composições (C04 a C15) foi a densidade aparente do produto final, refletindo o empacotamento granulométrico do sistema e a D.A. do próprio agregado usado (Figura 5.4). Conclui-se que estes agregados não participam da ligação hidráulica neste sistema, atuando apenas como carga inerte.



**Figura 5.4 – Influência da densidade aparente sobre a RCTA (C04 a C15 após 7 dias de cura).**

De forma a estudar a influência da proporção de cimento aluminoso e portland sobre as características do produto final, fixou-se a quantidade total de cimento em 20% (Tabela V.10). Variou-se o percentual de cimento aluminoso entre 20 a 0% e a de cimento portland entre 0 a 20% (composições C16 a C20).

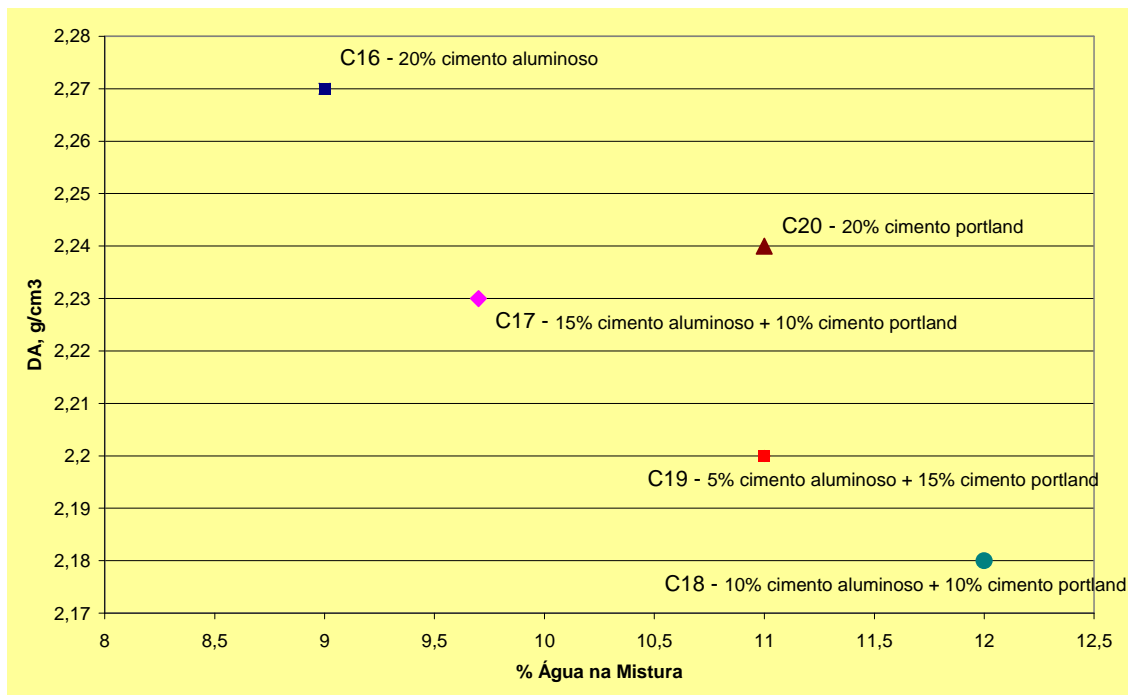
Os resultados mostram que a quantidade de água requerida para se alcançar uma boa consistência de mistura varia com a proporção de cimento. Este fator acaba influenciando a DA do produto final: quanto menor o teor de água adicionado, maior a DA do produto final (Figura 5.5). A influência da proporção acima sobre o tempo de pega (Figura 5.6) seguiu curva já estudada na literatura (Figura 3.11; Garcés *et al.*,



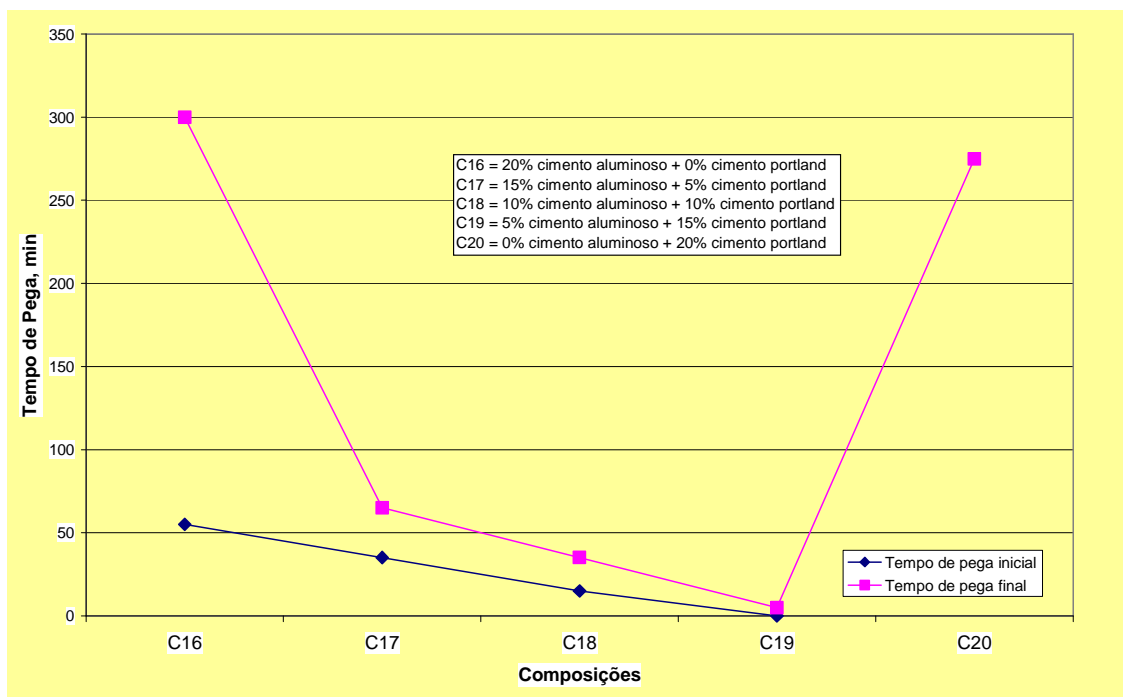
2000; Bier *et al.*, 2000). A evolução da temperatura de reação com o tempo corrobora o fato de que misturas dos dois cimentos tendem a acelerar a reação (Figura 5.7).

**Tabela V.10– Influência da proporção de cimento aluminoso**

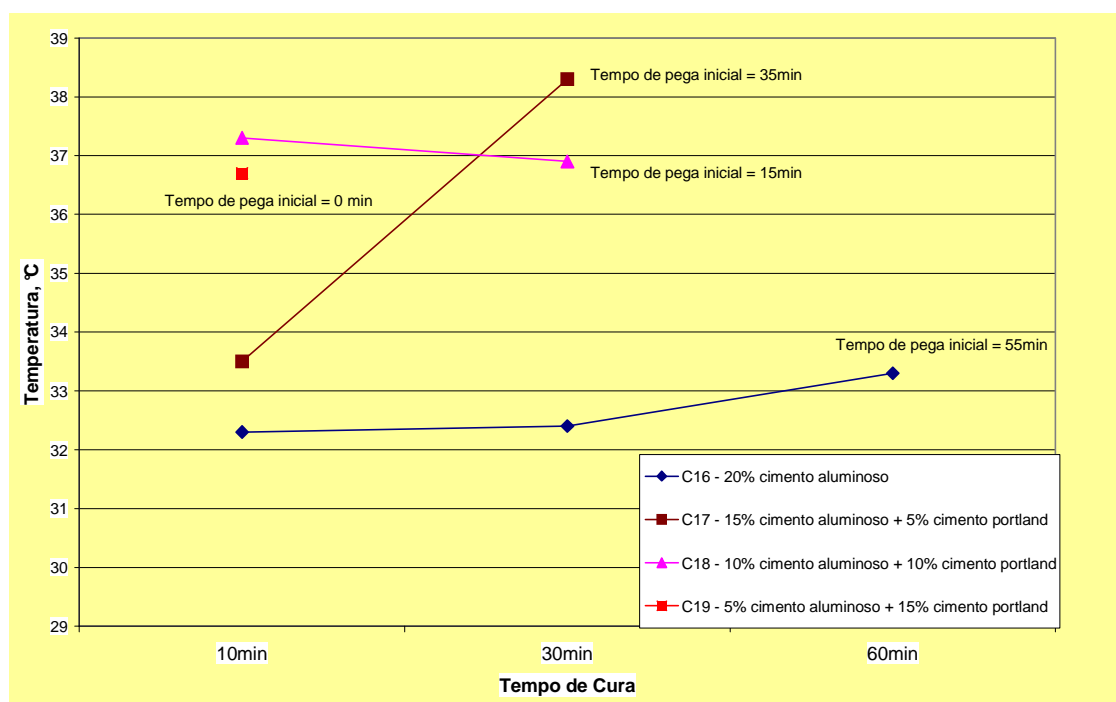
<b>COMPOSIÇÕES</b>		<b>C16</b>	<b>C17</b>	<b>C18</b>	<b>C19</b>	<b>C20</b>
<b>Componentes, %</b>						
	Areia M-60	30	30	30	30	30
	Areia M-30	20	20	20	20	20
	Areia M-50	13	13	13	13	13
	Areia M-100	7	7	7	7	7
	Areia impalpável	10	10	10	10	10
	Cimento aluminoso	20	15	10	5	0
	Cimento portland	0	5	10	15	20
	Água	9	9,7	12	11	11
<b>Análise química, %</b>						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,65	7,65	5,75	3,39	1,51
	SiO <sub>2</sub>	82,57	83,54	84,06	86,31	86,26
	MgO	0,22	0,40	0,61	0,69	0,90
	CaO	6,44	7,36	8,56	8,73	10,41
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00
	TiO <sub>2</sub>	0,39	0,32	0,25	0,16	0,10
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,56	0,55	0,50	0,55
	MnO	0,01	0,03	0,05	0,05	0,07
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	K <sub>2</sub> O	0,05	0,07	0,10	0,11	0,14
	Perda ao fogo	3,67	3,59	4,76	3,27	2,71
<b>Granulometria (%)</b>						
	4,75 / 2,36mm	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
	2,36 / 1,70mm	4,1	2,8	3,7	2,3	3,7
	1,70 / 1,00mm	20,3	16,9	20,0	16,8	20,0
	1,00mm / 600µm	19,1	23,5	20,5	23,2	19,2
	601 / 212µm	20,1	20,1	19,0	20,2	19,5
	213 / 75µm	6,9	7,0	7,0	7,2	7,5
	- 75µm	29,3	29,5	29,6	30,2	30,0
Tempo de Pega min	Inicial	55	35	15	0	
	Final	300	65	35	5	275
RCTA MPa	1dia	54,3	27,5	9,8	2,3	10,1
	7dias	60,0	35,1	20,1	14,3	30,1
	14dias	62,3	36,9	20,8	19,3	37,2
	28dias	60,3	37,3	23,6	20,1	38,5
Temperatura °C	10min	32,3	33,5	37,3	36,7	
	30min	32,4	38,3	36,9		
	60min	33,3				
DA g/cm <sup>3</sup>	1dia	2,27	2,23	2,18	2,20	2,24
	7dias	2,29	2,22	2,18	2,19	2,24
	14dias	2,26	2,21	2,13	2,17	2,24
	28dias	2,28	2,22	2,17	2,19	2,23
PA %	1dia	9,6	5,4	8,4	6,0	6,1
	7dias	8,1	7,6	8,8	5,9	5,1
	14dias	9,4	7,6	12,2	7,0	5,8
	28dias	9,8	9,5	10,1	6,6	6,8



*Figura 5.5 – Influência do teor de água sobre a densidade aparente.*



*Figura 5.6 – Sistema cimento hidráulico – influência da proporção de cimento aluminoso sobre o tempo de pega.*



**Figura 5.7 – Sistema cimento hidráulico – evolução da temperatura de reação.**

A proporção de cimento aluminoso tem uma grande influência sobre o comportamento da mistura quanto à evolução e o valor final da resistência mecânica em função do tempo. Mistura com somente cimento aluminoso tende a dar maior resistência inicial e maior valor final de RCTA. Mistura com somente cimento portland tende a dar baixa RCTA nos primeiros dias de cura, crescendo a valores razoáveis após 14 dias (Figura 5.8).

A porosidade aparente (PA) das misturas após cura (Figura 5.9) não mostra relação com a quantidade de água adicionada (Figura 5.5). Composições mais ricas em cimento portland tendem a dar menores PA após 7 dias de cura, embora tenham consumido maior teor de água durante a mistura.

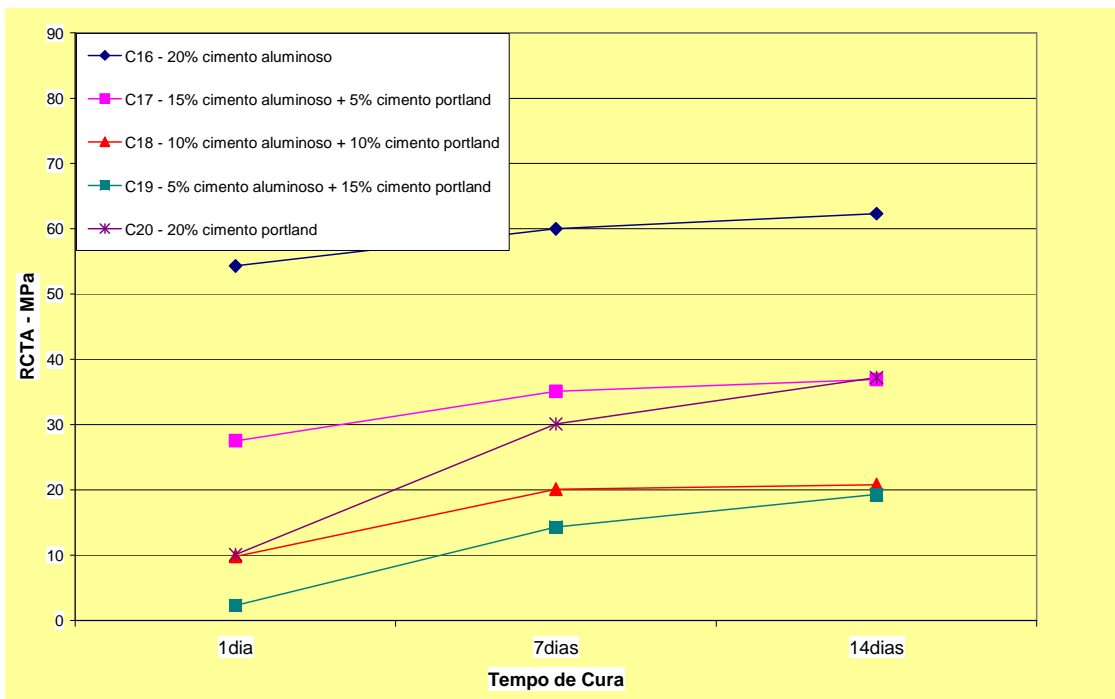


Figura 5.8 – Sistema cimento hidráulico – evolução da RCTA com o tempo de cura.

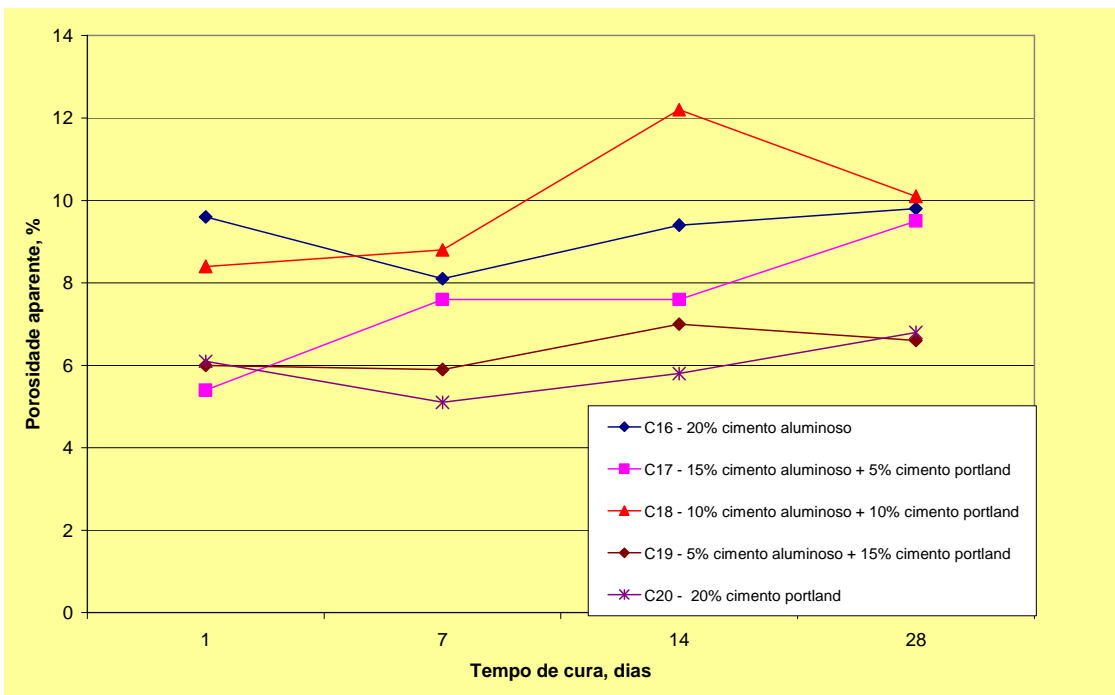


Figura 5.9 – Sistema cimento hidráulico – evolução da PA com o tempo de cura.

### **5.3. Encapsulamento de resíduos em sistemas à base de ligantes fosfáticos convencionais**

A linha de investigação para o encapsulamento de resíduos perigosos está direcionada na busca de ligantes fosfáticos que possam, em processos de tratamento em temperatura ambiente, promover no produto a ser obtido, além de boas características físicas e mecânicas, uma baixa solubilidade no teste de lixiviação (Wagh & Dileep, 1997). A primeira parte deste trabalho experimental buscou explorar o potencial de alguns ligantes fosfáticos (Tabela V.11).

A mistura usada no encapsulamento cerâmico envolveu além do ligante fosfático (Tabela V.2), a areia de sílica, usada para simular um resíduo sólido (agregado padrão), e um óxido de magnésio (Tabela V.3), usado para reagir exotermicamente com o fosfato e promover a ligação do sistema. A reação exotérmica foi acompanhada através do monitoramento da temperatura em função do tempo. Após a execução de cada mistura, foram moldados corpos de prova (160mm x 40mm x 40mm), que foram curados ao ar. O tempo de pega (endurecimento) da mistura também foi observado. Foi também determinada a variação da resistência mecânica com o tempo de cura (média de 4 corpos de prova). A quantidade de água usada foi suficiente para dar uma boa consistência à mistura na conformação dos corpos de prova. Os seguintes resultados foram alcançados:

- Fosfato de monomagnésio: não se comportou bem como ligante a ser usado em temperatura ambiente; níveis altos de água (20,5%) para se alcançar uma boa consistência de aplicação; um tempo de pega de 7min, o que é muito rápido para se manusear a mistura; evolução rápida da temperatura de reação alcançando um máximo de 44,0°C (Figura 5.10) e finalmente uma baixa resistência mecânica (RCTA) após pega. A RCTA evoluiu de 3,5MPa após 24h de cura, para 6,3MPa após 1 semana de cura. As características mecânicas após secagem a 110°C foram melhores: a RCTA alcançou valores de 10,9MPa e o sistema apresentou uma DA de 1,57g/cm<sup>3</sup> e PA de 27,3% (Figura 5.14).

- Fosfato de monoalumínio (Aluphos): também não apresentou um bom comportamento como ligante neste sistema a ser usado em temperatura ambiente; níveis altos de água (19,0%) para se alcançar uma boa consistência de aplicação; um tempo de pega de 10 min, o que é muito rápido para se manusear a mistura; evolução rápida da temperatura de reação para um máximo de 44,5°C (Figura 5.11) e o ponto mais negativo foi a sua baixa resistência mecânica após pega. A resistência mecânica foi de 1,4MPa após 24h de cura, sem nenhuma evolução positiva após 1 semana de cura (1,15MPa). As características após secagem a 110°C também não foram boas; o sistema não apresentou uma boa compactação, com DA de 1,51 g/cm<sup>3</sup> e PA de 40,1% (Figura 5.15).
- Fosfato de monocálcio: também não se comportou bem como ligante em sistema a temperatura ambiente; níveis altos de água (20,5%) para se alcançar uma razoável consistência de aplicação; um tempo de pega de 10 min, o que é muito rápido para se manusear a mistura; temperatura máxima de reação de 48,2°C (Figura 5.12) e principalmente uma baixa resistência mecânica após pega. A resistência mecânica foi de 1,15MPa após 24h de cura, sem nenhuma evolução positiva após 1 semana de cura (1,40MPa). As características após secagem a 110°C também não foram boas; o sistema não apresentou uma boa compactação, com DA de 1,46g/cm<sup>3</sup> e PA de 41,8% (Figura 5.16).
- Ácido fosfórico (solução 70%): também não se comportou bem como ligante para estes sistemas em temperatura ambiente; níveis altos de água (17,5%) para se alcançar uma boa consistência de aplicação; um tempo de pega de 5 min, o que é muito curto para se manusear a mistura, elevada temperatura de reação, alcançando um máximo de 63,5°C (Figura 5.13) e uma razoável RCTA após pega. A RCTA foi de 2,7MPa após 24h, evoluindo para 5,65MPa após 1 semana de cura. As características após secagem a 110°C também foram apenas razoáveis; a RCTA alcançou valores de 6,50MPa e o sistema apresentou uma DA de 1,66g/cm<sup>3</sup> e PA de 31,1% (Figura 5.17).

Tabela V.11 – Uso de fosfatos convencionais

COMPOSIÇÕES		F01	F02	F03	F04
<b>Componentes, %</b>					
Areia M-60		40	40	40	40
Areia M-50		20	20	20	20
Areia M-100		25	25	25	25
Fosfato de monomagnésio		10			
Fosfato de monoalumínio			10		
Fosfato de monocálcio				10	
Ácido fosfórico					10
Sínter M20 < 75µm		5	5	5	5
Água		20,5	19,0	20,5	17,5
Tempo de pega min	Inicial				
	Final	7	10	10	5
Temperatura °C	0min	24,5	24,5	24,5	24,5
	5min	40,2	41,0	42,1	55,8
	10min	44,0	44,5	48,2	63,5
	15min	42,5	43,4	48,1	63,5
	20min	41,4	43,3	47,2	61,6
	60min	35,6	42,1	39,7	46,3
RCTA MPa	1h	1,10	0,60	0,80	0,65
	2h	1,20	1,10	1,00	0,80
	8h	1,40	1,25	1,05	0,85
	24h	3,50	1,40	1,15	2,70
	168h	6,30	1,20	1,40	5,65

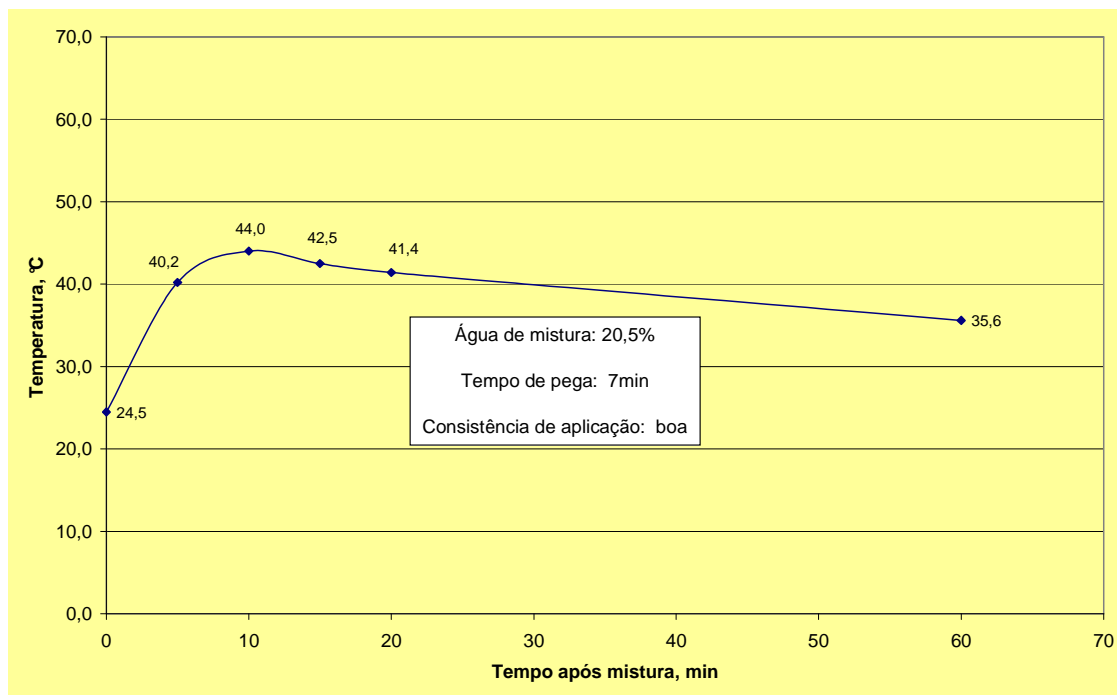
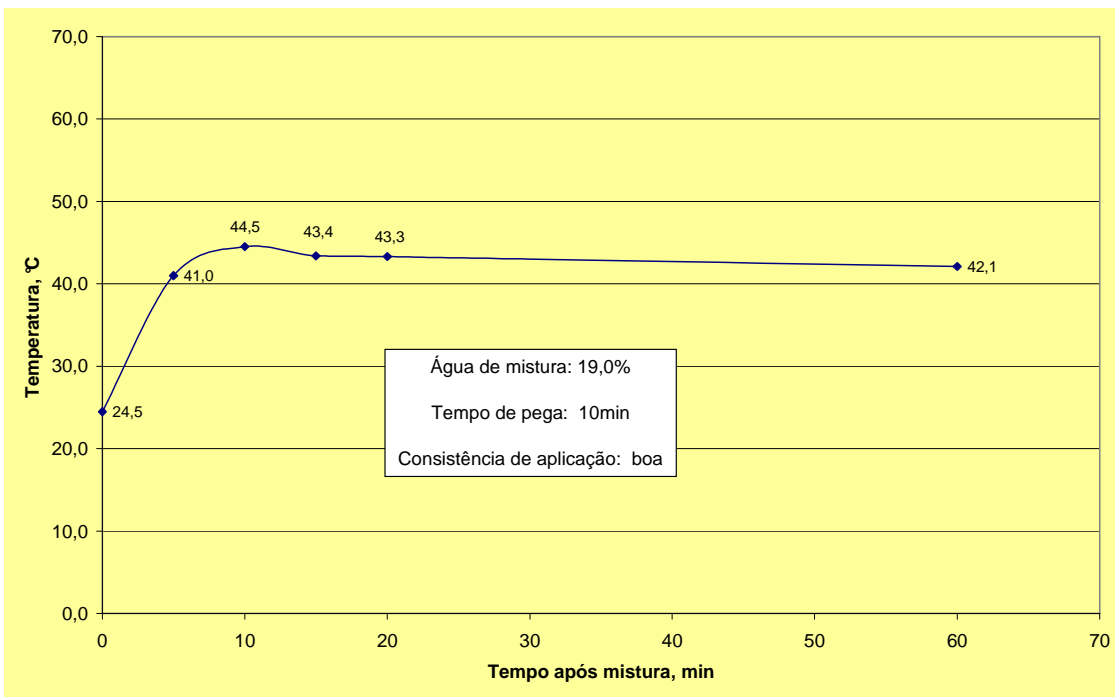
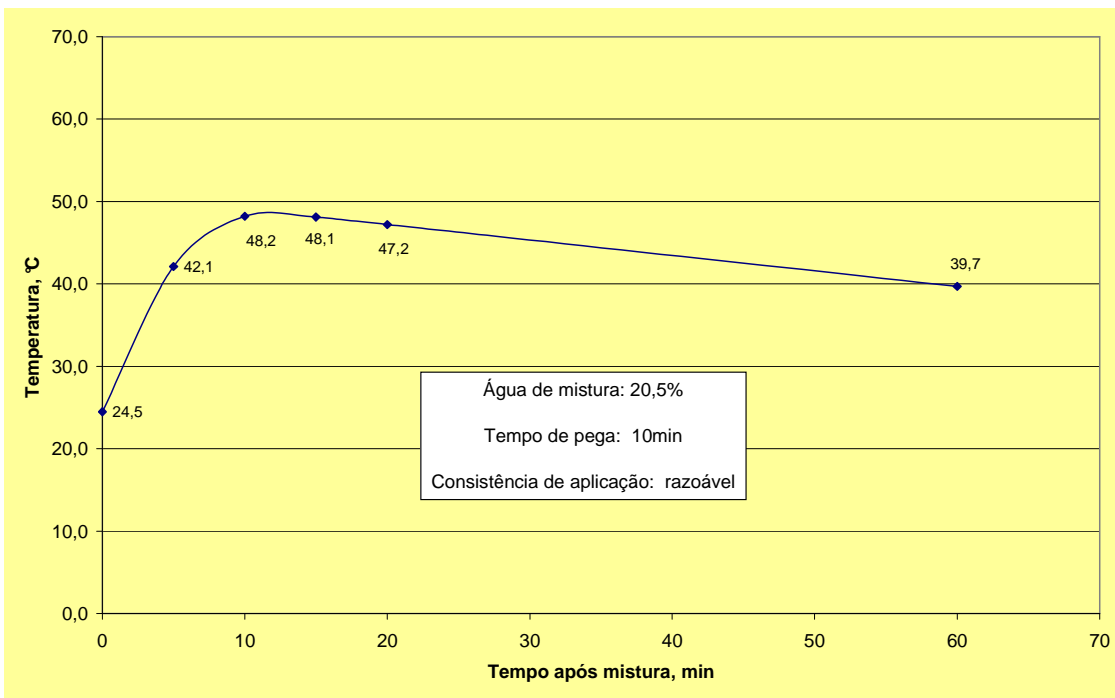


Figura 5.10 – Comportamento do fosfato de monomagnésio como ligante.

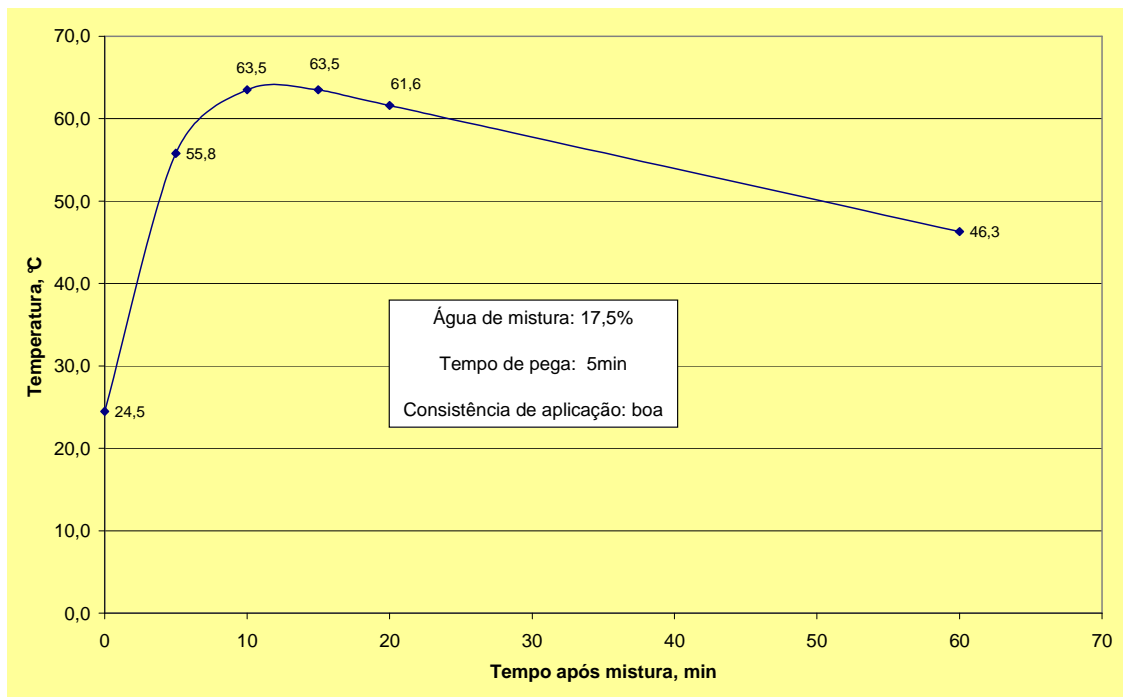


**Figura 5.11 – Comportamento do fosfato de monoalumínio como ligante.**

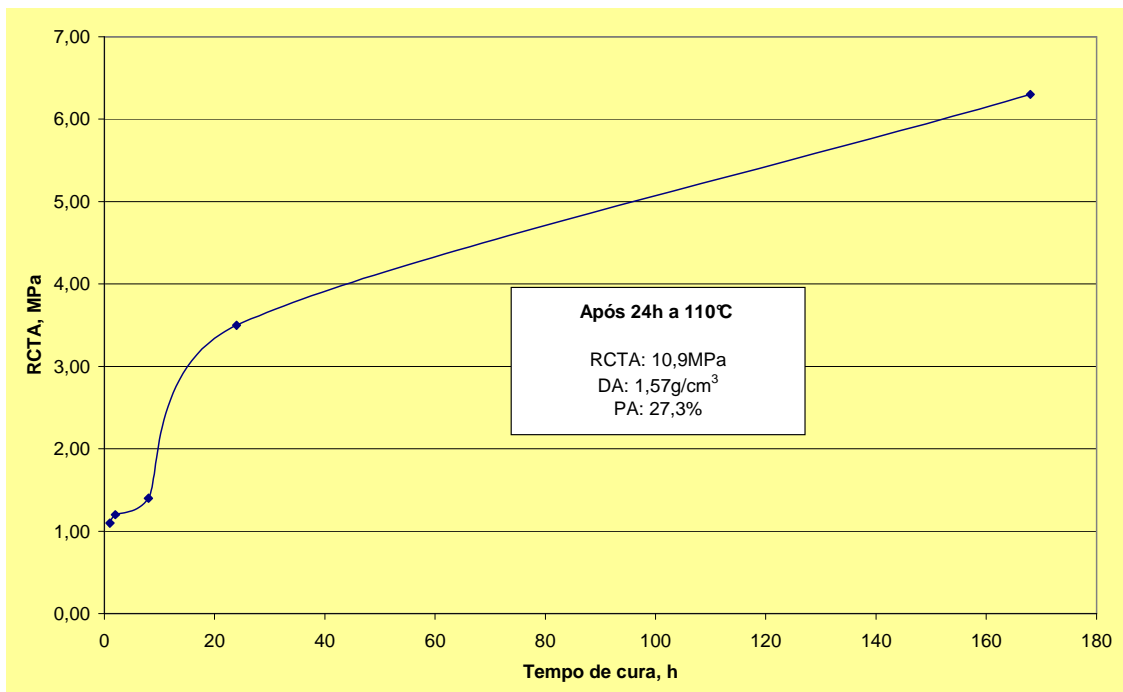


**Figura 5.12 – Comportamento do fosfato de monocálcio como ligante.**

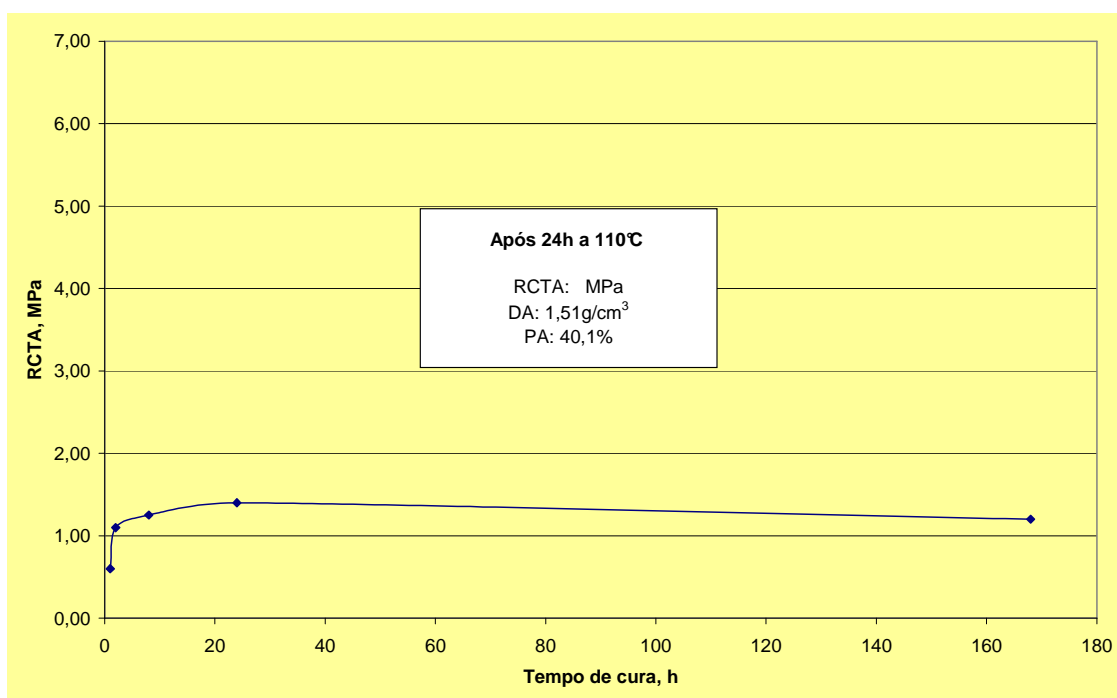




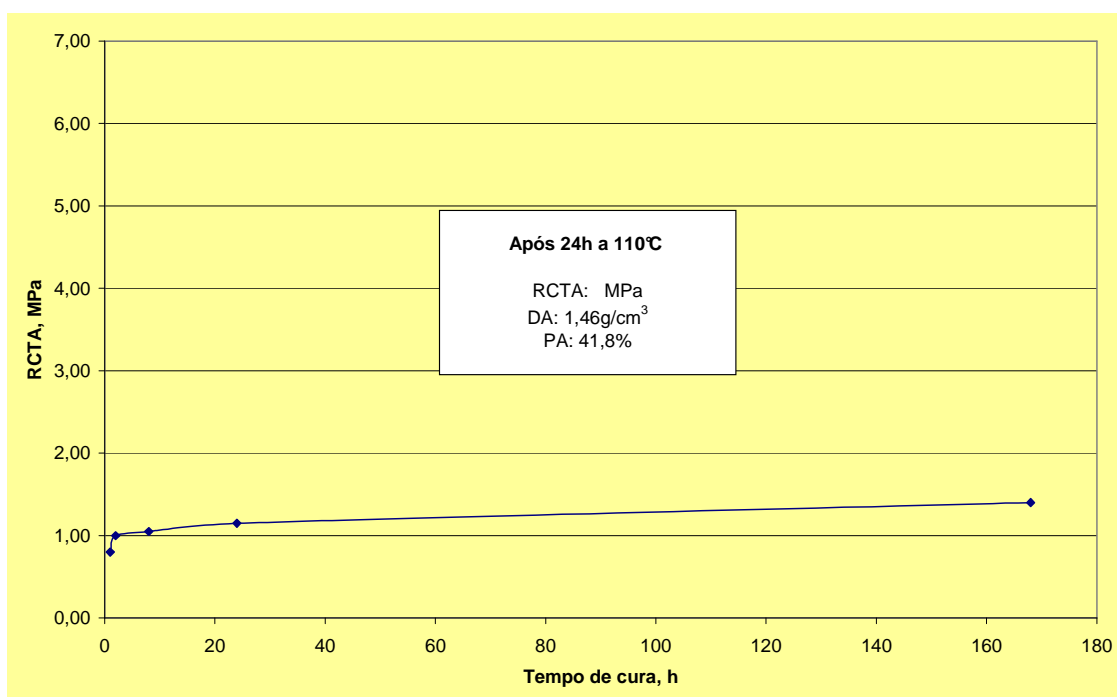
*Figura 5.13 – Comportamento do ácido fosfórico como ligante.*



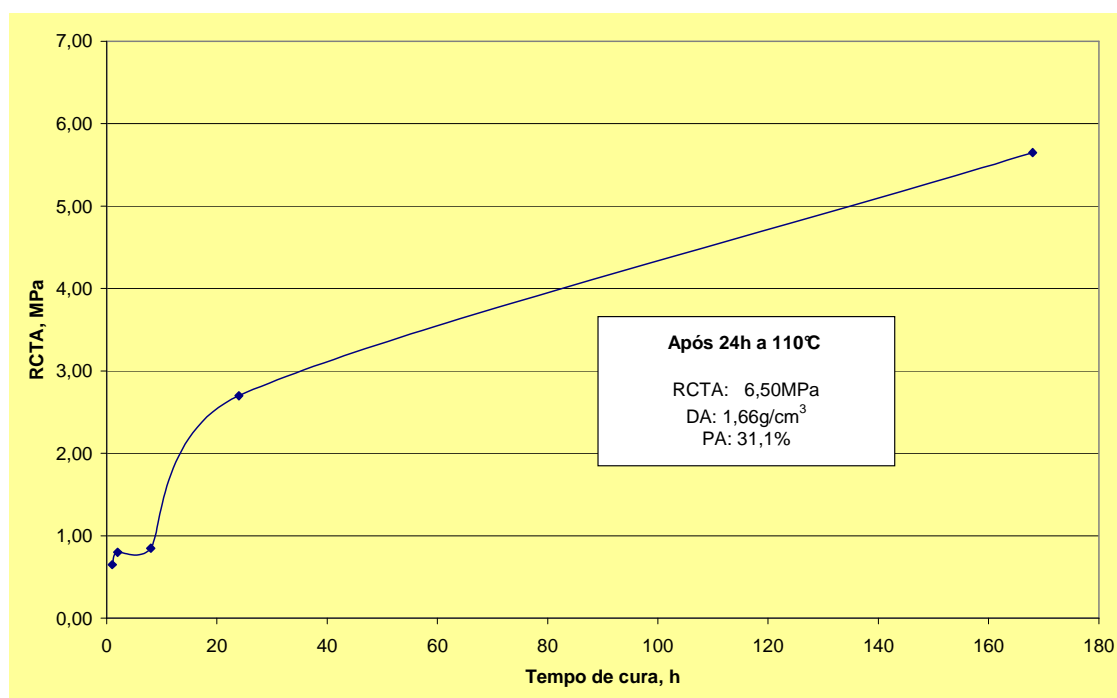
*Figura 5.14 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monomagnésio.*



*Figura 5.15 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monoalumínio.*



*Figura 5.16 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para o fosfato de monocálcio.*



*Figura 5.17 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para o ácido fosfórico.*

Concluiu-se que para trabalhar com encapsulamento cerâmico com estes fosfatos convencionais, onde é importante que se processe as misturas nos locais de geração dos resíduos, em temperatura ambiente e sem nenhum tratamento térmico adicional, estes ligantes não se mostraram adequados.

#### **5.4. Encapsulamento cerâmico em sistema à base de fosfato de potássio**

Sistemas a base de fosfatos especiais (fosfato de amônia e magnésia) têm sido estudados e são bastante conhecidos (Neiman & Sarma, 1980). Entretanto, apresentam o inconveniente de envolver o manuseio da amônia, que causa risco a saúde para quem está inalando o vapor. Conforme foi anteriormente abordado (item 3.6.4), cerâmicas à base de fosfato de potássio e magnésio como ligante foram recentemente estudadas com o objetivo de encapsular resíduos radioativos e são objetos de patentes (Wagh & Singh, 1997).

#### 5.4.1. Estudo do sistema à base de fosfato de potássio e areia de sílica como agregado padrão

Decidiu-se pelo estudo do ligante de fosfato de potássio e magnésio no encapsulamento de resíduos refratários, devido ao grande potencial que ele apresenta no tratamento destes materiais. Antes de se usar estes resíduos, entretanto, foi testada a areia de sílica como agregado padrão, de forma a se adequar melhor o sistema ligante. Para se conhecer o grau de reatividade de diferentes fontes de MgO, iniciou-se o estudo com magnésia cáustica (Tabela V.12) e sínter de MgO (Tabela V.13).

*Tabela V.12 – Uso de magnésia cáustica em sistemas à base de fosfato de potássio*

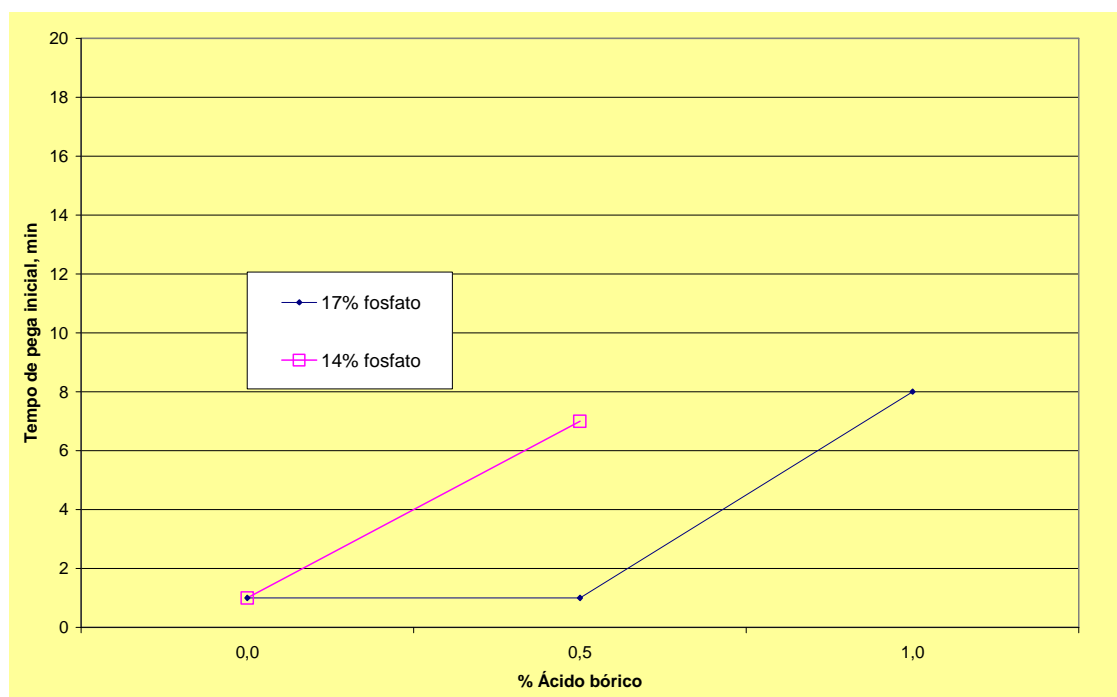
COMPOSIÇÕES		F05	F06	F07	F08	F09
<b>Componentes, %</b>						
Areia M-60		40	28,3	20	23	23
Areia M-30		20	19,6	18	18	18
Areia M-50		13,36	13,1	22	23	23
Areia M-100		4,64	6,5	7	7	7
Areia impalpável			10	10	10	10
Q-Mag 65-E		5	5	5	5	5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17	14	14
Ácido bórico			0,5	1		0,5
Água		8,3	9	9,5	9	9
Tempo de pega min	Inicial	1	1	8	1	7
	Final	4	4	34	5	18
Temperatura °C	5min	duro	duro	33	duro	36
	10min			35		39,8
	15min			37		39,5
	20min			38		
	25min			37,6		
	30min			37,3		
RCTA MPa	3h	1				
	1dia			3,4		
	3dias	7,3		10,5		17,6
	7dias	7,8		12,8		24,1

##### 5.4.1.1. Influência da fonte de MgO no sistema à base de fosfato de potássio

O sistema com o uso de magnésia cáustica como fonte de MgO se mostrou extremamente reativo, com tempos de pega muito curtos (Figura 5.18). Mesmo a adição de grandes quantidades de ácido bórico como retardador de pega não conseguiu

provocar tempos de pega acima de 10min, o que seria suficiente para se ter um tempo adequado de manuseio das peças. Após estudos iniciais, decidiu-se padronizar o teor de fosfato de potássio em 17%. Dentro do sistema envolvendo o sínter como fonte de MgO (sem adição de retardador de pega), tempos razoáveis de pega foram conseguidos, mais adequados ao manuseio das peças (Tabela V.13).

Verifica-se que à medida que se aumenta o teor de sínter de MgO de 3 até 15%, o tempo de pega final é reduzido de 365min para 5min, mostrando a grande influência do teor da fonte de MgO sobre o tempo de pega (Figura 5.19). A evolução da temperatura da mistura acompanha este comportamento, com maiores teores de MgO liberando mais calor (Figura 5.20).



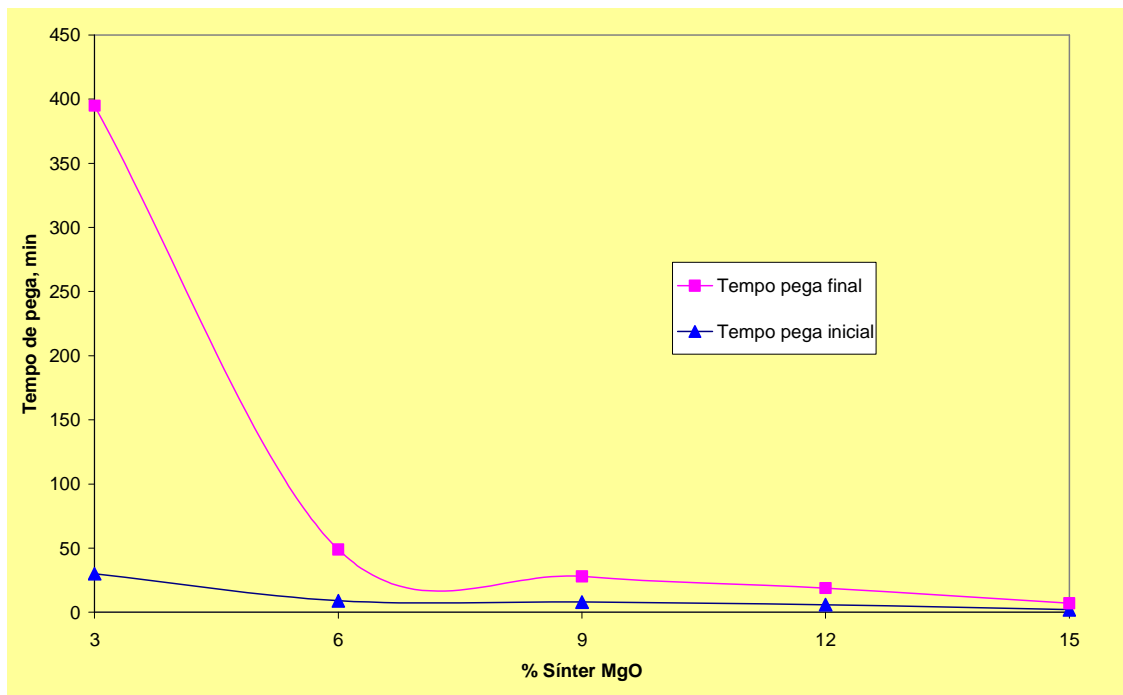
**Figura 5.18 – Uso de magnésia cáustica como fonte de MgO.**

Resultados muito interessantes foram conseguidos para a evolução da RCTA em função do tempo de cura (Figura 5.21). Adições de sínter superiores a 9% provocam valores de RCTA superiores a 25MPa após 7 dias de cura. Quanto maior o teor de sínter, maior a RCTA após 3h de cura, com valores superiores a 20MPa para teores superiores a 12%.

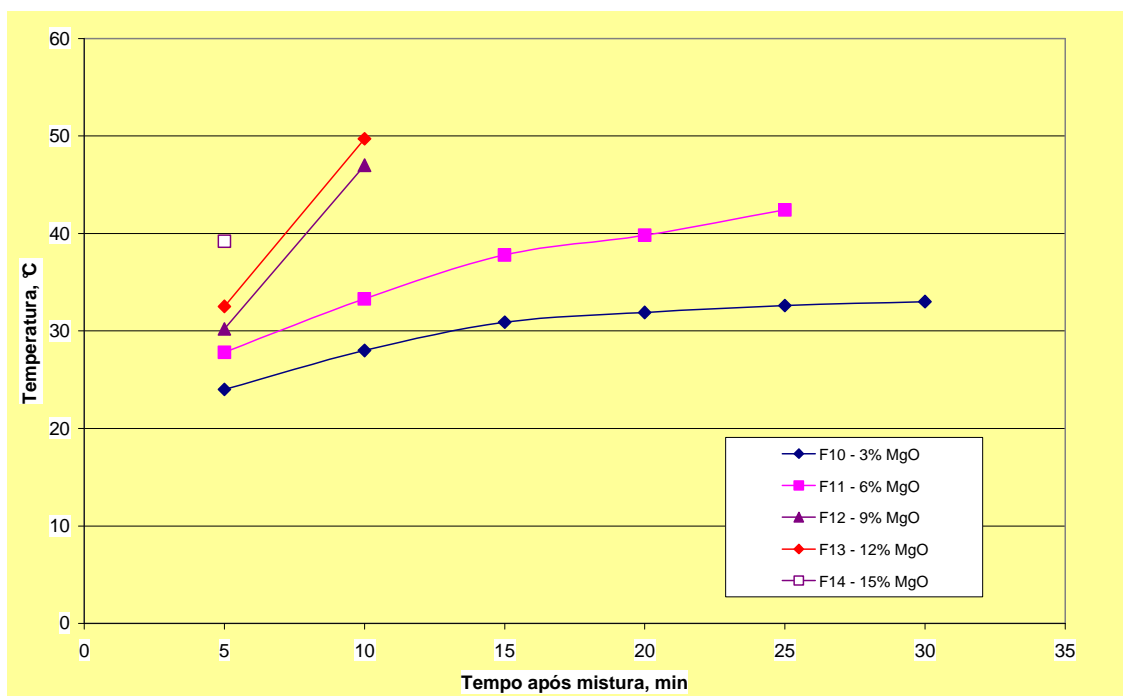
Tabela V.13 – Influência do teor de sínter de MgO em sistemas a base de fosfato de potássio

COMPOSIÇÕES		F10	F11	F12	F13	F14
<b>Componentes, %</b>						
Areia M-60		30,5	27,5	24,5	21,5	18,5
Areia M-30		20	20	20	20	20
Areia M-50		13	13	13	13	13
Areia M-100		6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Areia impalpável		10	10	10	10	10
Sínter M20 < 75µm		3	6	9	12	15
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17	17	17
Água		10	10	10	10	10
<b>Granulometria (%)</b>						
4,75 / 2,36mm		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,36 / 1,70mm		2,1	2,4	2,2	2,1	1,6
1,70 / 1,00mm		16,5	15,7	12,8	11,4	10,1
1,00mm / 600µm		25,2	24,0	22,5	22,5	20,5
601 / 212µm		36,2	36,3	35,0	34,4	35,1
213 / 75µm		9,2	8,8	11,0	10,6	10,9
- 75µm		10,7	12,8	16,5	18,9	21,7
Tempo de pega min	Inicial	30	9	8	6	2
	Final	365	40	20	13	5
Umidade %	1dia		6,0	6,3	7,6	
	3dias		6,8	7,0	7,5	
	7dias		6,7	6,9	7,5	
	14dias		6,9	6,5	7,3	
PF %	1dia		1,7	1,5	1,4	
	3dias		1,6	1,5	1,4	
	7dias		1,8	1,8	1,6	
	14dias		1,6	1,3	1,3	
RCTA MPa	3h	0	1,1	7,4	24	27,5
	1 dia	6,5	8,7	16,7	25,6	28,4
	7dias	9,8	13,9	32,6	28,3	27,6
Temperatura °C	5min	24	27,8	30,2	32,5	39,2
	10min	28	33,3	47	49,7	
	15min	30,9	37,8			
	20min	31,9	39,8			
	25min	32,6	42,4			
	30min	33				

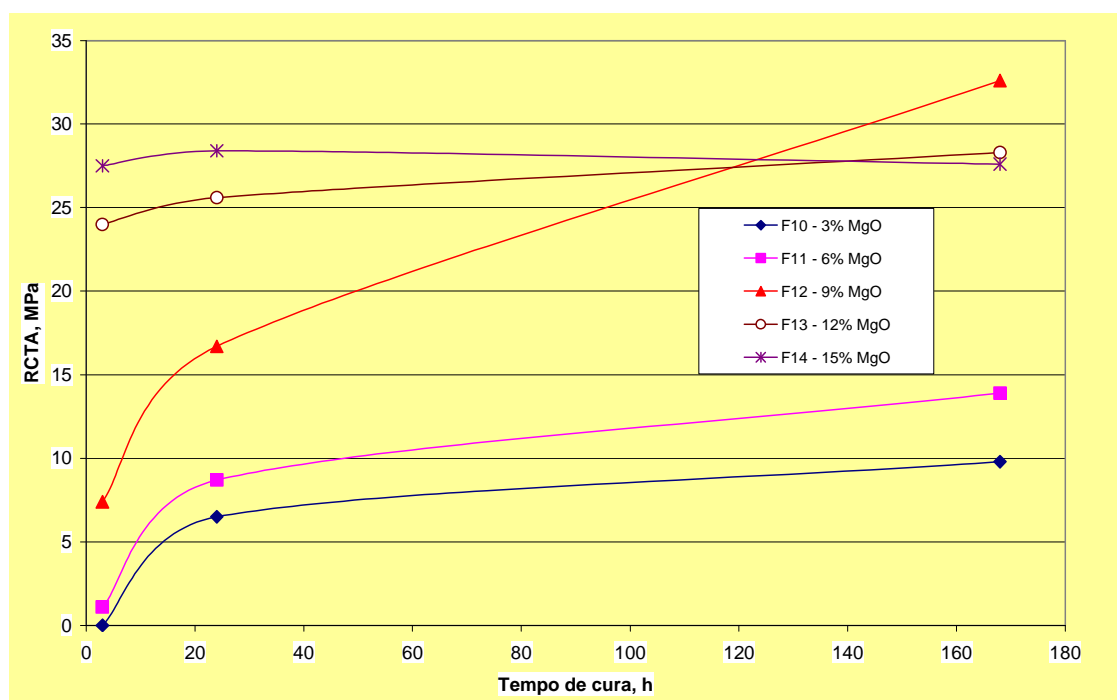
A microestrutura obtida através de microscopia ótica (Figuras 5.22 e 5.23) mostra uma boa distribuição da matriz formada pelo sistema ligante, embora as partículas maiores de MgO estejam relativamente bem preservadas, não mostrando acentuado arredondamento dos cristais, o que demonstraria uma maior dissolução do MgO pela solução de fosfato de potássio.



**Figura 5.19 – Influência do percentual de sínter sobre o tempo de pega: uso de sínter como fonte de MgO.**



**Figura 5.20 – Evolução da temperatura com o tempo de reação: uso de sínter como fonte de MgO.**

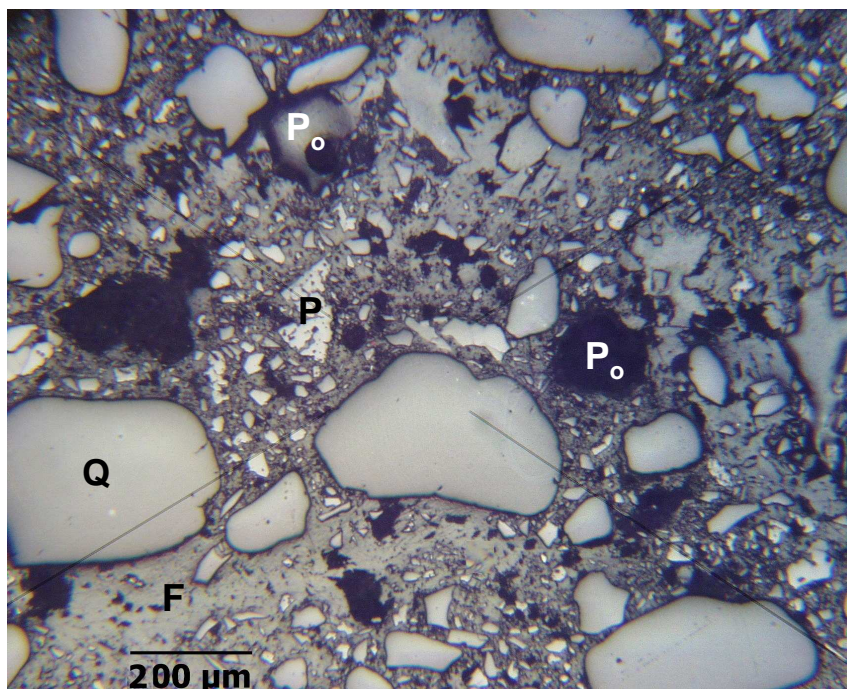


**Figura 5.21 – Evolução da RCTA com o tempo de cura: uso de síter como fonte de MgO.**

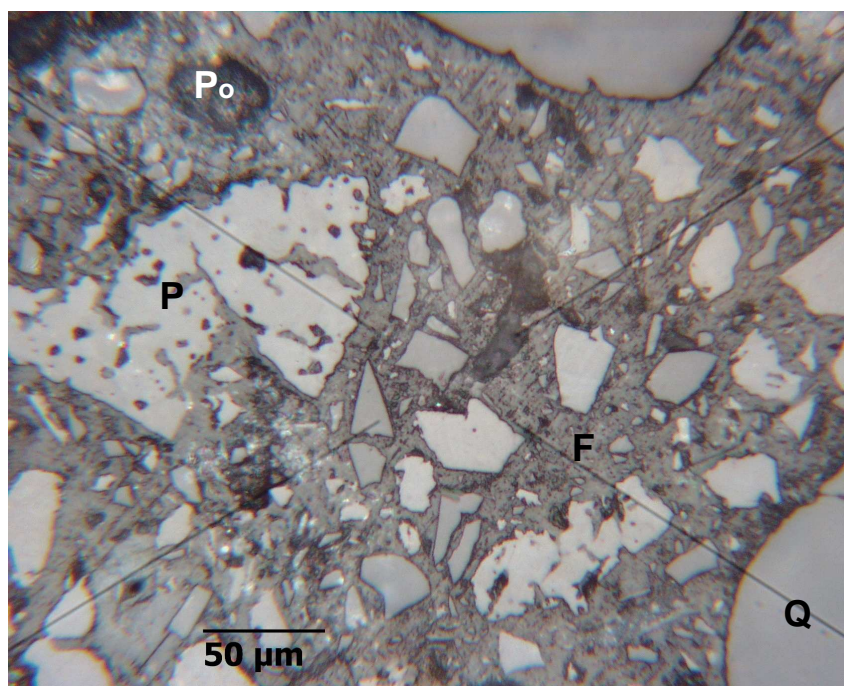
A varredura de elementos químicos obtida através da microsonda eletrônica (Figura 5.24) para a composição F14 evidencia que, apesar do alto teor de MgO presente (15%), apenas uma pequena parte do Mg se dissolveu no fosfato. O tempo de pega inicial e a gelificação, relativamente curtos devido à ausência de um retardador de pega, provavelmente impediram uma maior dissolução do Mg na matriz.

Estudos de DRX (Figura 5.25) mostraram o desenvolvimento da fase  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (comparar com Figura 3.26). Algumas composições estudadas no início deste trabalho não mostraram o desenvolvimento desta fase. Suspeita-se que, nestes casos, a dissolução do MgO na solução de fosfato de potássio não ocorreu na quantidade desejada. Isto poderia ocorrer em casos de tempo de pega muito curto ou quando a quantidade de MgO fosse insuficiente, não havendo cristalização do gel formado pela reação.





*Figura 5.22 – Microestrutura obtida por microscopia ótica (composição F14); Q=quartzo, P= periclásio, Po= poro, F=KMgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O.*



*Figura 5.23 – Microestrutura obtida por microscopia ótica (composição F14); Q=quartzo, P= periclásio, Po= poro, F=KMgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O.*

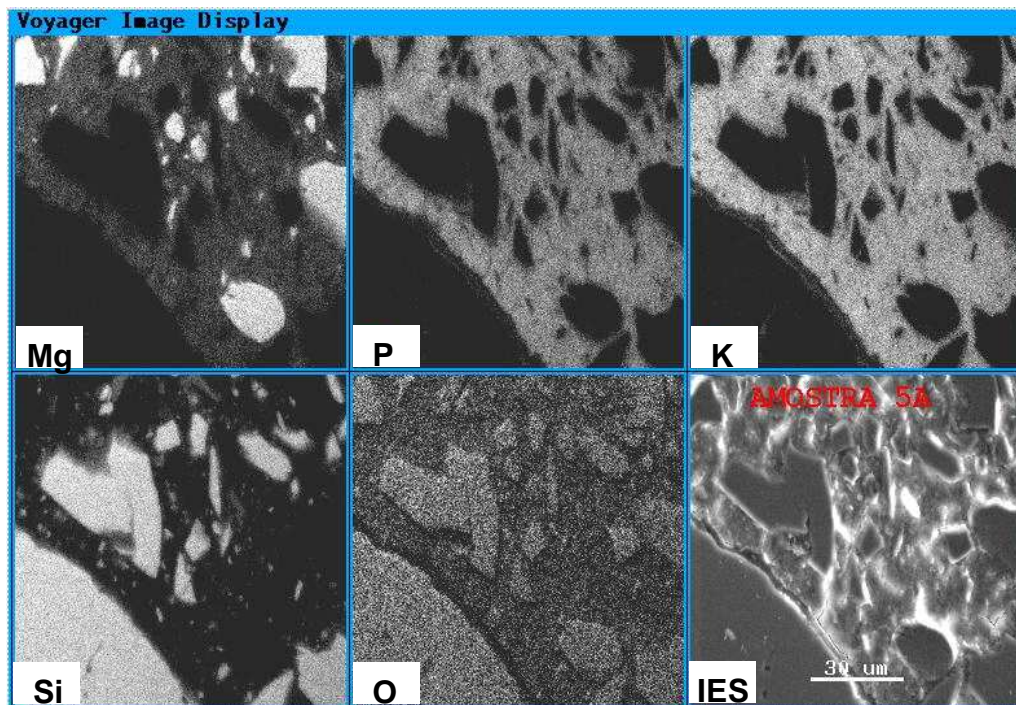


Figura 5.24 – Imagens de distribuição (microsonda eletrônica) de elementos para a composição F14.

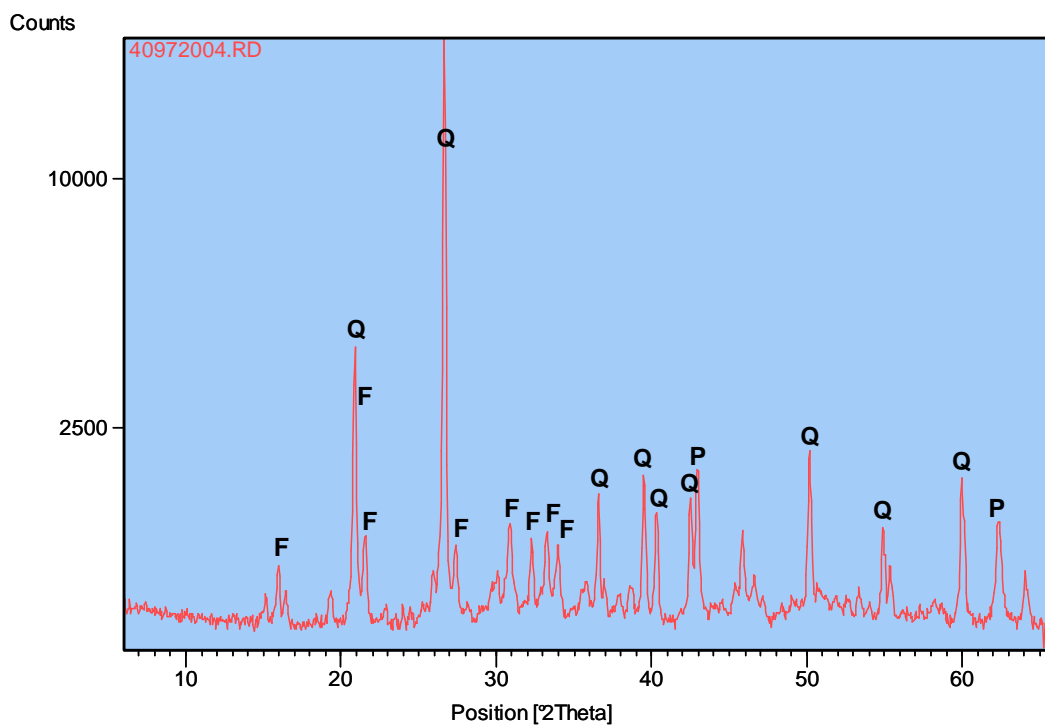


Figura 5.25 – DRX da composição F14 com 15% MgO (F= $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , P= periclásio, Q= quartzo).

#### 5.4.1.2. Influência do teor de sínter de MgO no sistema à base de fosfato de potássio

Para se observar ainda mais o comportamento de misturas sem adição de retardador de pega foram estudadas composições com sínter de MgO variando de 7 a 10% (Tabela V.14). Foram analisados o comportamento de pega, a evolução da temperatura de reação e o desenvolvimento da resistência mecânica com o tempo de cura.

Novamente se verificou que a ausência de retardador de pega leva a tempos de pega iniciais muito curtos, dificultando a confecção de corpos de prova (Figura 5.26). Este comportamento é tão mais acentuado quanto maior é o teor de MgO do sistema. A evolução da temperatura de reação segue comportamento semelhante ao do tempo de pega, alcançando valores muito altos, acima de 50°C, após 30min, para todas as composições (Figura 5.27). A RCTA alcança valores acima de 25MPa após 7 dias para todas as composições, sendo que para a composição F18 com 10% de MgO este valor é praticamente alcançado após 3h de cura (Figura 5.28). Fica, entretanto, observado que, na prática, o controle da reação através da adição de um retardador de pega é importante para se obter corpos cerâmicos úteis.

*Tabela V.14 – Influência do sínter de MgO (7 a 10%)*

COMPOSIÇÕES		F15	F16	F17	F18
Componentes, %					
Areia M-60		26,8	25,8	24,8	23,8
Areia M-30		19,6	19,6	19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1	13,1	13,1
Areia M-100		6,5	6,5	6,5	6,5
Areia impalpável		10	10	10	10
Sínter M20 < 75µm		7	8	9	10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17	17
Água		8,3	8,3	8,3	8,3
Tempo de pega min	Inicial	8	6	7	5
	Final	18	18	16	17
RCTA MPa	3h	7,6	10,0	15,7	23,5
	1dia	24,7	24,5	28,0	42,6
	7dias	26,8	27,5	33,7	47,8
Temperatura °C	5min				
	10min	34,5	52,0	42,1	59,0
	15min	38,0	56,6	46,2	60,0
	20min	45,2		53,0	
	25min	49,5		55,0	
	30min			55,6	

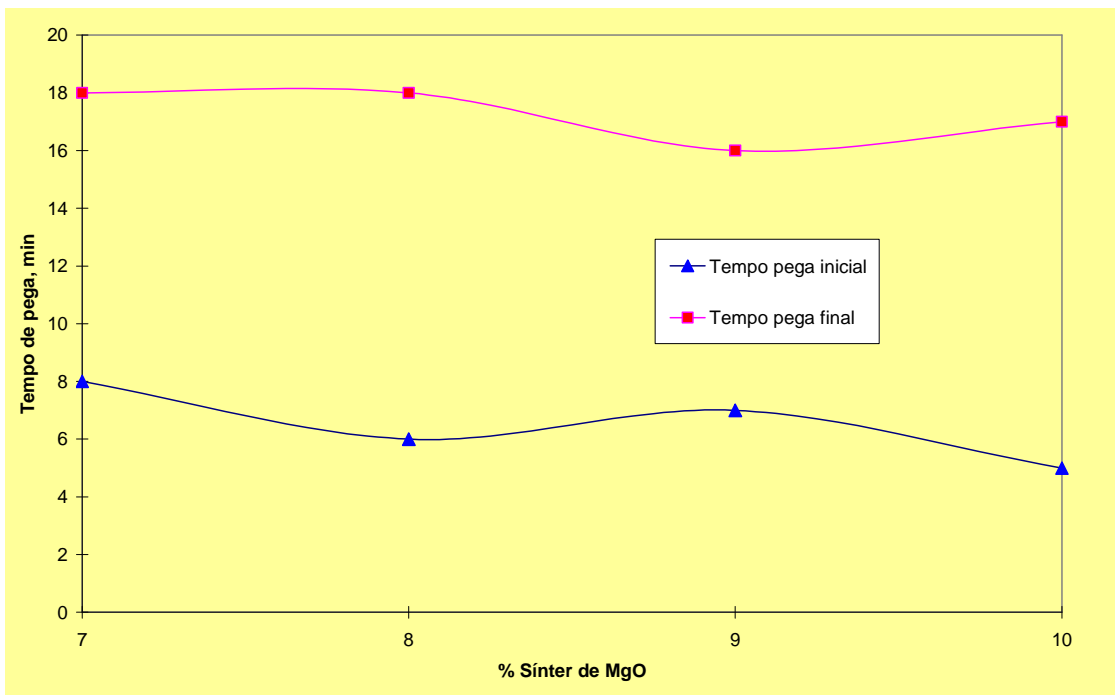


Figura 5.26 – Influência do sínter de MgO (7 a 10%) sobre o tempo de pega.

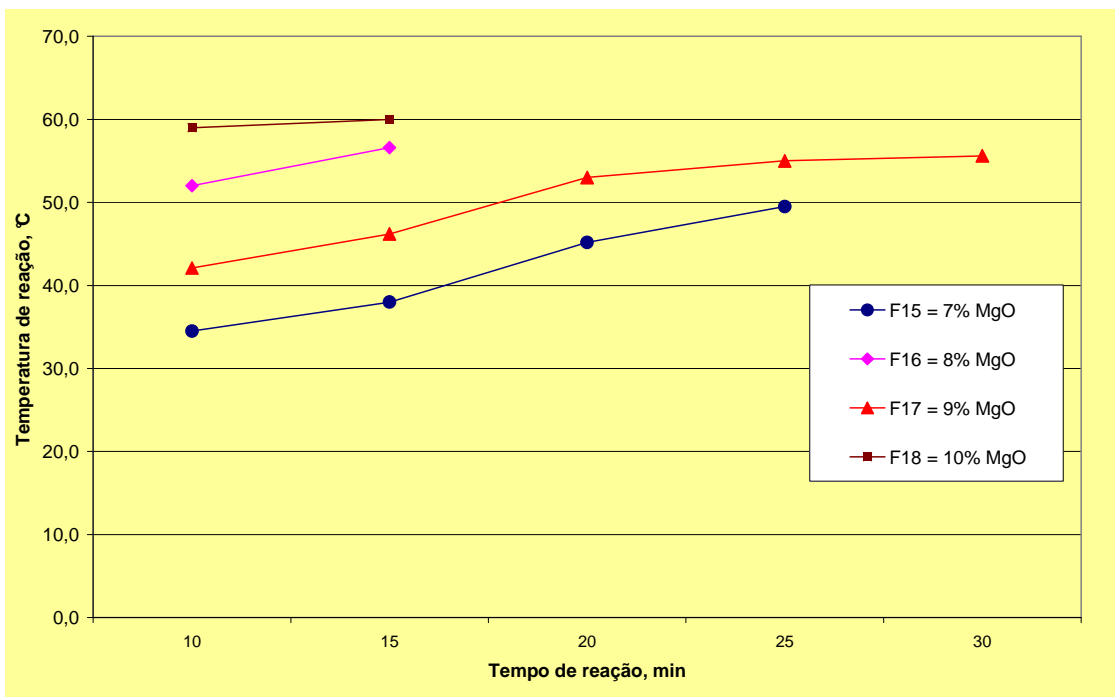
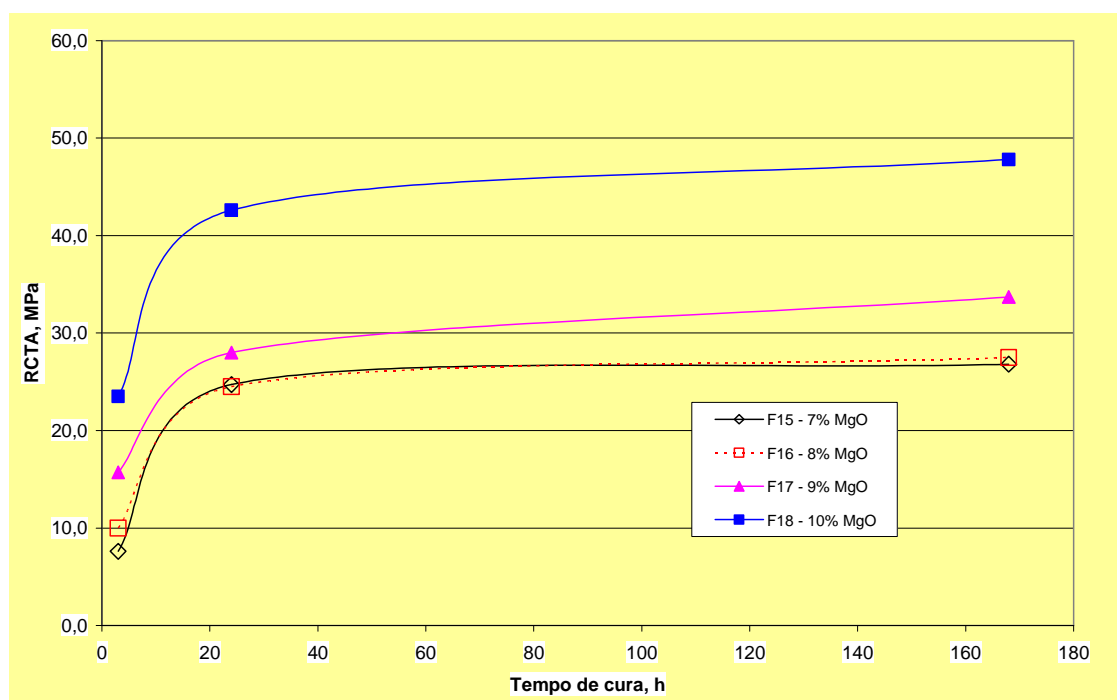


Figura 5.27 – Influência do sínter de MgO (7 a 10%) sobre a temperatura de reação.



*Figura 5.28 – Influência do síter de MgO (7 a 10%) sobre a RCTA.*

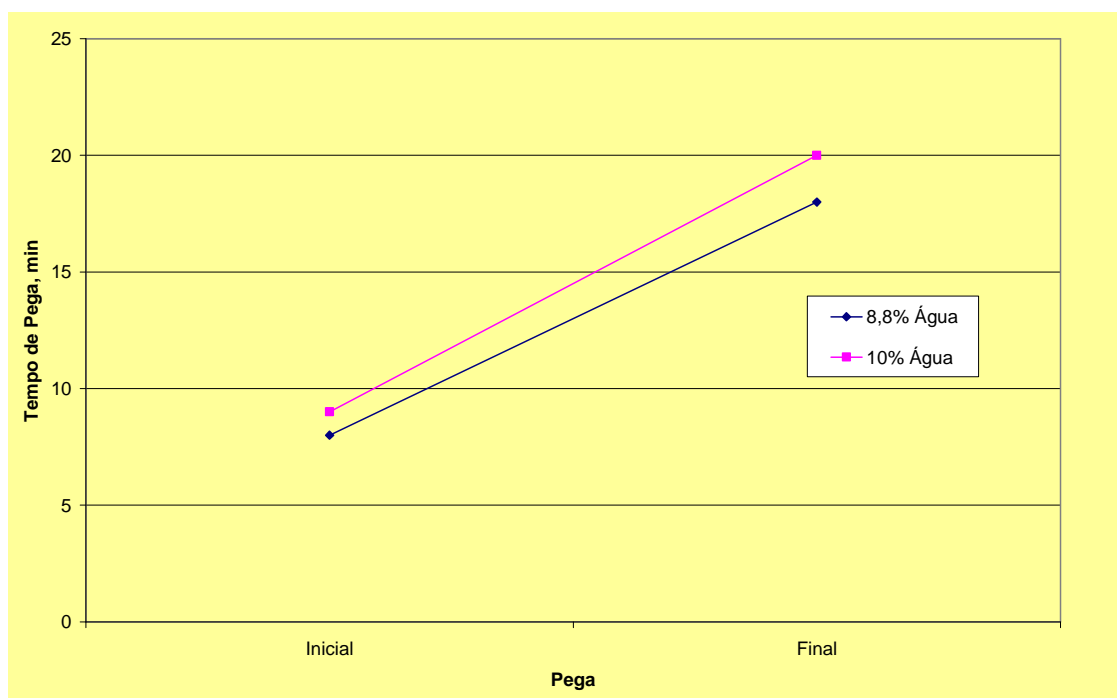
#### **5.4.1.3. Influência do teor de água de mistura no sistema à base de síter de MgO e fosfato de potássio**

De forma a se verificar a influência do teor de água adicionado sobre as características do material, foram feitas experiências com a composição contendo 10% síter de MgO (Tabela V.15). O menor teor de água leva a tempos de pega mais curtos (Figura 5.29), temperaturas mais altas de reação em função do tempo (Figura 5.30) e resistências mecânicas mais altas (Figura 5.31).

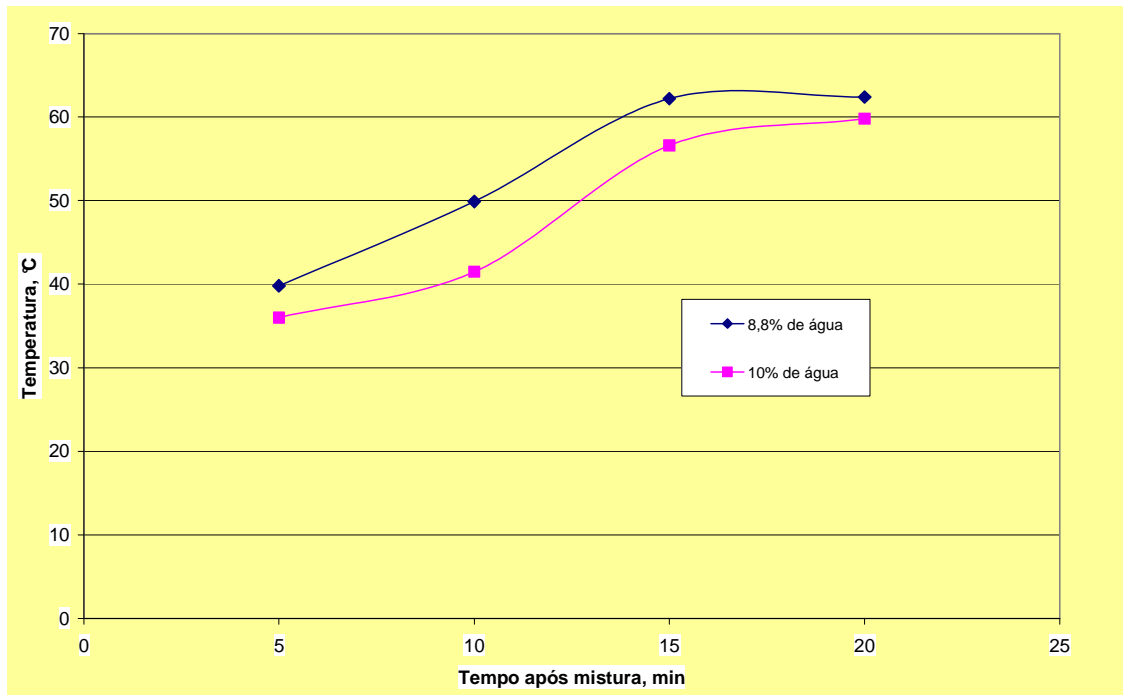
O comportamento acima pode ser explicado pela maior concentração da solução de fosfato de potássio em função do uso de menor quantidade de água durante a mistura. Isto provoca uma dissolução mais rápida do MgO (Figura 3.18), diminuindo o tempo de pega, elevando mais rapidamente a temperatura de reação e provocando uma maior cristalização da fase  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela V.15 – Influência do teor de água de moldagem: composição com 10% de síter de MgO**

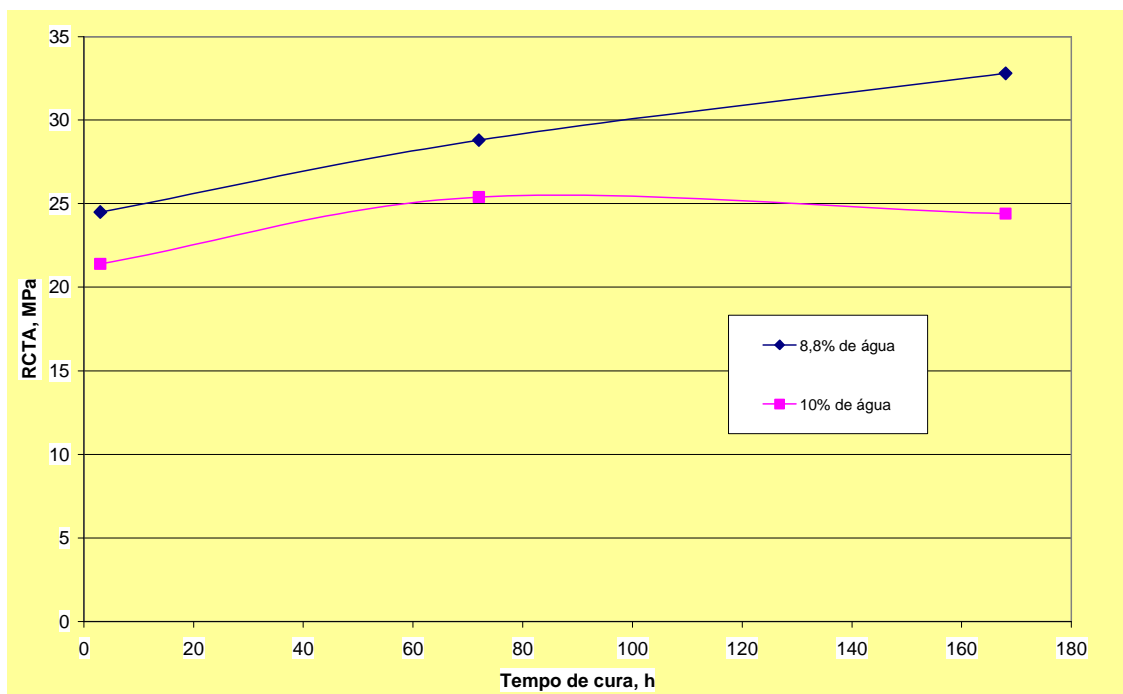
COMPOSIÇÕES		F19	F20
<b>Componentes, %</b>			
Areia M-60		23,8	23,8
Areia M-30		19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1
Areia M-100		6,5	6,5
Areia impalpável		10	10
Síter M-20 <75µm		10	10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17
Água		8,8	10
Tempo de pega min	Inicial	8	9
	Final	18	20
RCTA MPa	3h	24,5	21,4
	1dia		
	3dias	28,8	25,4
	7dias	32,8	24,4
Temperatura °C	5min	39,8	36
	10min	49,9	41,5
	15min	62,2	56,6
	20min	62,4	59,8
	25min		
	30min		



**Figura 5.29 – Influência do teor de água de moldagem sobre o tempo de pega: composição com 10% de síter de MgO.**



**Figura 5.30 – Influência do teor de água de moldagem sobre a temperatura de reação: composição com 10% de síter de MgO.**



**Figura 5.31 – Influência do teor de água sobre a RCTA: composição com 10% de síter de MgO.**

#### **5.4.1.4. Influência do retardador de pega no sistema à base de fosfato de potássio e magnésio**

Todos os resultados anteriores mostram que o uso de retardador de pega é muito importante no controle da velocidade de reação, pois caso contrário, seria impossível a obtenção de corpos cerâmicos úteis, devido à intensa liberação de calor de reação em um curto espaço de tempo. Em função disto, foram feitas adições de ácido bórico na faixa de 0 a 1,0% para composições contendo 8% (Tabela V.16), 9% (Tabela V.17) e 10% de sínter de MgO (Tabela V.18).

Os resultados mostram que o tempo de pega pode ser controlado através da adição de pelo menos 0,5% de ácido bórico para todas as composições (Figuras 5.32, 5.35 e 5.38). Esta adição levou o tempo de pega inicial a valores superiores a 15min, possibilitando o manuseio da mistura durante um tempo razoável para uma aplicação. É de se ressaltar que esta técnica permite o controle do tempo de pega a valores que se deseja com a simples alteração do teor de ácido bórico a ser adicionado.

A evolução da temperatura de reação pode ser mais bem controlada em todas as composições quando se adiciona mais do que 0,5% de ácido bórico (Figuras 5.33, 5.36 e 5.39).

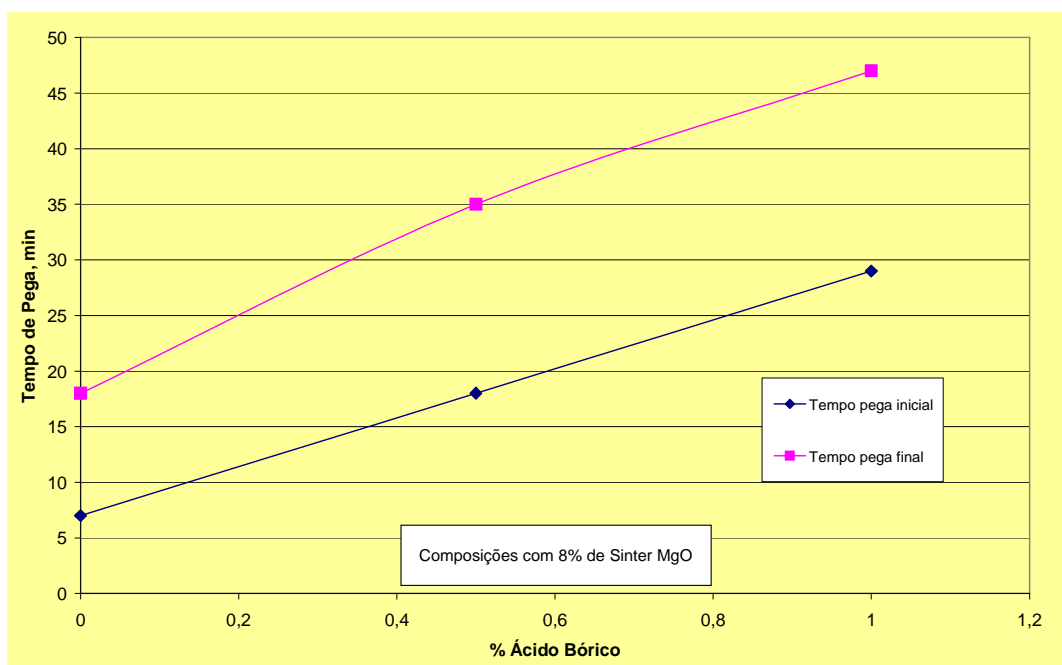
Embora a adição de ácido bórico cause uma menor RCTA após 3h de cura, a resistência mecânica após 1 dia de cura tende a ser maior para composições com ácido bórico (Figuras 5.34, 5.37 e 5.40). Independentemente do teor de ácido bórico, foi possível alcançar RCTA superiores a 20MPa após 1 dia de tempo de cura (Figura 5.34).

Como em resultados anteriores, quando se adiciona menor teor de retardador de pega, alcançam-se resistências mecânicas superiores, com tempos curtos de pega, tais como 3h.



**Tabela V.16 – Influência do retardador de pega: composições com 8% de sínter de MgO**

COMPOSIÇÕES		F21	F22	F23
<b>Componentes, %</b>				
Areia M-60		25,8	23,8	25,8
Areia M-30		19,6	19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1	13,1
Areia M-100		6,5	6,5	6,5
Areia impalpável		10	10	10
Sínter M20 < 75µm		8	8	8
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17
Ácido bórico		0	0,5	1
Água		8,3	8,3	9,9
Tempo de pega, min	Inicial	7	18	29
	Final	18	35	47
RCTA MPa	3h	10	9,4	13,4
	1dia	24,5		27,9
	3dias		40,1	26,2
	7dias	27,5	49,7	33,3
Temperatura °C	5min	44		
	10min	52		31
	15min	56,6		
	20min		40	35
	25min		53	39
	30min		56,5	41



**Figura 5.32 – Influência do ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 8% de sínter de MgO.**

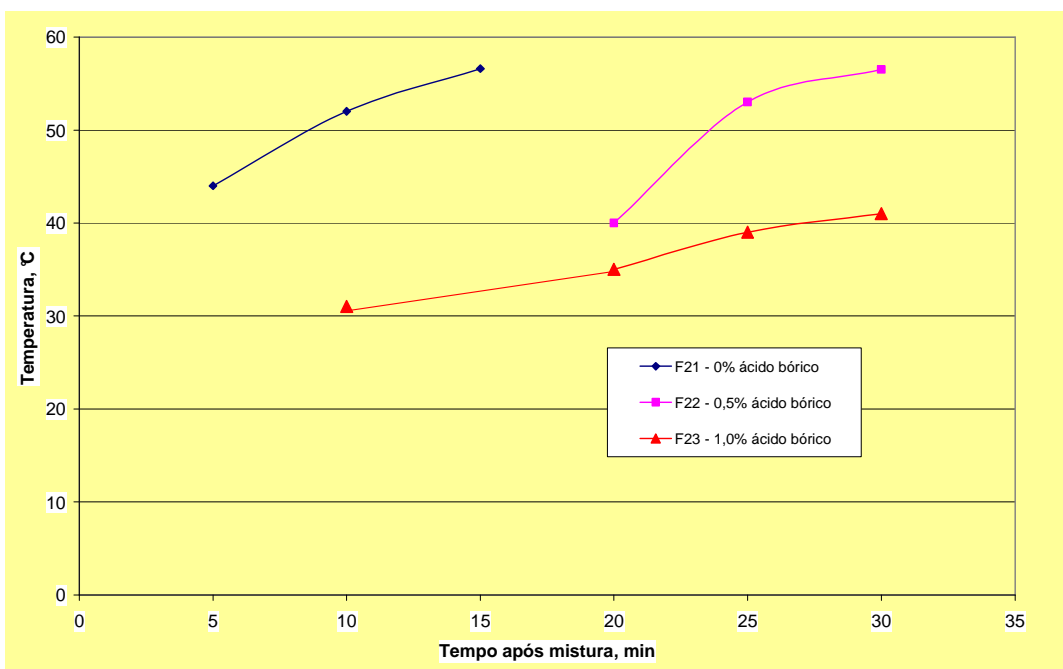


Figura 5.33 – Influência do ácido bórico sobre a temperatura de reação: composições com 8% de síter de MgO.

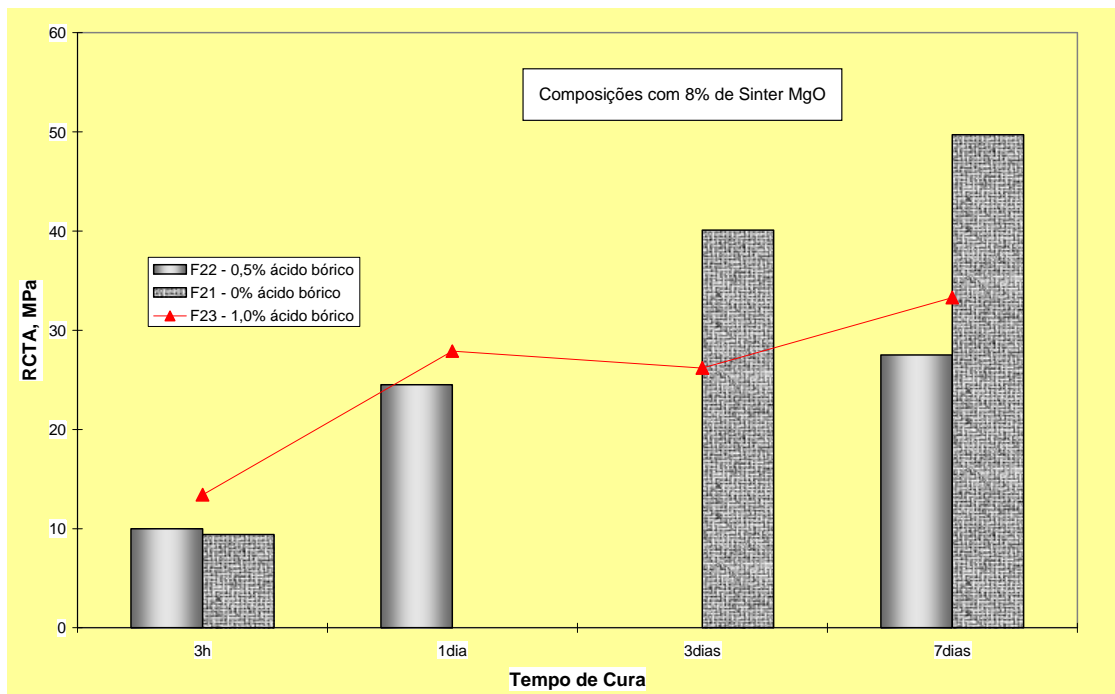
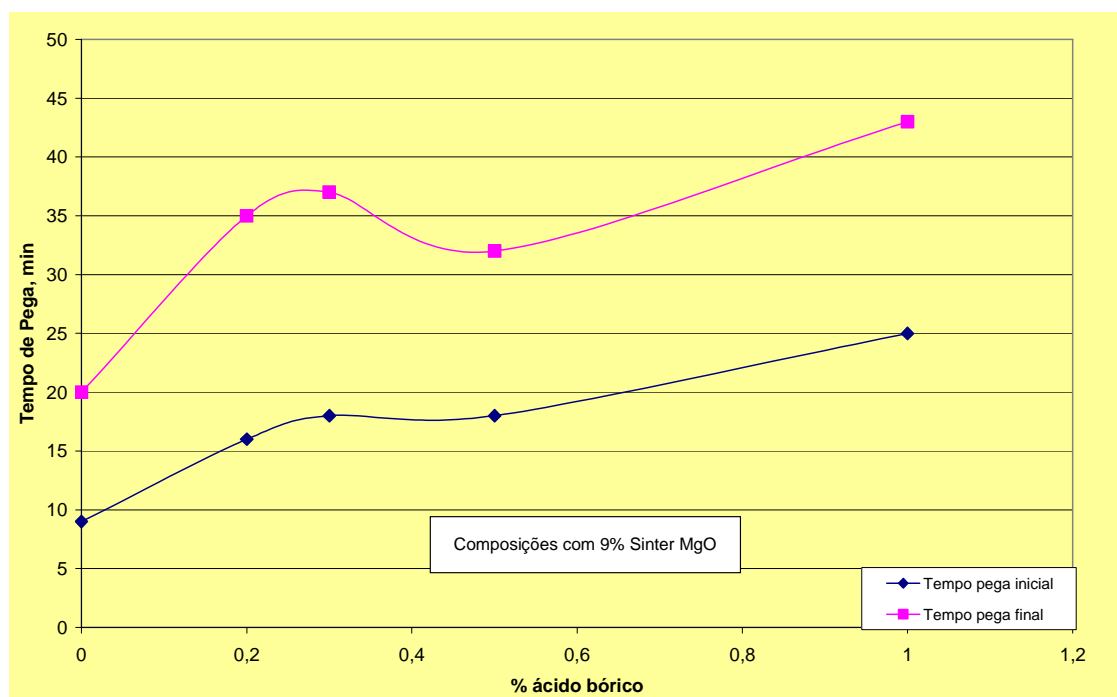


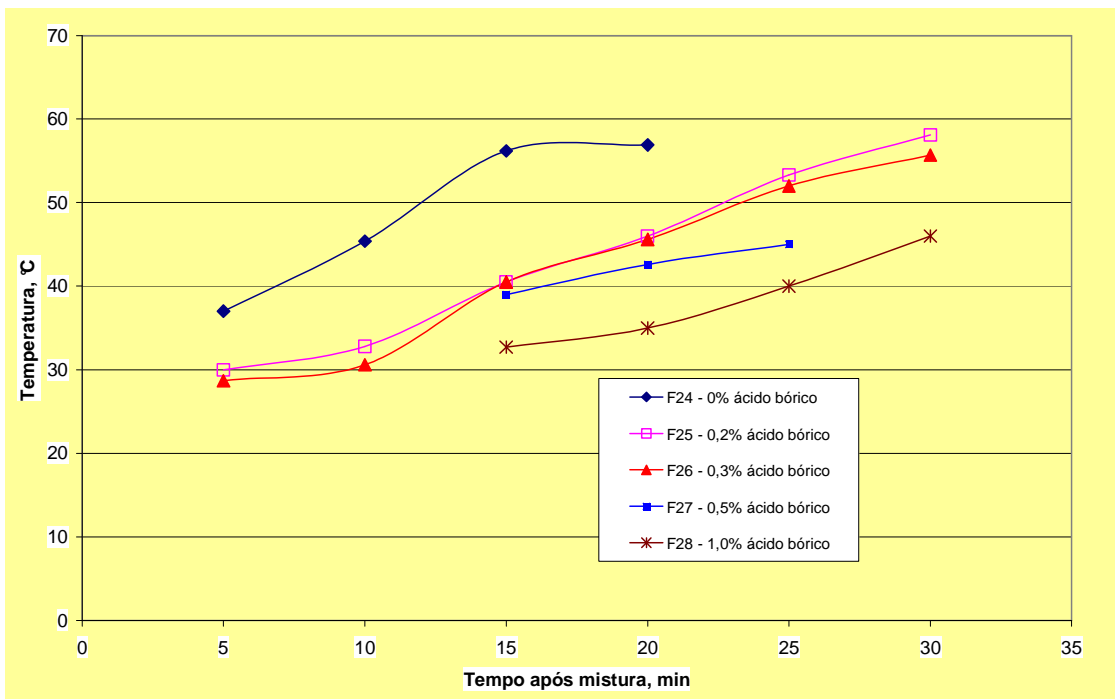
Figura 5.34 – Influência do ácido bórico sobre a evolução da RCTA: composições com 8% de síter de MgO.

**Tabela V.17 – Influência da adição de retardador de pega: composições com 9% de sinter de MgO**

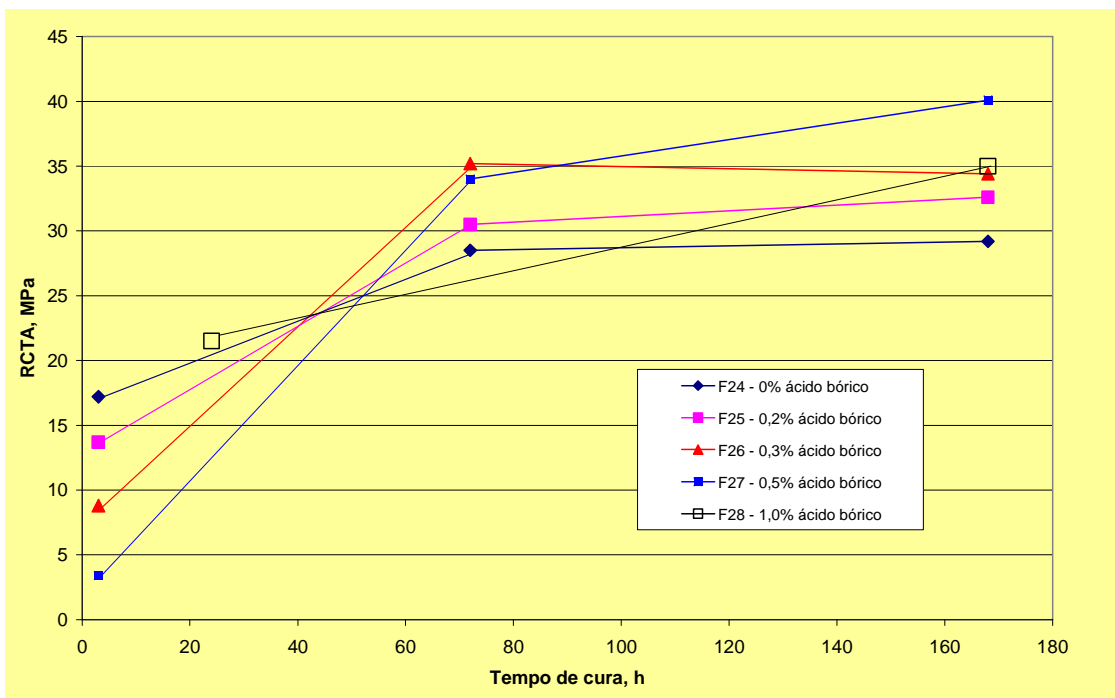
COMPOSIÇÕES		F24	F25	F26	F27	F28
<b>Componentes, %</b>						
Areia M-60		24,8	24,6	24,5	24,3	23,8
Areia M-30		19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1	13,1	13,1	13,1
Areia M-100		6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Areia impalpável		10	10	10	10	10
Sinter M-20 < 75µm		9	9	9	9	9
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17	17	17
Ácido bórico		0	0,2	0,3	0,5	1,0
Água		10	10	10	10	10,3
Tempo de pega min	Inicial	9	16	18	18	25
	Final	20	35	37	32	43
RCTA MPa	3h	17,2	13,7	8,8	3,4	
	1dia					21,5
	3dias	28,5	30,5	35,2	34,0	
	7dias	29,2	32,6	34,4	40,1	35,0
Temperatura °C	5min	37	30	28,7		
	10min	45,4	32,8	30,6		
	15min	56,2	40,5	40,5	39	32,7
	20min	56,9	46	45,6	42,6	35,0
	25min		53,3	52	45	40,0
	30min		58,1	55,7		46,0



**Figura 5.35 – Influência do ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 9% de sinter de MgO.**



*Figura 5.36 – Influência do ácido bórico sobre a evolução da temperatura de reação: composições com 9% de síter de MgO.*



*Figura 5.37 – Influência do ácido bórico sobre a evolução da RCTA: composições com 9% de síter de MgO.*

Tabela V.18 – Influência do teor de ácido bórico: composições com 10% de sinter de MgO

COMPOSIÇÕES		F29	F30	F31
<b>Componentes, %</b>				
	Areia M-60	23,8	23,5	23,3
	Areia M-30	19,6	19,6	19,6
	Areia M-50	13,1	13,1	13,1
	Areia M-100	6,5	6,5	6,5
	Areia impalpável	10	10	10
	Sinter M-20 < 75µm	10	10	10
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	17	17	17
	Ácido bórico	0	0,3	0,5
	Água	10	10	10
Tempo de pega min	Inicial	9	13	10
	Final	20	30	18
RCTA MPa	3h	21,4	14,3	4,6
	1 dia			
	3 dias	25,4	34,8	35,4
	7 dias	24,4	36,7	39,1
Temperatura °C	5min	36	30,6	35
	10min	41,5	33,8	38,9
	15min	56,6	45,7	45,8
	20min	63,5	55,7	46,1
	25min		62,6	
	30min		64	

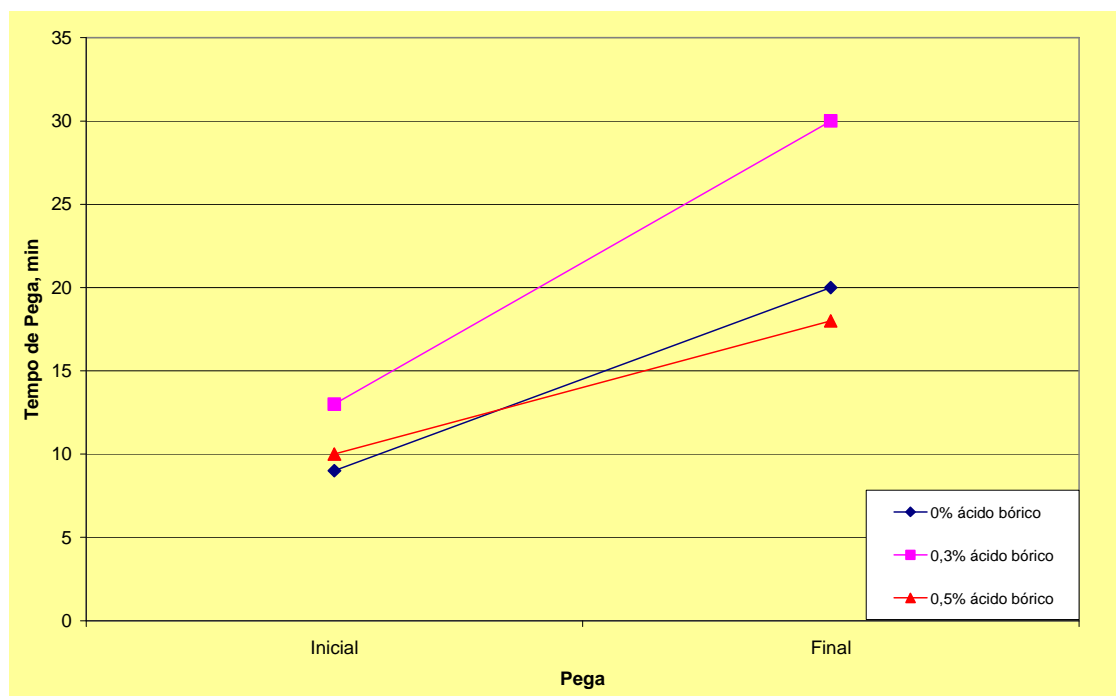


Figura 5.38 – Influência do teor de ácido bórico sobre o tempo de pega: composições com 10% de sinter de MgO.

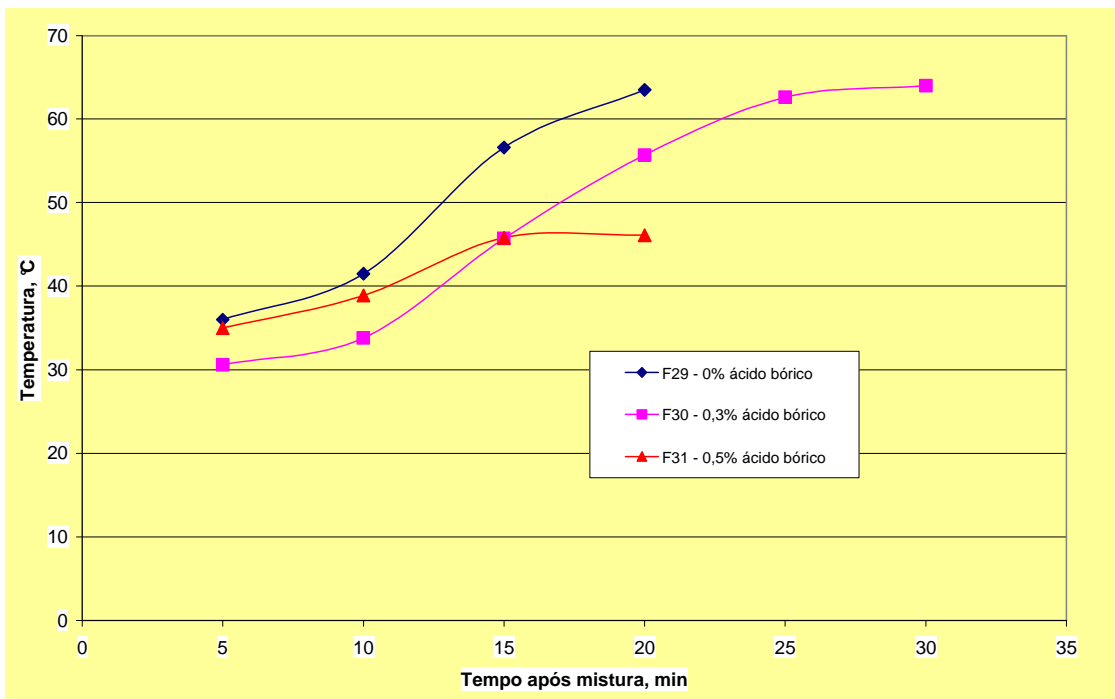


Figura 5.39 – Influência do teor de ácido bórico sobre a temperatura de reação: composições com 10% de síter de MgO.

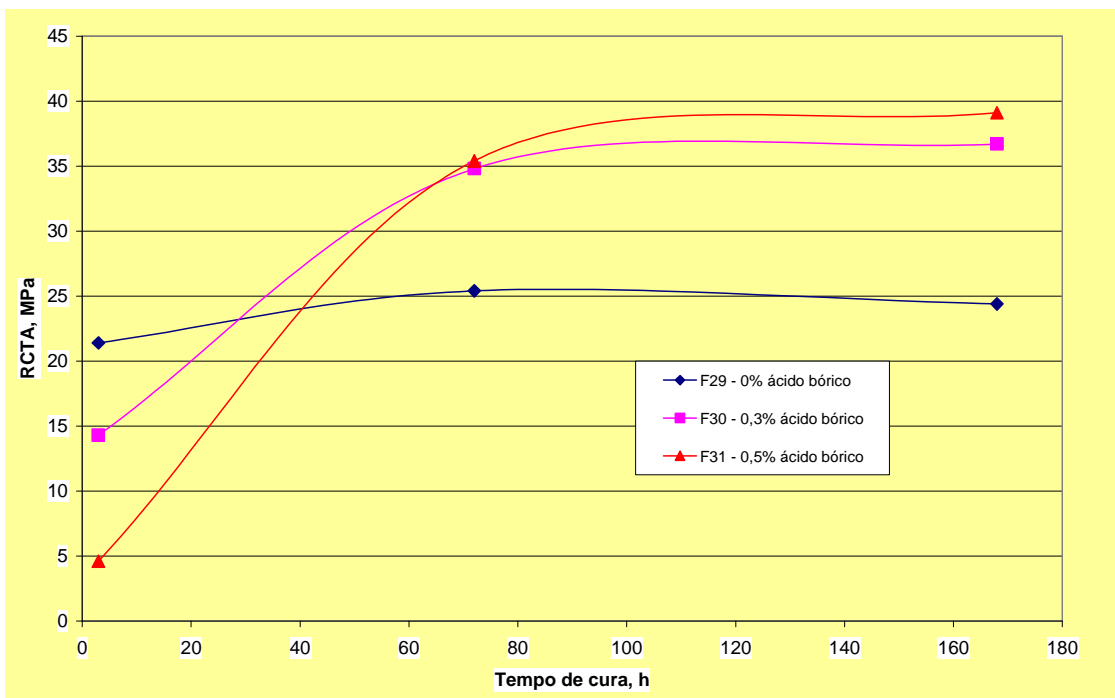


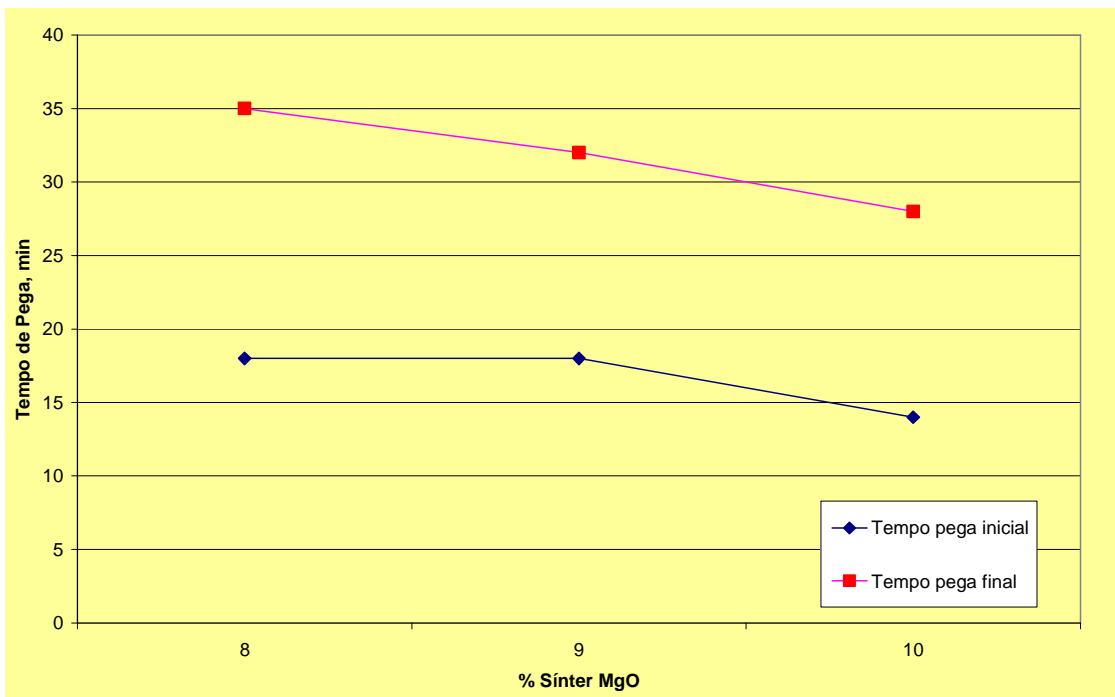
Figura 5.40 – Influência do teor de ácido bórico sobre a RCTA: composições com 10% de síter de MgO.

#### 5.4.1.5. Padronização do nível de retardador de pega no sistema à base de fosfato de potássio

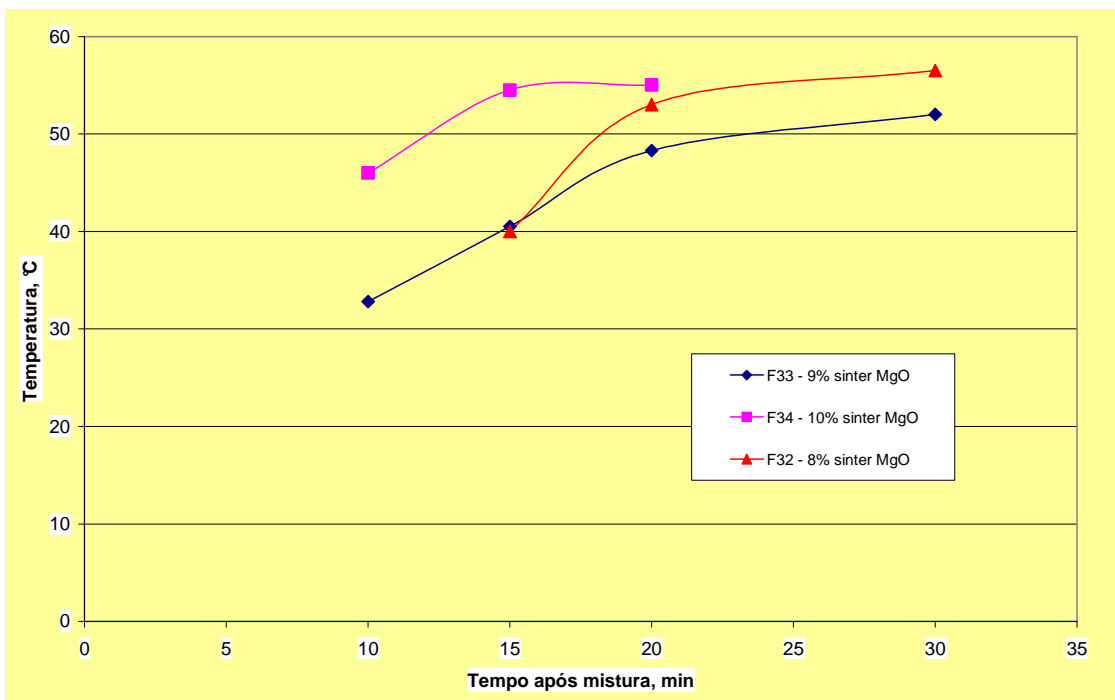
O nível de 0,5% de ácido bórico como aditivo para retardar a pega foi fixado para todo o sistema. Esta padronização se torna importante no tratamento de resíduos de natureza muito diversa. Como forma de se testar este padrão, foram estudadas composições com 8 a 10% de síter de MgO (Tabela V.19). Os resultados mostram que este nível de ácido bórico é adequado e que o tempo de pega é influenciado pelo teor de MgO, sendo que quanto maior este valor, menor o tempo de pega (Figura 5.41). A evolução da temperatura de reação fica também sob controle (Figura 5.42) e mostra que quanto maior o teor de MgO mais rápida é a subida da temperatura. A RCTA alcança valores superiores a 30MPa para todas as composições após 1 dia de cura, sendo que esta resistência mecânica após 3h de cura é tanto maior quanto maior o teor de MgO (Figura 5.43).

*Tabela V.19 – Influência do teor de síter de MgO (8 a 10%) para adição fixa de 0,5% de ácido bórico*

COMPOSIÇÕES		F32	F33	F34
<b>Componentes, %</b>				
Areia M-60		23,8	24,3	23,3
Areia M-30		19,6	19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1	13,1
Areia M-100		6,5	6,5	6,5
Areia impalpável		10	10	10
Síter M20 < 75µm		8	9	10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	17	17
Ácido bórico		0,5	0,5	0,5
Água		8,3	8,3	8,3
Tempo de pega min	Inicial	18	18	14
	Final	35	32	28
RCTA MPa	3h	9,4	8	26,8
	1dia		34,5	45,5
	3dias	40,1	34,6	44,9
	7dias	49,7		
Temperatura °C	5min			
	10min		32,8	46
	15min	40	40,5	54,5
	20min	53	48,3	55
	25min			
	30min	56,5	52	

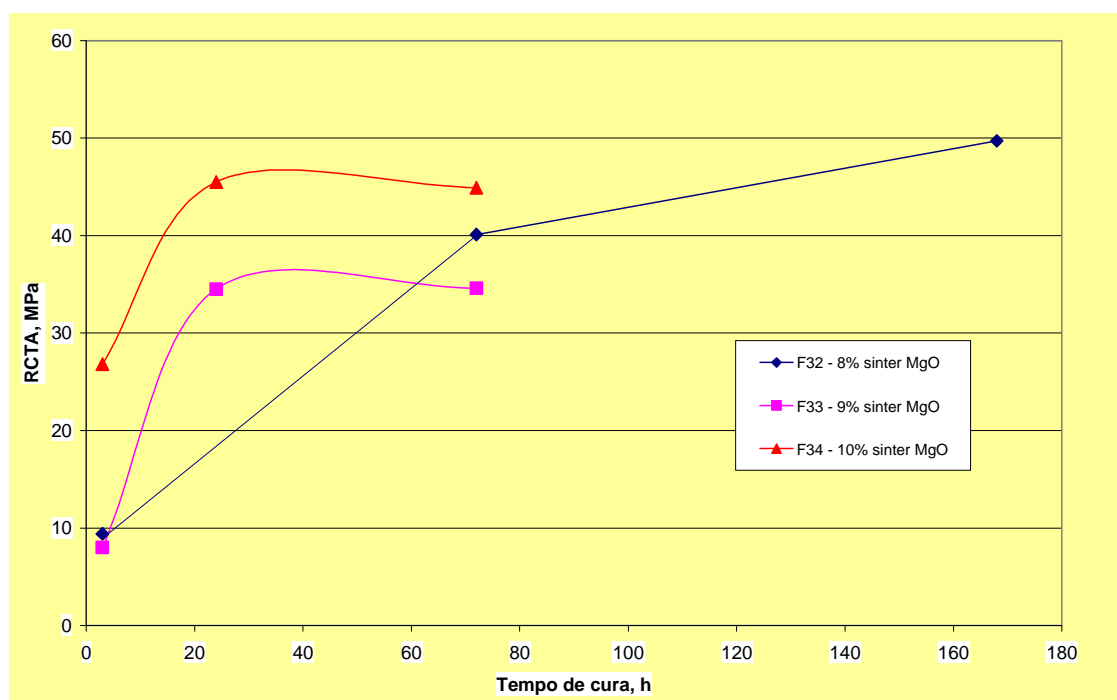


*Figura 5.41 – Influência do teor de sinter de MgO sobre o tempo de pega: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.*



*Figura 5.42 – Influência do teor de MgO sobre a temperatura de reação: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.*





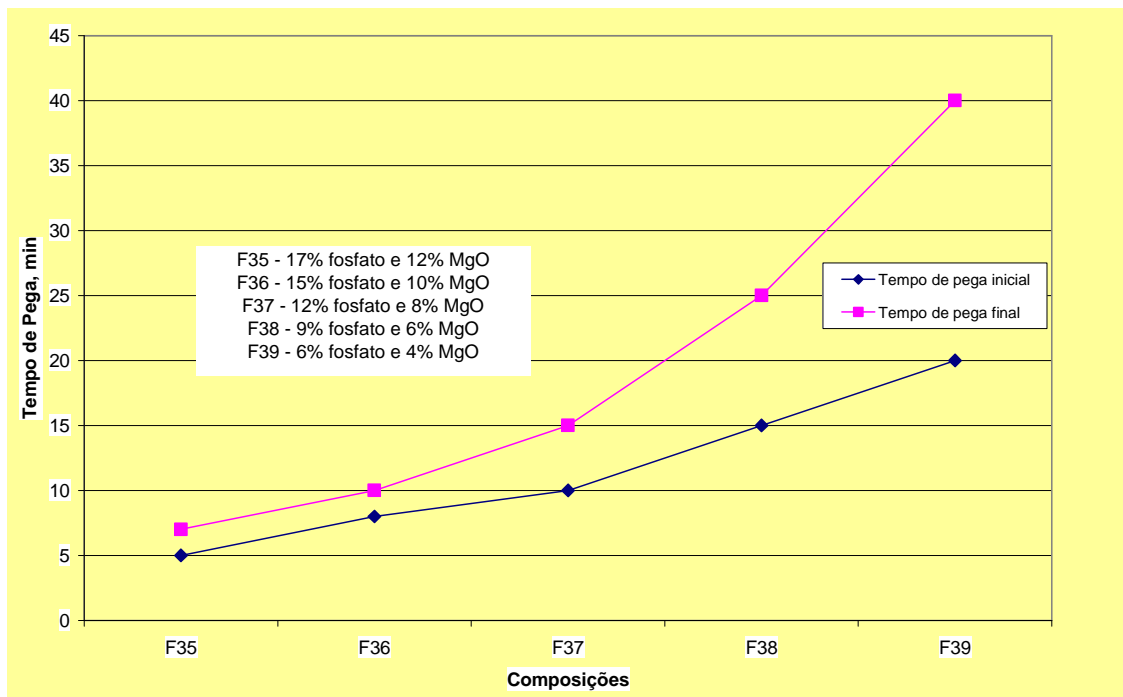
**Figura 5.43 – Influência do teor de MgO sobre a evolução da RCTA: adição fixa de 0,5% de ácido bórico.**

#### **5.4.1.6. Influência da quantidade do ligante no sistema à base de fosfato de potássio e magnésio**

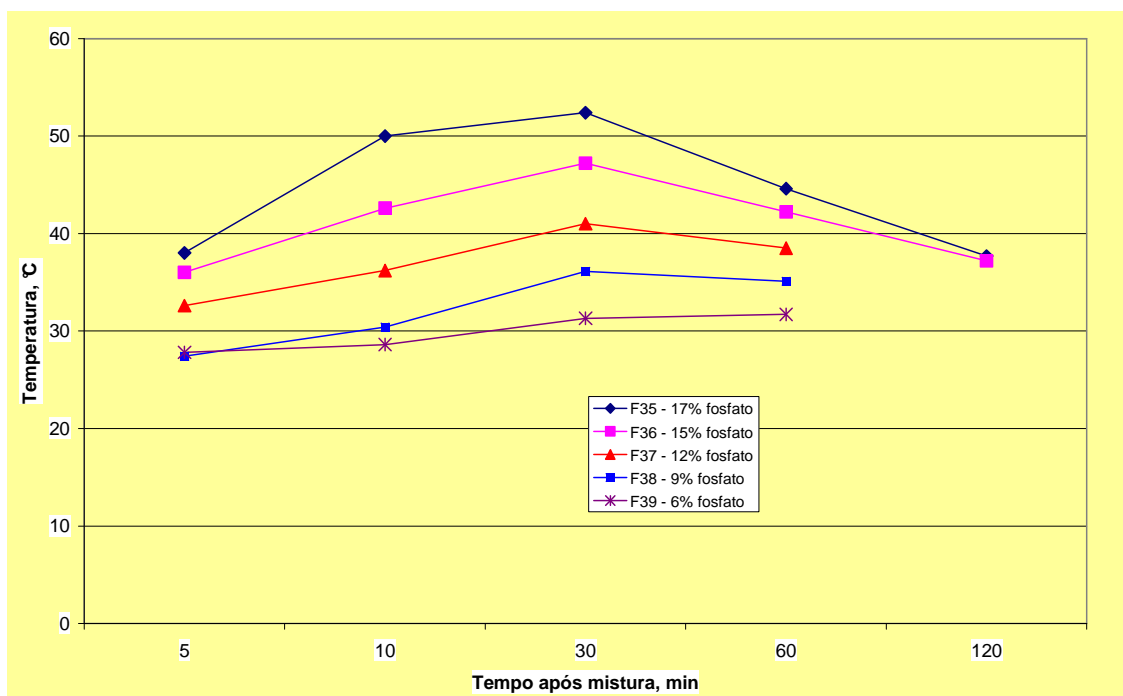
Uma outra etapa do estudo com o agregado padrão foi o de verificar a influência da quantidade do sistema ligante (fosfato mais síter de MgO) sobre as características do corpo cerâmico (Tabela V.20). Composições com menos de 12% de fosfato e 8% de MgO possuem tempo de pega superior a 15 minutos (Figura 5.44). As temperaturas de reação ficam abaixo de 40°C para o mesmo nível de sistema ligante acima (Figura 5.45). A RCTA fica com valores superiores a 30MPa após 1 dia de cura para composições com quantidade de sistema ligante superior a do nível acima (Figura 5.46). A porosidade aparente é menor do que 2% para nível de sistema ligante superior ao valor acima (Figura 5.47). Isto nos permite concluir que o nível de 12% de fosfato de potássio e 8% de síter é o mais adequado para se conseguir um bom balanço de propriedades para o agregado padrão. Dependendo das características desejadas para o produto final, este nível pode ser reduzido, tornando o sistema mais econômico.

Tabela V.20 –Influência da quantidade do sistema ligante

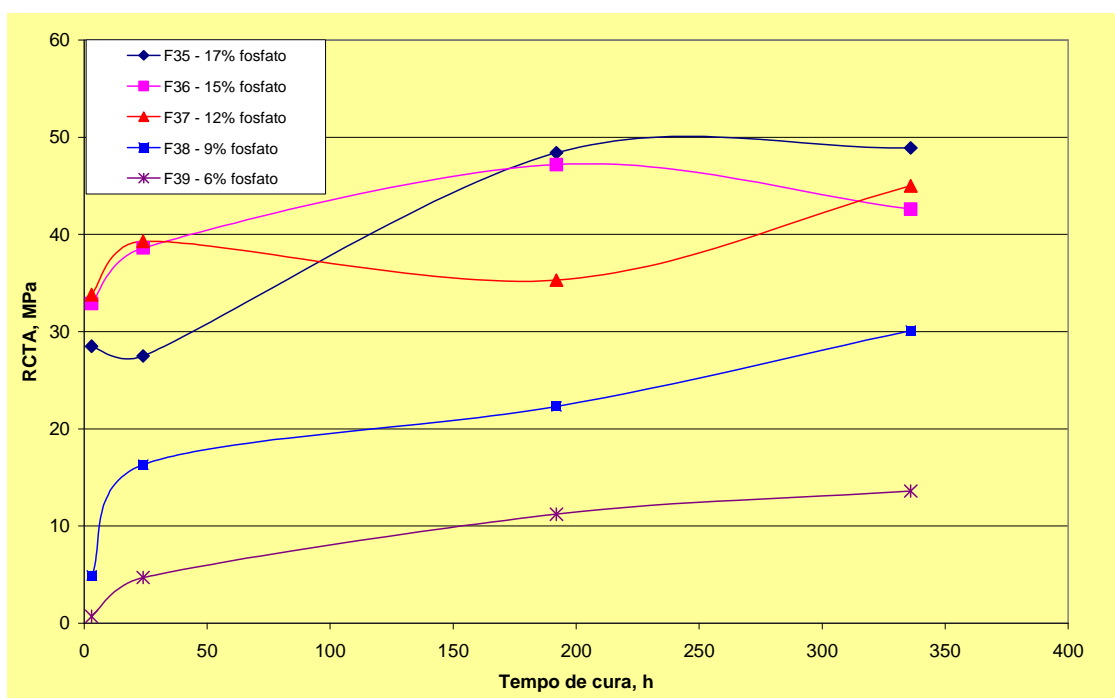
COMPOSIÇÕES		F35	F36	F37	F38	F39
<b>Componentes, %</b>						
Areia M-60		23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
Areia M-30		19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
Areia M-50		13,1	13,1	13,1	13,1	13,1
Areia M-100		4,5	8,5	10,5	12,5	14,5
Areia impalpável		10,0	10,0	13,0	16,0	19,0
Sínter M-20 < 75µm		12	10	8	6	4
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17	15	12	9	6
Ácido bórico		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Água		7,5	8	8,2	8,5	8,7
Tempo de pega min	Inicial	5	8	10	15	20
	Final	7	10	15	25	40
Temperatura °C	5min	38,0	36,0	32,6	27,4	27,8
	10min	50,0	42,6	36,2	30,4	28,6
	30min	52,4	47,2	41,0	36,1	31,3
	60min	44,6	42,2	38,5	35,1	31,7
	120min	37,7	37,2			
<b>Granulometria (%)</b>						
4,75 / 2,36mm		0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
2,36 / 1,70mm		2,7	2,3	2,7	3,2	2,5
1,70 / 1,00mm		15,4	14,9	15,5	16,1	15,8
1,00mm / 600µm		17,8	18,1	18,2	17,6	18,1
601 / 212µm		19,6	20,0	19,4	18,9	19,4
213 / 75µm		5,4	9,1	11,0	13,0	14,8
- 75µm		39,1	35,5	33,1	31,1	29,4
<b>Análise química, %</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,4	0,6	0,4	0,4	0,4
SiO <sub>2</sub>		70,3	74,1	81,2	87,0	90,8
MgO		11,8	9,8	7,6	5,4	3,6
CaO		0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO <sub>2</sub>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,5	0,5	0,3	0,2	0,2
MnO		0,2	0,1	0,1	0,1	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		9,5	8,4	6,2	4,2	3,0
Na <sub>2</sub> O		0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
K <sub>2</sub> O		7,0	6,3	4,0	2,7	1,9
Umidade						
Perda ao fogo		2,9	2,6	1,5	1,1	0,9
RCTA MPa	3h	28,5	32,9	33,8	4,9	0,7
	1dia	27,5	38,6	39,3	16,3	4,7
	8dias	48,4	47,2	35,3	22,3	11,2
	14dias	48,9	42,6	45,0	30,1	13,6
DA g/cm <sup>3</sup>	1dia	2,26	2,23	2,23	2,22	2,22
	8dias	2,24	2,22	2,23	2,21	2,20
	14dias	2,25	2,25	2,22	2,22	2,20
PA %	1dia	1,2	1,1	0,8	5,9	6,1
	8dias	1,7	1,5	0,6	9,0	10,7
	14dias	1,4	1,4	0,7	9,2	10,8



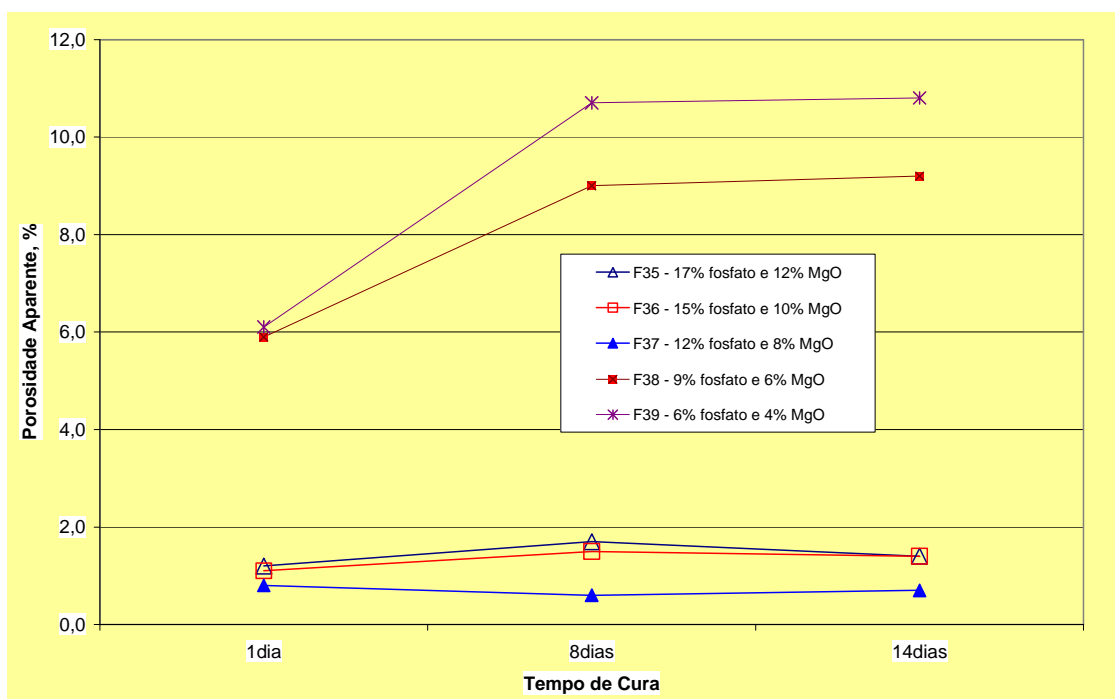
*Figura 5.44 – Influência da quantidade do sistema ligante sobre o tempo de pega.*



*Figura 5.45 – Influência da quantidade do sistema ligante sobre a evolução da temperatura de reação.*



**Figura 5.46 – Evolução da quantidade do sistema ligante sobre a evolução da RCTA com o tempo de cura.**



**Figura 5.47 – Evolução da porosidade aparente com o tempo de cura para diferentes quantidades do sistema ligante.**

### 5.4.1.7. Propriedades adicionais do sistema à base de fosfato de potássio e magnésio

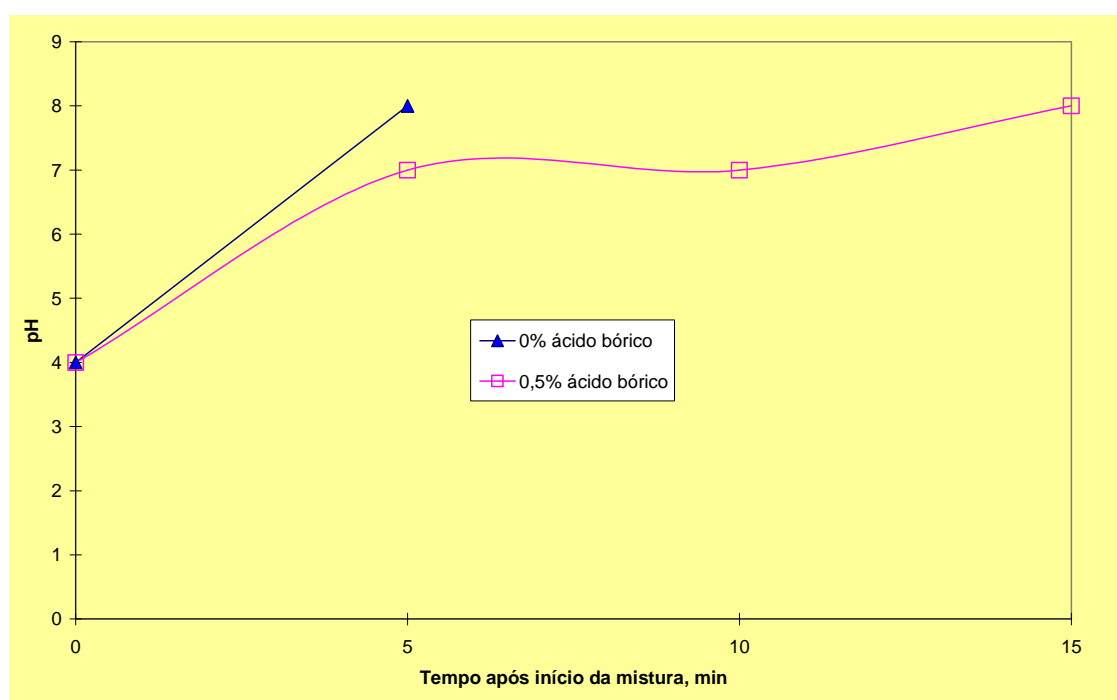
Para se conhecer mais ainda a ligação fosfato de potássio e magnésio, foram estudadas outras propriedades do sistema com o agregado padrão, usando-se 17% de fosfato e 12% de síter de MgO, com e sem adição de 0,5% de ácido bórico (Tabela V.21).

**Tabela V.21 – Evolução de propriedades com o tempo de cura para o sistema contendo areia de sílica como agregado padrão**

COMPOSIÇÕES		F40			F41		
<b>Componentes, %</b>							
Areia M-60		21,5			21,5		
Areia M-30		20,0			20,0		
Areia M-50		13,0			13,0		
Areia M-100		6,5			6,5		
Areia impalpável		10,0			9,5		
Síter M-20 < 75µm		12,0			12,0		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		17,0			17,0		
Ácido bórico		0,0			0,5		
Água		8,0			8,0		
Tempo de pega min	Mistura	5			5		
	Final	4			18		
		pH	Temperatura °C		pH	Temperatura °C	
Tempo após início da mistura	0min	4	24,0		4	24,0	
	5min	8	49,5		7	32,8	
	10min				7	46,0	
	15min				8	54,5	
	20min						
<b>Propriedades</b>		RCTA (MPa)	DA g/cm <sup>3</sup>	PA %	RCTA (MPa)	DA g/cm <sup>3</sup>	PA %
Tempo de cura	1dia	34,1	2,28	0,6	27,8	2,23	0,9
	7dias	39,8	2,25	1,1	37,4	2,19	1,1
	14dias	43,4	2,26	0,9	42,6	2,21	1,4
	28dias	46,3	2,25	1,2	48,9	2,21	1,2
<b>Propriedades</b>		PF %		Umidade %		PF %	
Tempo de cura	1dia	1,32		6,51		1,43	
	7dias	1,56		8,35		1,57	
	14dias	1,52		6,67		1,54	
	28dias	1,49		6,81		1,66	
<b>Propriedades</b>		Infravermelho		DRX		Infravermelho	
Tempo de cura	1dia			Q, P, KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O			
	7dias			Q, P, KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O			
	14dias			Q, P, KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O			
	28dias			Q, P, KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O			
<b>Propriedades</b>		Porosimetria mercúrio		Permeabilidade		Porosimetria mercúrio	
Permeabilidade cD	1dia			0			
	7dias			0			
	14dias			0			
	28dias			0			

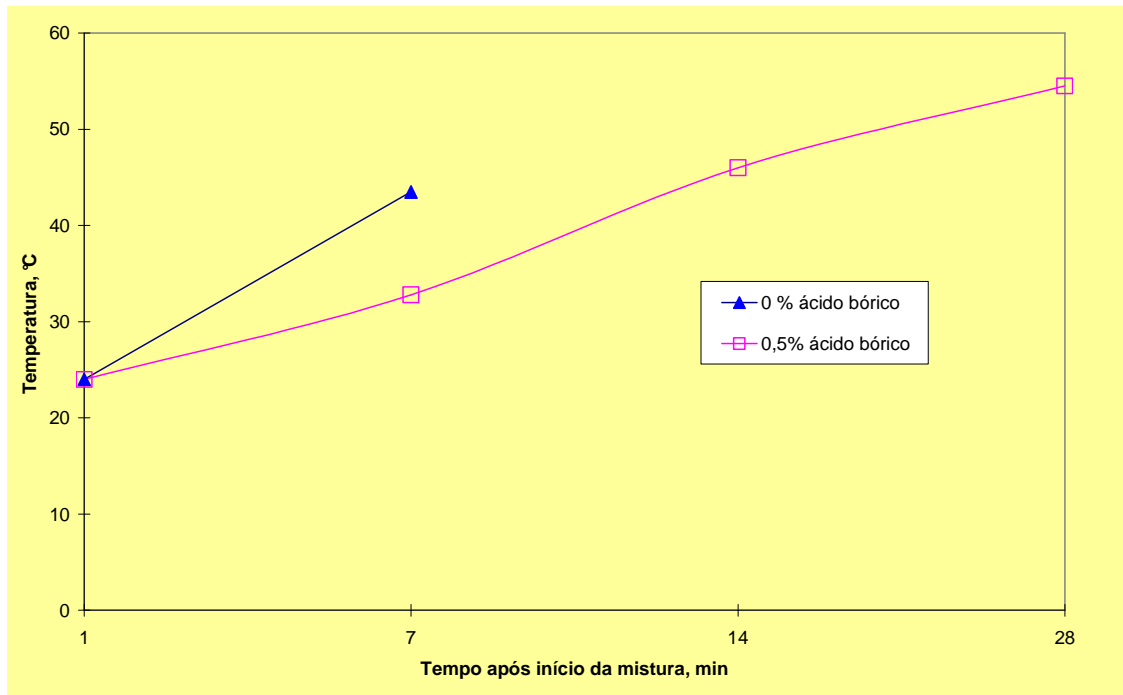
\* Q= quartzo; P= periclásio

O pH da solução após o início da mistura evolui de 4 para 8 em poucos minutos para a composição sem ácido bórico. Com a adição de ácido bórico, a evolução do pH é mais lenta, indo de 4 para 8 em cerca de 15min (Figura 5.48) devido à dissolução mais lenta do magnésio. Como consequência, a temperatura de reação sobe mais rapidamente para a composição sem ácido bórico (Figura 5.49). A evolução da RCTA com o tempo de cura para a composição com ácido bórico cresce mais lentamente nas primeiras horas, mas alcança valores superiores à 25MPa após 1 dia de cura (Figuras 5.50).

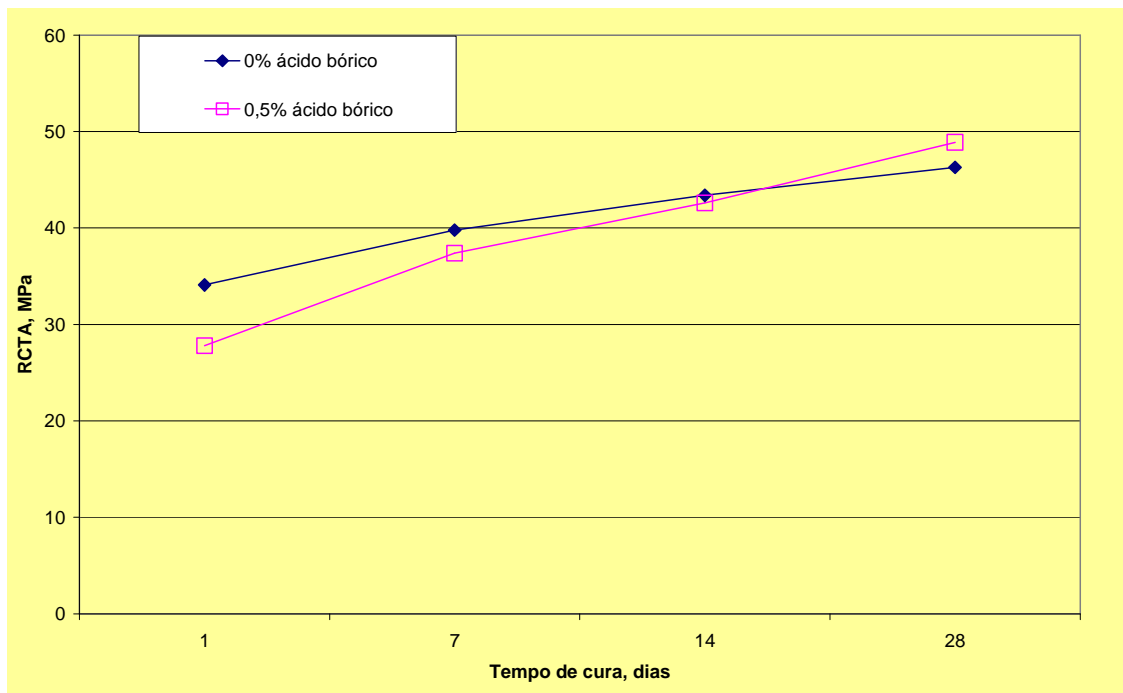


**Figura 5.48 – Evolução do pH com o tempo de início de mistura.**

A composição com ácido bórico possui DA mais baixa e PA mais alta com o tempo de cura (Figura 5.51). A umidade e PF das duas composições não apresentam diferenças significativas com o tempo de cura (Figura 5.52).



*Figura 5.49 – Evolução da temperatura de reação com o tempo após término da mistura.*



*Figura 5.50 – Evolução da RCTA com o tempo de cura.*

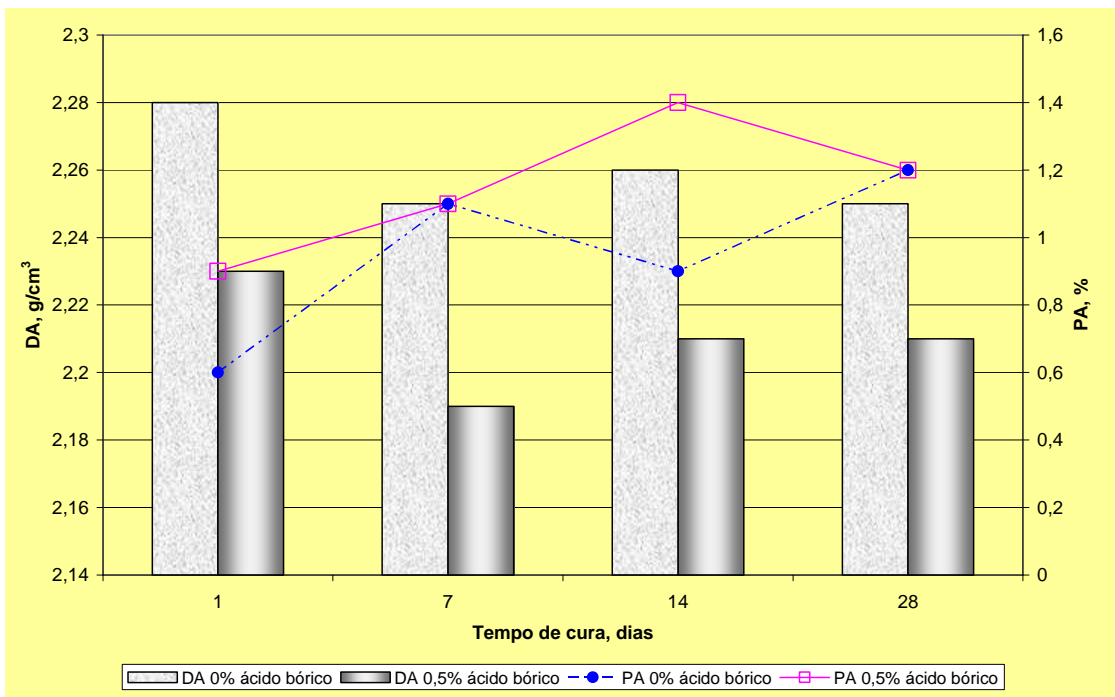


Figura 5.51 – Evolução da densidade aparente e porosidade aparente com o tempo de início de mistura.

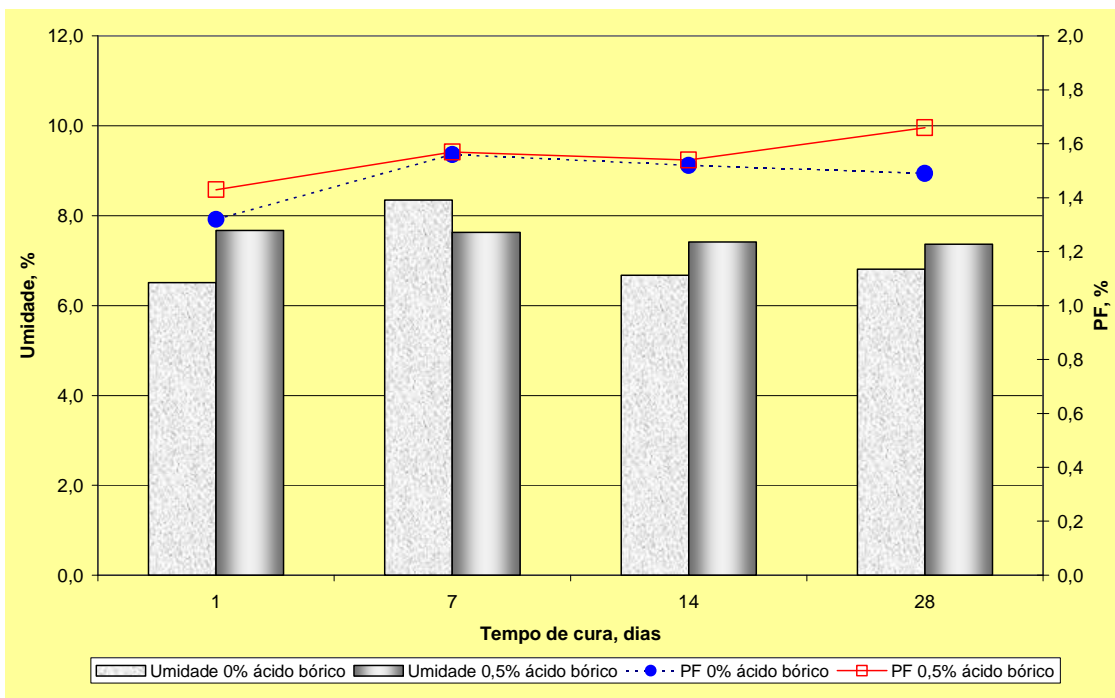
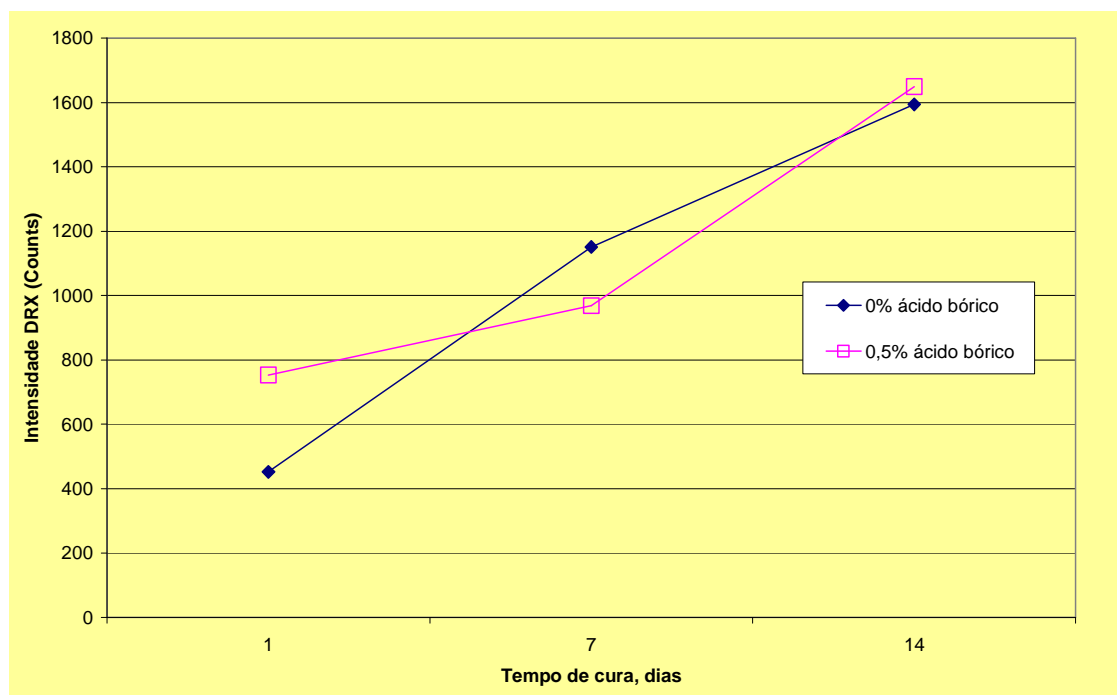


Figura 5.52 – Evolução da umidade e PF com o tempo de início de mistura.



A intensidade da raia 100 (DRX) do fosfato de potássio e magnésio para a composição com ácido bórico sobe mais rapidamente nas primeiras horas de cura mostrando uma melhor cristalização (Figura 5.53). O ordenamento da rede cristalina e consequente cristalização da fase  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  podem estar sendo influenciadas pela velocidade de dissolução do  $\text{MgO}$ .



*Figura 5.53 – Evolução da intensidade da raia 100 (DRX) da fase  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com o tempo de cura.*

Estudos de infravermelho com a amostra F40 mostram as seguintes raias de interesse:

Raias do quartzo:  $462\text{cm}^{-1}$ ;  $514\text{cm}^{-1}$ ;  $695\text{cm}^{-1}$ ;  $780\text{cm}^{-1}$ ;  $798\text{cm}^{-1}$ ;  $1090\text{cm}^{-1}$ ;  $1170\text{cm}^{-1}$

Raias do fosfato de magnésio e potássio hidratado –  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

a) raias do grupo  $\text{PO}_4$ , excluindo-se as bandas da água (Figura 5.56):  $433\text{cm}^{-1}$ ;  $454\text{cm}^{-1}$ ; ombro  $540\text{cm}^{-1}$ ;  $571\text{cm}^{-1}$  (segunda maior raia); ombro  $690\text{cm}^{-1}$ ;  $743\text{cm}^{-1}$ ; ombro  $798\text{cm}^{-1}$ ;  $875\text{cm}^{-1}$ ;  $1012\text{cm}^{-1}$  (maior raia); ombro  $1118\text{cm}^{-1}$ ;  $2358\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros de materiais com mais de 30 horas de mistura, observam-se raias bem formadas e que

mostram pouca alteração para períodos de 2 dias, 7 dias, 14 dias e 28 dias; conclui-se que, após 1 dia, o fosfato de potássio e magnésio já tem um bom nível de cristalinidade e que esta aumenta pouco, até o limite estudado de 28 dias;

b) raias da água de cristalização, obtidas nos espectros gerados usando-se o fluorolube como agente para dispersão das partículas sólidas (Figura 5.55): Caso as moléculas de água vibrassem sem qualquer distorção especial, apenas duas bandas intensas e abauladas seriam registradas: uma menor centrada em  $1630\text{cm}^{-1}$ , atribuída às deformações de dobramento e outra maior centrada a cerca de  $3430\text{cm}^{-1}$ , devida às vibrações de estiramento. Contudo, observa-se uma situação diferente: a banda de dobramento não é mais simples, mas mostra um ombro à  $1670\text{cm}^{-1}$  e o máximo acha-se deslocado para  $1608\text{cm}^{-1}$ ; as vibrações de estiramento acham-se deslocadas para um máximo em torno de  $2930\text{cm}^{-1}$ . Estas mudanças nas frequências de vibração da molécula de água são devidas a distorções nestas vibrações, originadas pela anisotropia existente no interior do cristal de  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versus a vibração em condições mais livres, como na água líquida, presente, por exemplo, como umidade nos poros dos materiais. Este fenômeno é observado em vários compostos inorgânicos hidratados (Farmer, 1974) e mesmo hidroxilados; um exemplo é o caso da gipsita (ou gesso cru) –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

As bandas de água, assim como as do grupo  $\text{PO}_4$ , não mostram outras variações significativas para períodos a partir de 30 horas (Figura 5.56) até o máximo estudado de 28 dias (Figura 5.57). Notaram-se algumas diferenças nos espectros de infravermelho entre amostras analisadas após apenas 5 horas de preparação (Figura 5.54) versus a mesma amostra, mas após 30 horas de preparação (Figura 5.56).

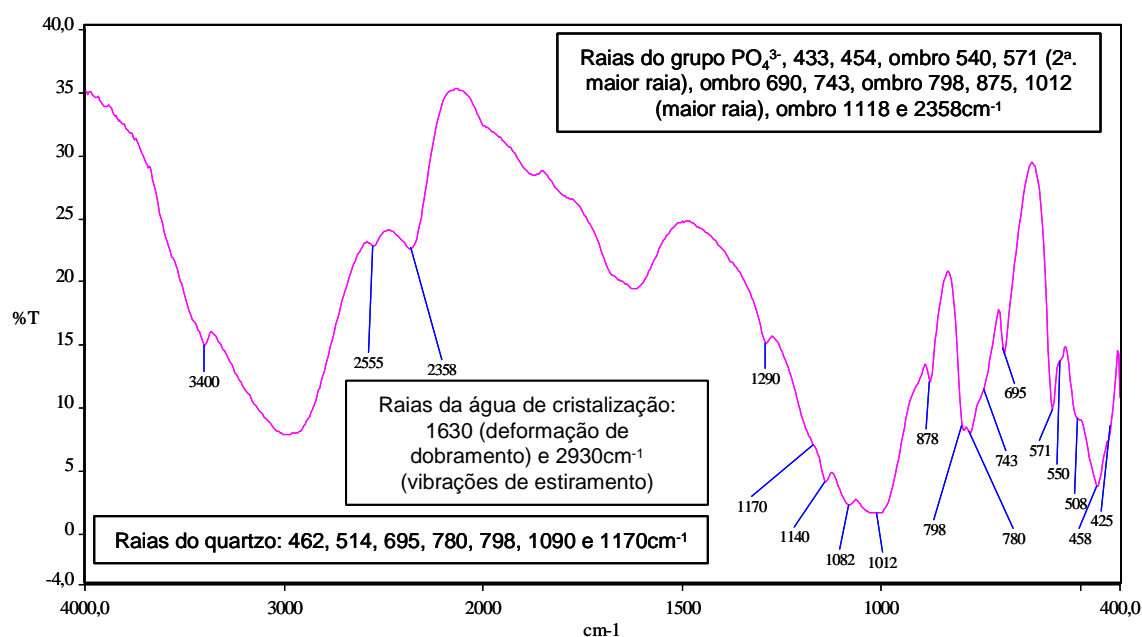
Raias adicionais no espectro de 5 horas:  $550\text{cm}^{-1}$ ;  $1140\text{cm}^{-1}$ ;  $1290\text{cm}^{-1}$ ;  $2555\text{cm}^{-1}$ ; além disto, o grupo de raias abaulado entre  $850\text{cm}^{-1}$  e  $1350\text{cm}^{-1}$  mostra-se mais largo no espectro de 5 horas, quando comparado àquele de 30 horas. Estes aspectos são interpretados como indicativos de um grau de organização (cristalização) menor da amostra de 5 horas comparativamente com a de 30 horas e mesmo as mais longas, como 28 dias (Figura 5.57).

Outras conclusões:

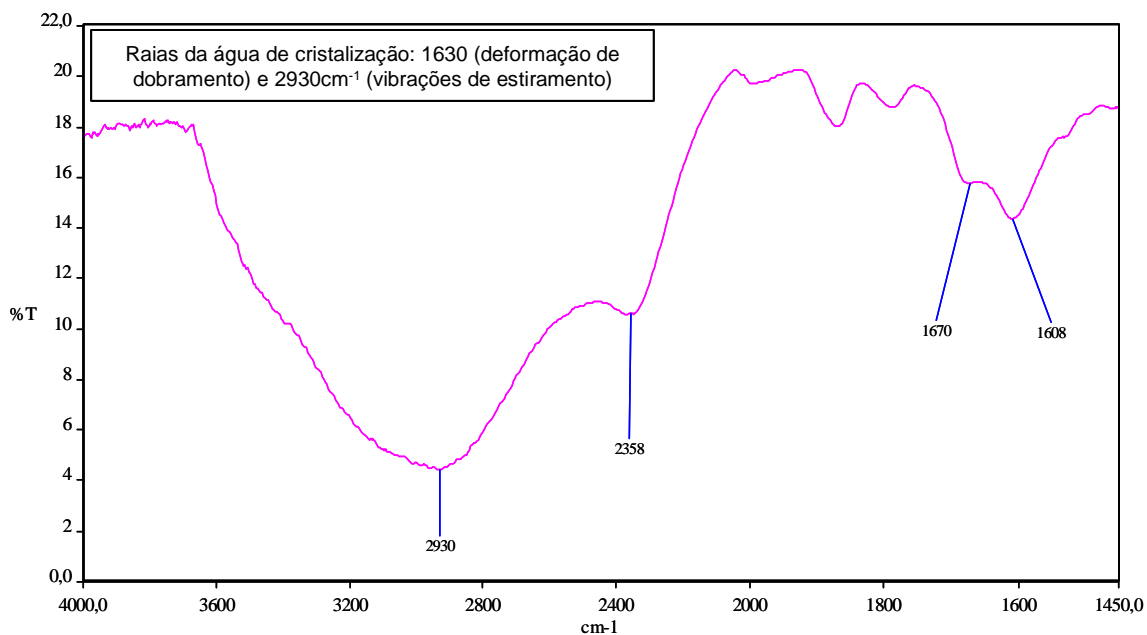
- a EIV não detectou qualquer diferença significativa em função da adição de ácido bórico aos concretos, nem mesmo para o período mais curto de 5 horas;

- os concretos preparados com outros grãos diversos de resíduos de refratários não mostraram diferenças significativas nos seus espectros de infravermelho, nos aspectos referentes ao ligante após a pega – fosfato de magnésio e potássio hidratado, p.ex. com grãos de material aluminoso (Figura 5.66);

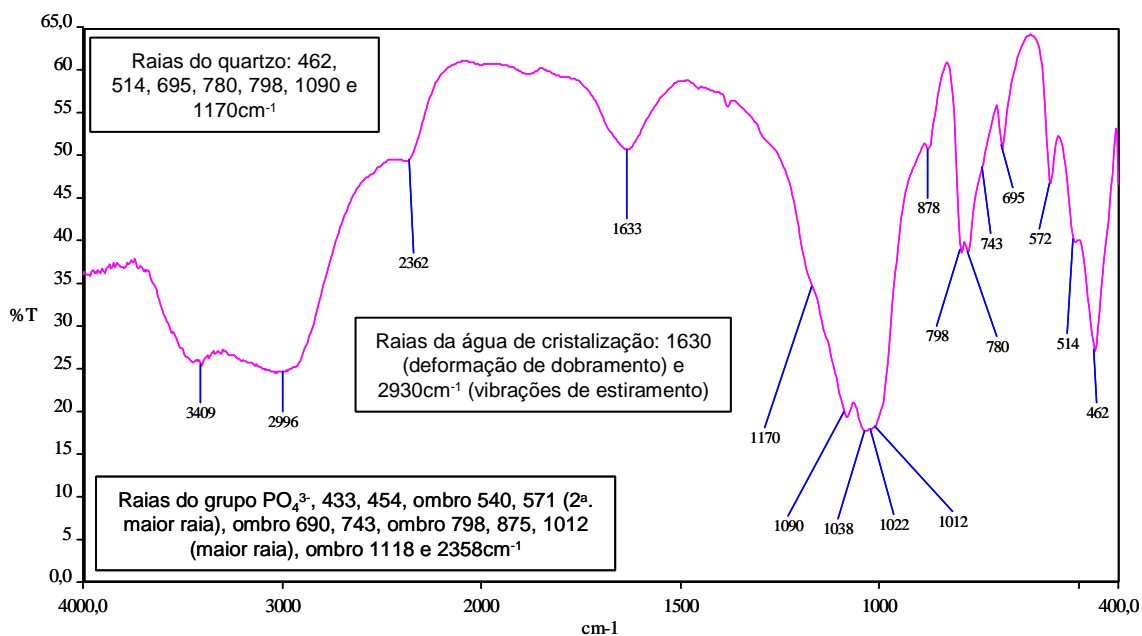
Estudos de porosimetria de mercúrio para a composição F40 mostraram que a distribuição de tamanho de poros afina à medida que se aumenta o tempo de cura (Figura 5.58), resultado do crescimento dos cristais de  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (fosfato de potássio e magnésio) preenchendo o interior dos poros.



**Figura 5.54 – Espectro de infravermelho para a composição F40 após 5h de cura.**



**Figura 5.55 – Espectro de infravermelho para a composição F40 após 30h de cura mostrando as raias da água de cristalização usando-se o fluorolube como agente de dispersão.**



**Figura 5.56 – Espectro de infravermelho para a composição F40 após 30h de cura.**

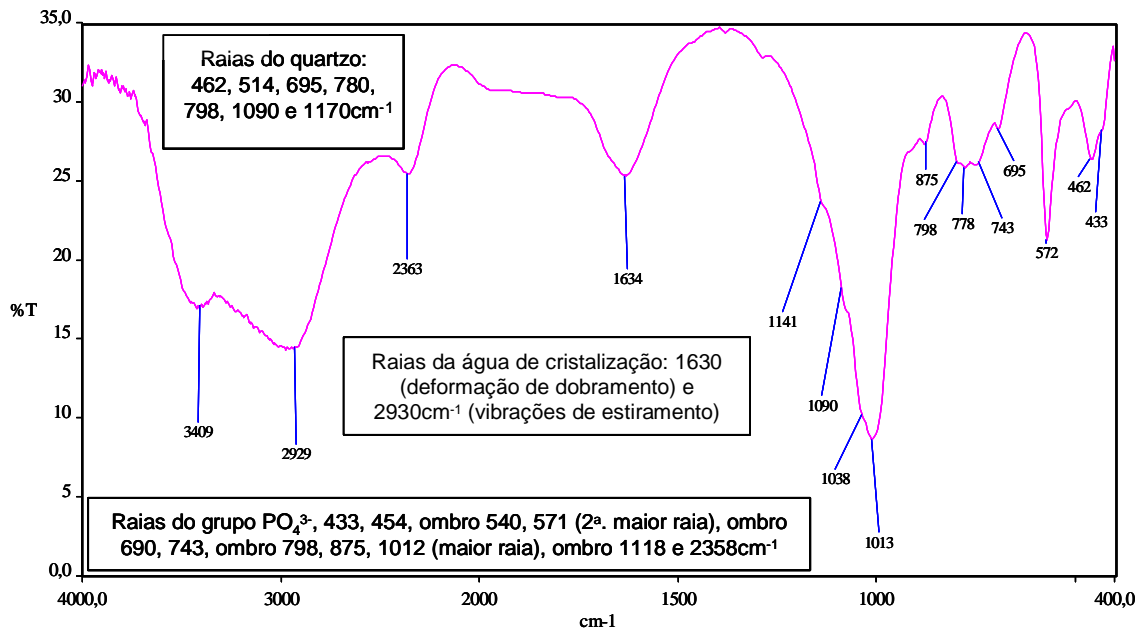


Figura 5.57 – Espectro de infravermelho para a composição F40 após 28 dias de cura.

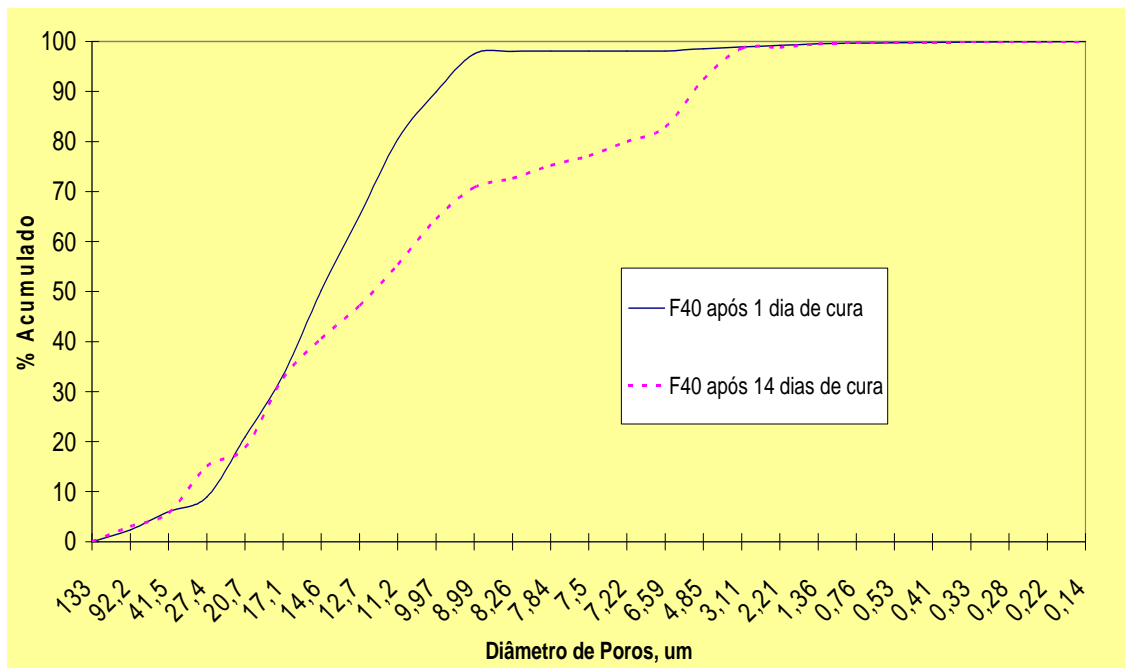


Figura 5.58 – Porosimetria de mercúrio para a composição F40 após 1 e 14 dias de cura.

#### **5.4.2. Estudo do sistema à base de fosfato de potássio e magnésio e resíduos refratários não básicos como agregado**

Após todos estes resultados com o uso do agregado padrão (areia de sílica), partiu-se para o estudo com o uso de resíduos refratários, objeto deste trabalho de tese. Os resíduos foram selecionados a partir de classes de refratários em função de sua importância econômica, demanda e impacto ambiental (Tabela V.22). Entre os resíduos refratários não básicos, foram testados materiais aluminosos com mais de 80%  $Al_2O_3$  (F42), aluminosos de 60 a 80%  $Al_2O_3$  (F43), concreto de alto teor em alumina contendo óxido de cromo (F44), alumina-carbeto de silício-carbono (F45) e sílico-aluminosos (F46).

Neste sistema com resíduos refratários não básicos, a ausência de MgO na composição destes agregados leva a tempos de pega adequados ao manuseio das peças (Figura 5.59). A DA e PA obtidas para estas composições são consequência mais da característica do agregado do que do processamento em si (Figura 5.60).

A evolução da RCTA com o tempo de cura mostrou excelentes resultados para todas as composições. Com apenas 1 dia de cura, todas as composições possuem mais de 20MPa de resistência e com mais de 28 dias todas elas alcançaram valores acima de 40MPa (Figura 5.61).

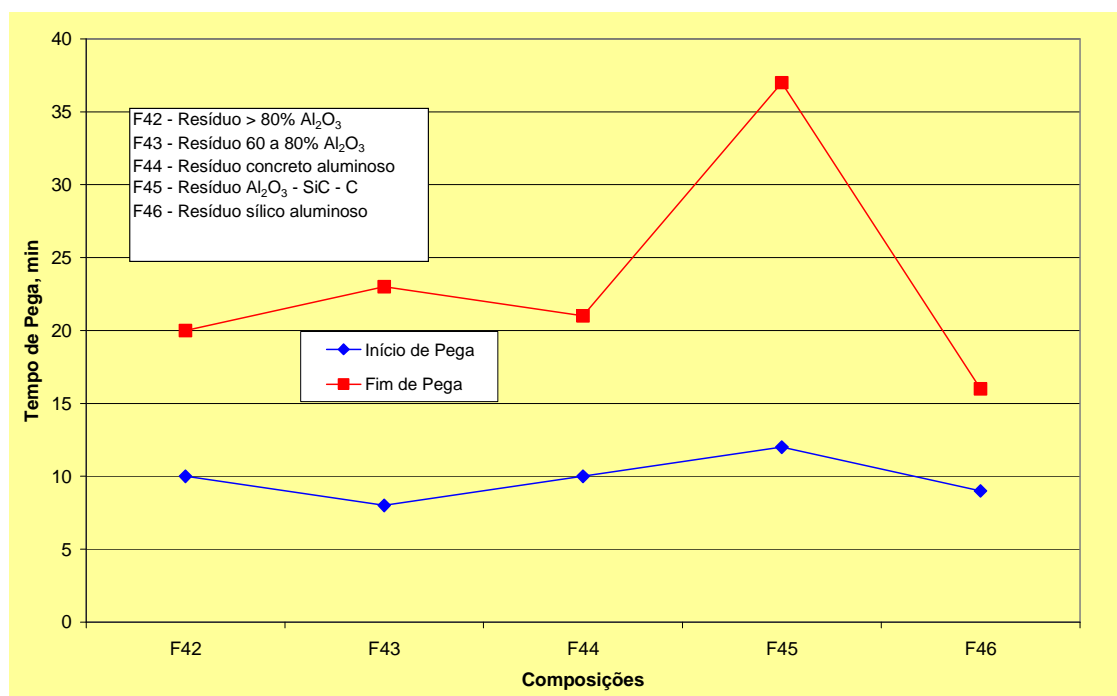
A variação linear dimensional (VLD) após tratamento térmico a 1200°C por 5h mostrou expansão para todas as composições (Figura 5.62), principalmente para a que contém resíduo de refratários de  $Al_2O_3$ -SiC-C. A formação de fase líquida na matriz, prevista através do diagrama  $KPO_3$  -  $Mg(PO_3)_2$  (Figura 3.31), surpreendentemente, não levou à contração das peças. Esta expansão pode estar associada a uma evolução de gases através de fase líquida viscosa presente no sistema, conhecida pelo fenômeno de intumescência (“bloating”). A RFQ a 1200°C (Figura 5.62), como era de se esperar, alcançou valores baixos, menores do que 2MPa, para todas as composições, limitando o uso destes materiais apenas em aplicações onde a temperatura não ultrapasse este patamar.

Tabela V.22 – Resíduos refratários não básicos: sistema de fosfato de potássio e magnésio

COMPOSIÇÕES		F42	F43	F44	F45	F46
<b>Componentes, %</b>						
Resíduo aluminosos > 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		71,0				
Resíduo aluminosos 60 a 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			71,0			
Resíduo concreto aluminoso				71,0		
Resíduo resinados de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C					71,0	
Resíduo sílico-aluminosos						71,0
Sínter M-20 < 75µm		12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Fosfato de potássio monobásico		17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Ácido bórico		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Água		8,0	9,0	7,5	11,0	8,0
<b>Granulometria (%)</b>	+ 4,75mm	0,0	0,0	10,2	0,0	0,3
	4,75 / 2,36mm	12,5	6,0	15,3	0,0	6,0
	2,36 / 1,70mm	7,8	7,8	5,9	0,0	7,7
	1,70 / 1,00mm	12,3	13,2	6,3	0,0	12,0
	1,00mm / 600µm	14,5	18,5	10,9	0,1	9,2
	601 / 212µm	26,6	28,8	22,6	43,3	17,4
	213 / 75µm	9,3	12,0	10,0	18,6	9,9
	- 75µm	17,1	13,7	18,8	38,0	37,5
<b>Análise química %</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,9	44,7	62,7	62,6	35,4
	SiO <sub>2</sub>	6,8	19,6	3,6	7,9	33,1
	MgO	14,7	14,3	13,5	14,6	11,7
	CaO	0,2	0,2	0,9	0,1	0,1
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,2	2,3	0,2	0,2
	TiO <sub>2</sub>	0,8	1,2	0,2	0,3	2,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,2	0,9	0,7	1,6
	MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,3	11,6	10,0	8,7	9,7
	Na <sub>2</sub> O	0,4	0,2	0,5	0,6	0,1
K <sub>2</sub> O	6,3	6,6	5,3	4,1	5,7	
<b>Tempo de pega, min</b>	Inicial	10	8	10	12	9
	Final	20	23	21	37	16
<b>DA (g/cm<sup>3</sup>) PA (%)</b>	após 24h	2,56	2,28	2,75	2,21	2,22
		7,2	13,5	2,7	9,8	4,9
<b>RCTA MPa</b>	após 1dia	21,0	20,3	23,8	28,1	43,5
	após 7dias	42,4	40,3	50,8	36,5	45,1
	após 14dias	42,6	38,4	50,0	38,0	60,7
	após 28 dias	50,7	50,2	56,4	46,2	57,0
<b>DRX</b>	Coríndon		Mulita	Coríndon	Coríndon	Cristobalita
	Periclásio		Periclásio	Periclásio	KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Mulita
	Mulita		Coríndon	KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Periclásio	Periclásio
	KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O		Andaluzita	Eskolite	SiC	KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
			KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Espinélio	Alumina Beta	Coríndon
				Alum.Beta	Alumínio	Rutilo
<b>Queima a 1200°C; 5h</b>						
Variação Linear (%)		2,2	1,2	2,0	5,3	1,4
Variação Volumétrica (%)		7,6	4,8	7,1	17,8	4,1
<b>RFQ 1200°C; 3h (MPa)</b>		0,20	0,14	0,20	0,31	1,61
<b>Umidade %</b>	após 1dia	6,16	7,68	6,16	9,42	7,34
	após 7dias	6,86	7,60	6,89	9,64	7,97
	após 14dias	6,68	7,63	6,35	9,55	7,78
	após 28 dias	6,20	7,70	6,20	9,33	7,92
<b>PF %</b>	após 1dia	1,59	1,73	2,40	4,26	1,58
	após 7dias	1,57	1,61	2,51	4,31	1,55
	após 14dias	1,53	1,61	2,47	4,54	1,55
	após 28 dias	1,60	1,70	2,40	4,14	1,55

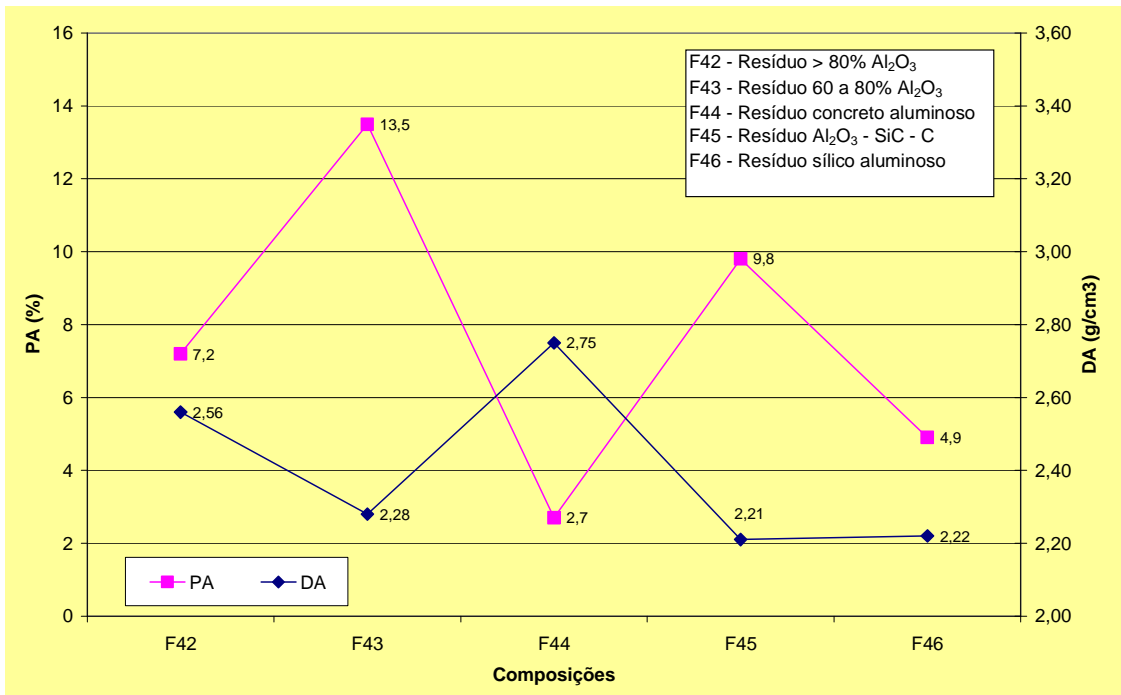
As composições não mostraram diferenças significativas na evolução da umidade e PF com o tempo de cura (Tabela V.22 e Figura 5.63). Uma alteração nestes valores poderia demonstrar uma alteração no percentual de água livre com o tempo de cura. A análise termogravimétrica (ATG) mostrou uma perda gradual de água, mais acentuada em torno de 107°C, desde temperaturas em torno de 60°C até cerca de 200°C (Figuras 5.64, 5.72, 5.83, 5.88 e 5.94). Em estudos de microsonda eletrônica, com a presença de alto vácuo, verificou-se que a fase gel do material permanece presente, mesmo após secagem a 110°C.

A DRX de todas as composições mostrou fases que seriam esperadas para estes sistemas, além das fases periclásio e fosfato de potássio e magnésio (Tabela V.22 e Figuras 5.65, 5.73, 5.84, 5.89 e 5.95). As fotografias da macroestrutura das composições acima mostram a presença de bolhas de tamanho variado, resultantes da reação exotérmica forte entre o fosfato de potássio e o MgO (Figuras 5.67, 5.74 e 5.90).

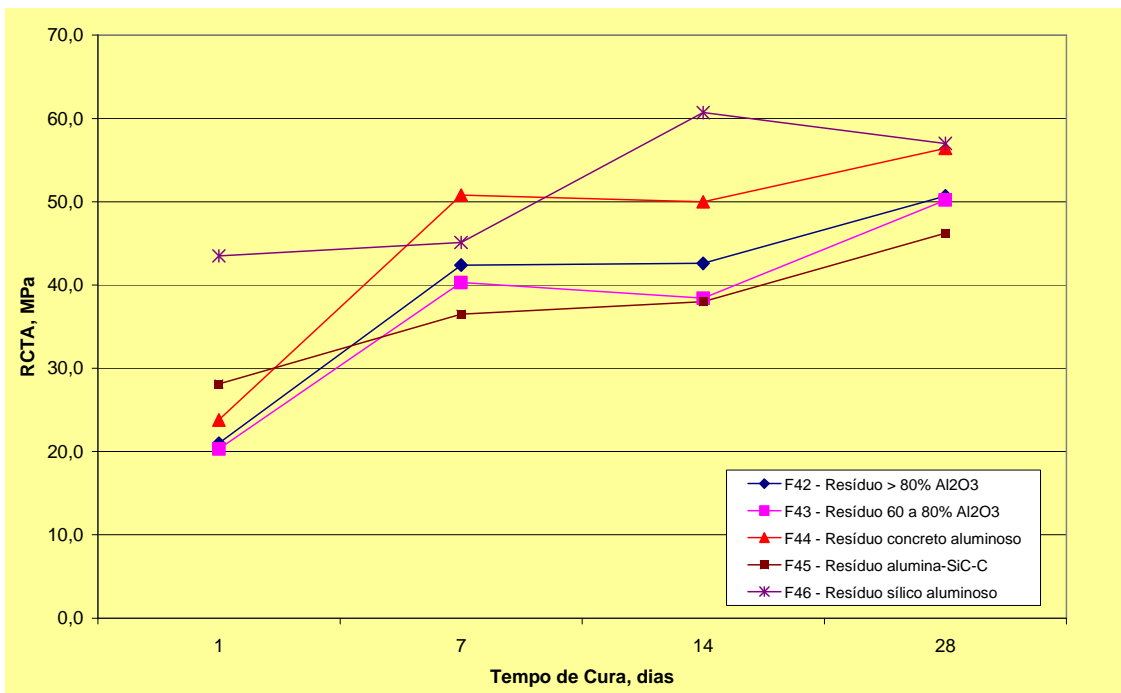


**Figura 5.59 – Tempo de pega para composições com resíduos não básicos.**

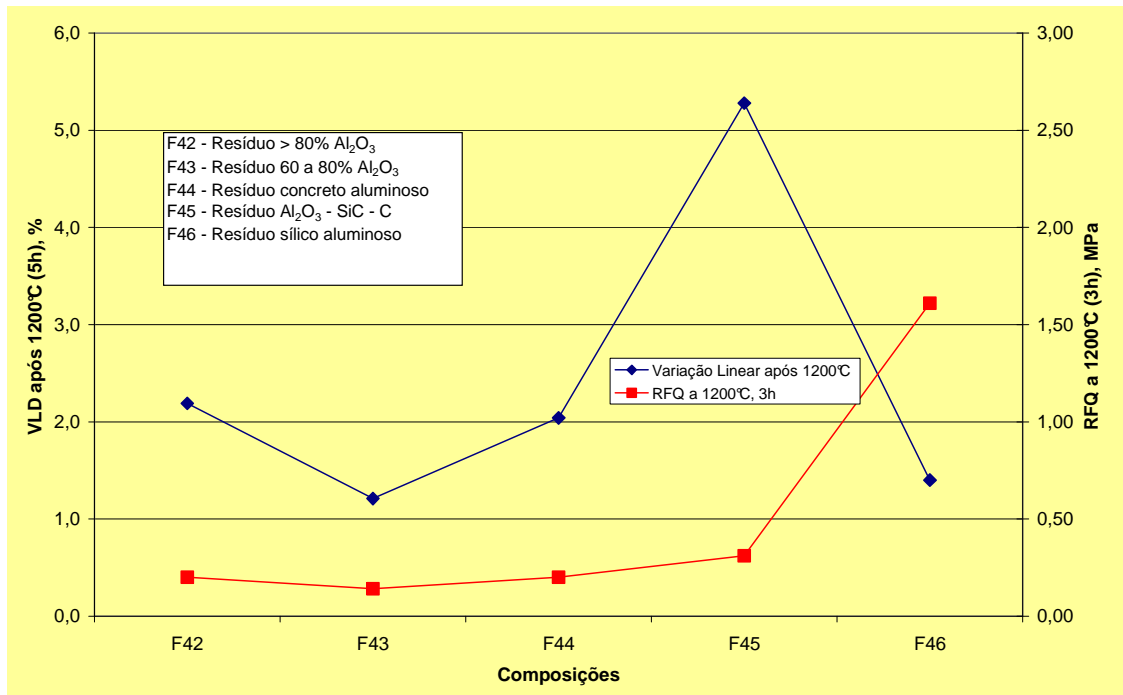




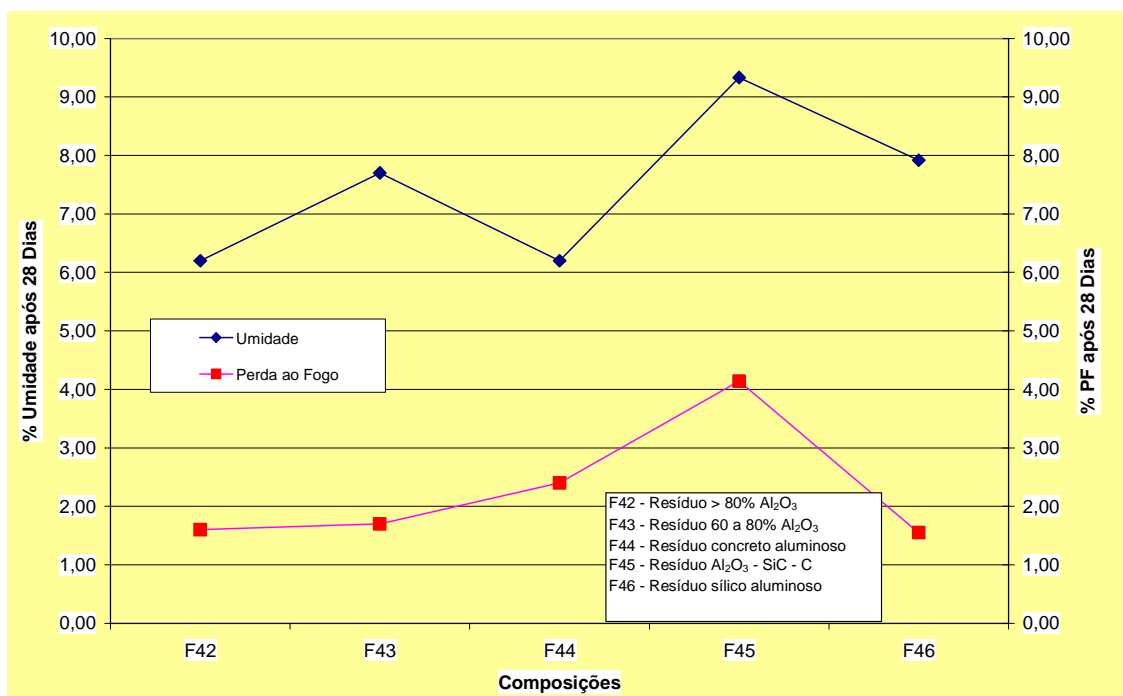
**Figura 5.60 – Densidade aparente e porosidade aparente (após cura por 24h) para composições com resíduos não básicos.**



**Figura 5.61 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para composições com resíduos não básicos.**



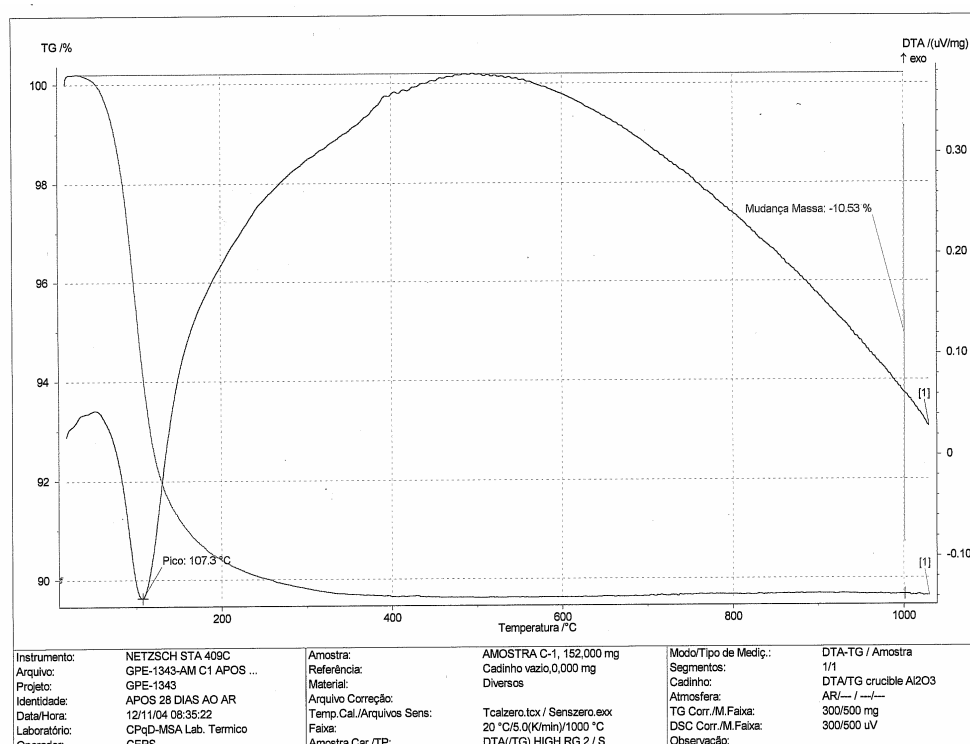
**Figura 5.62 – VLD após tratamento térmico a 1200°C e RFQ a 1200°C para composições com resíduos não básicos.**



**Figura 5.63 – %Umidade e %PF após cura por 28 dias para composições com resíduos não básicos.**

As microestruturas da composição F42 (agregado aluminoso >80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mostram agregados aluminosos de composição mineralógica heterogênea, característica de resíduos de fontes diversas (Figura 5.68) e bolhas (Figura 5.69). O mapeamento dos elementos químicos pela microsonda eletrônica mostra uma região com boa distribuição do magnésio, potássio e fósforo (Figura 5.70) e o espectro da matriz (Figura 5.71) mostra uma composição rica nestes elementos.

As microestruturas da composição F43 (agregado aluminoso de 60 a 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mostram uma migração da fase ligante para o interior da bolha (Figura 5.75) e agregados bastante heterogêneos (Figura 5.76). O mapeamento dos elementos químicos pela microsonda eletrônica mostra com detalhes a migração de potássio, fósforo e magnésio para o interior da bolha (Figura 5.77) e em outra região da seção mostra uma má dissolução do  $\text{MgO}$  (Figura 5.78).



**Figura 5.64 – ATG da composição F42 após 28 dias de cura.**

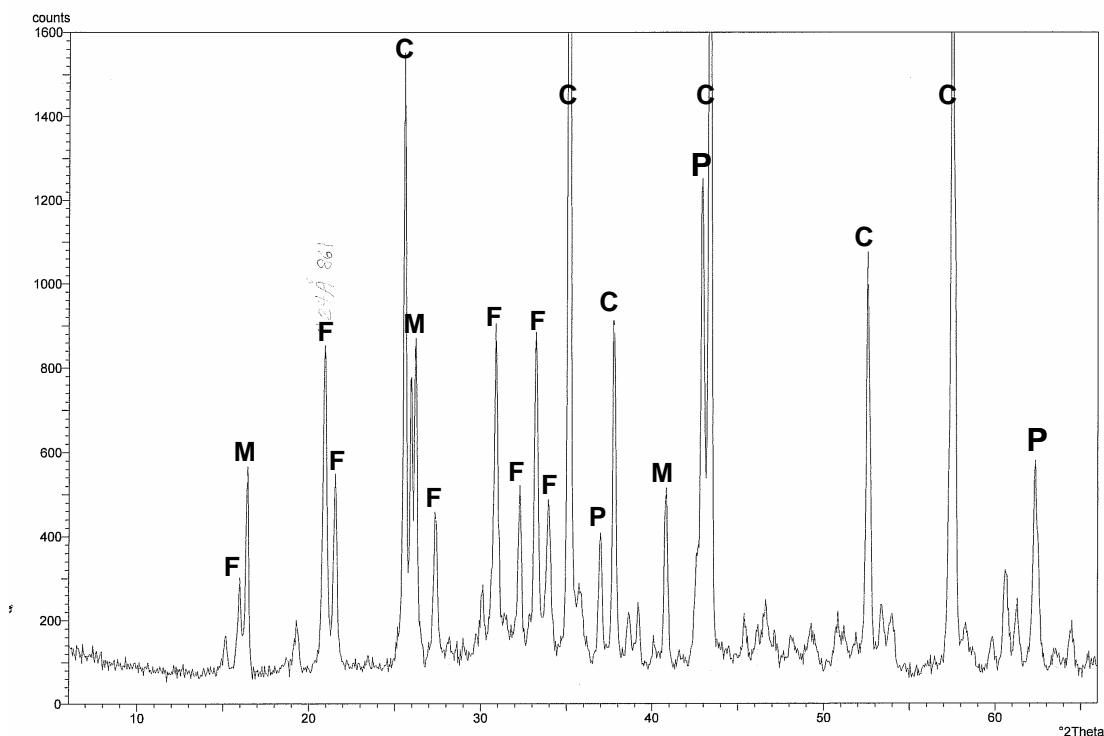


Figura 5.65 – DRX da composição F42 após 28 dias de cura (F=  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ , M= mulita, P= periclásio, C= coríndon).

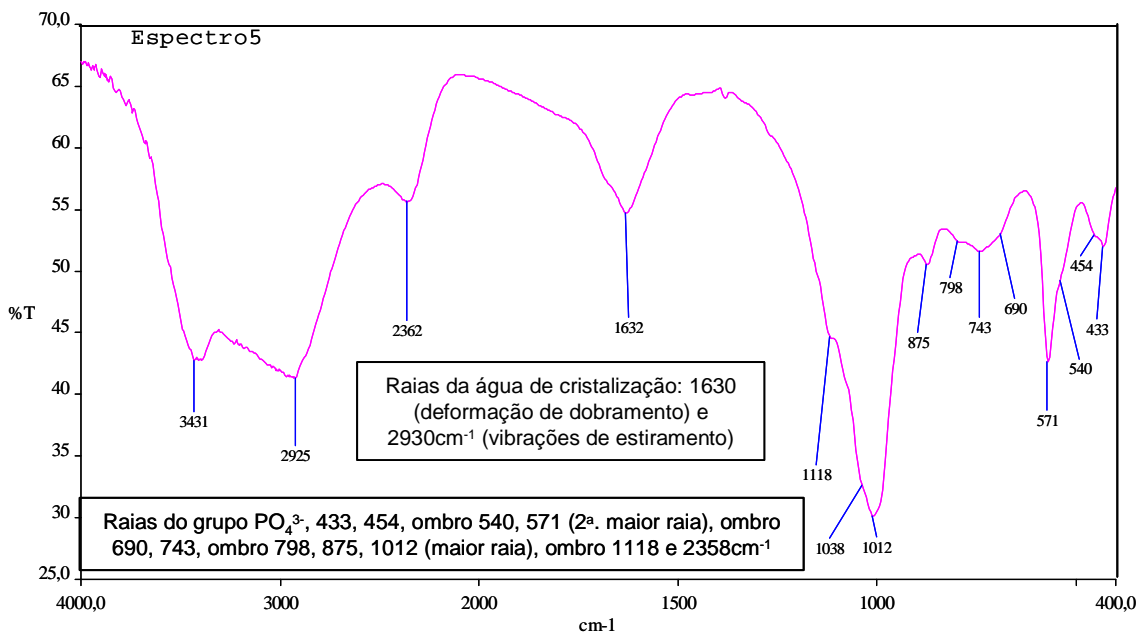
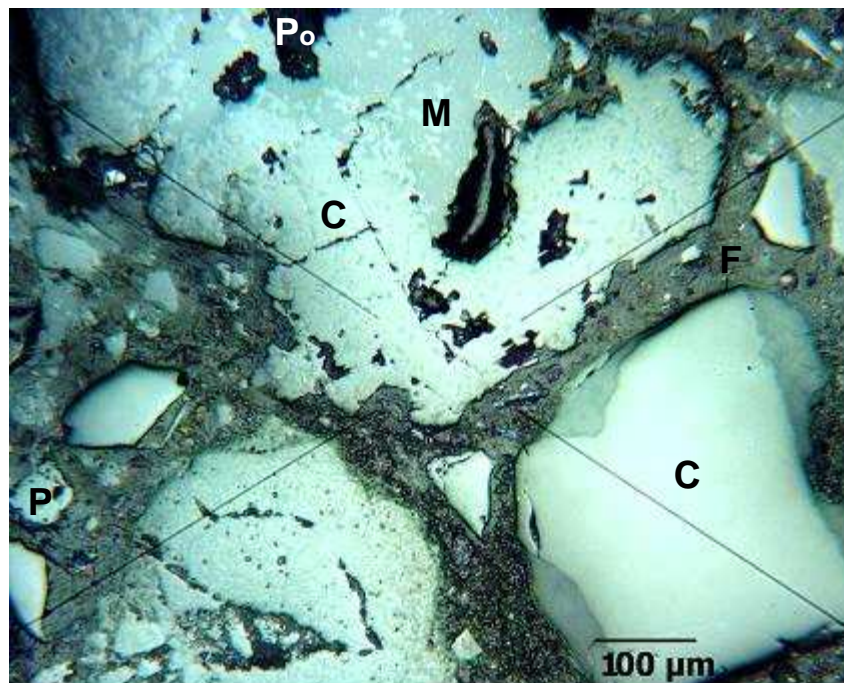


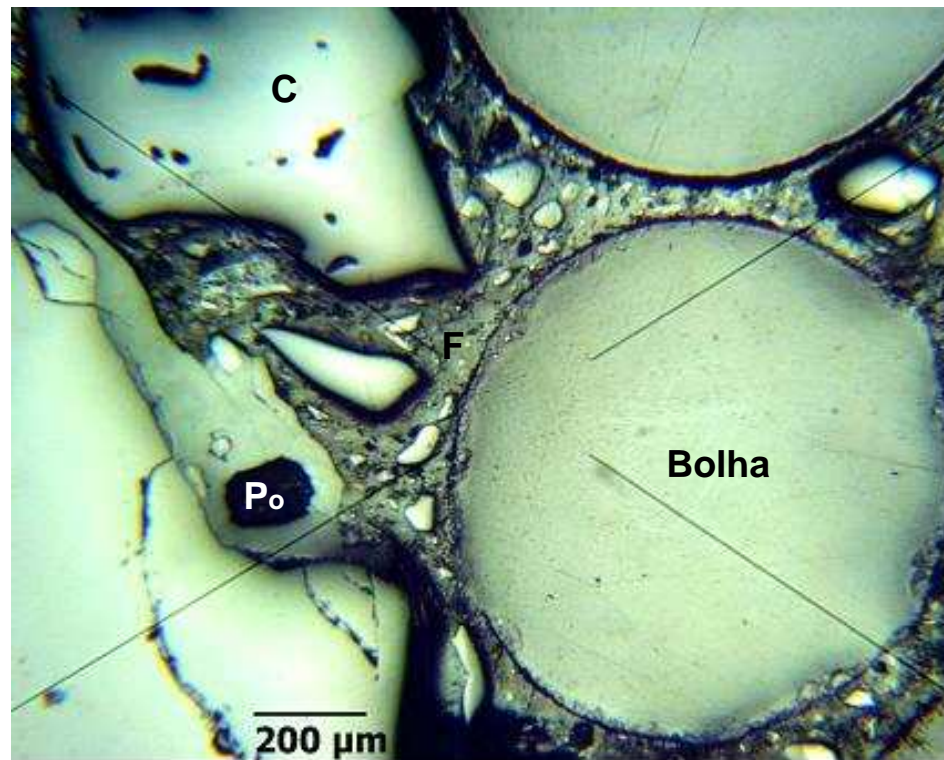
Figura 5.66 – Espectro de infravermelho para a composição F43 após 28 dias de cura.



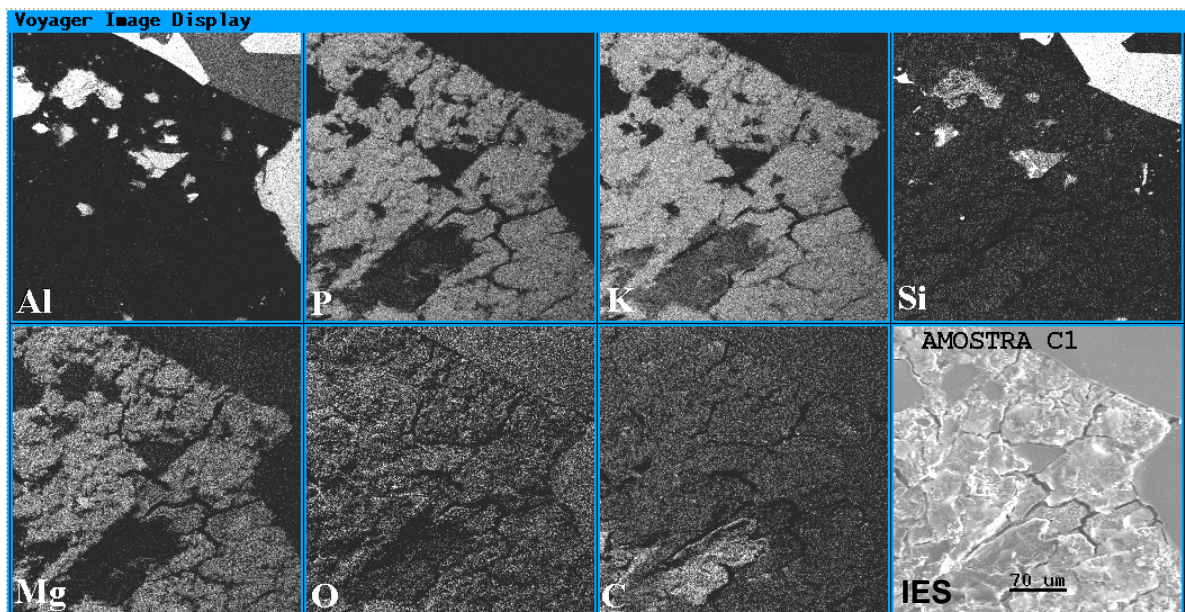
*Figura 5.67 – Fotografia macroestrutural da composição F42.*



*Figura 5.68 – Fotografia microestrutural da composição F42 destacando grão do resíduo e a matriz; C= coríndon, M= mulita, P= periclásio, Po= poro, F= KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.*



*Figura 5.69 – Fotografia microestrutural da composição F42 mostrando bolhas;  
C= coríndon, Po= poro, F= KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.*



*Figura 5.70 – Varredura de elementos químicos para a composição F42.*

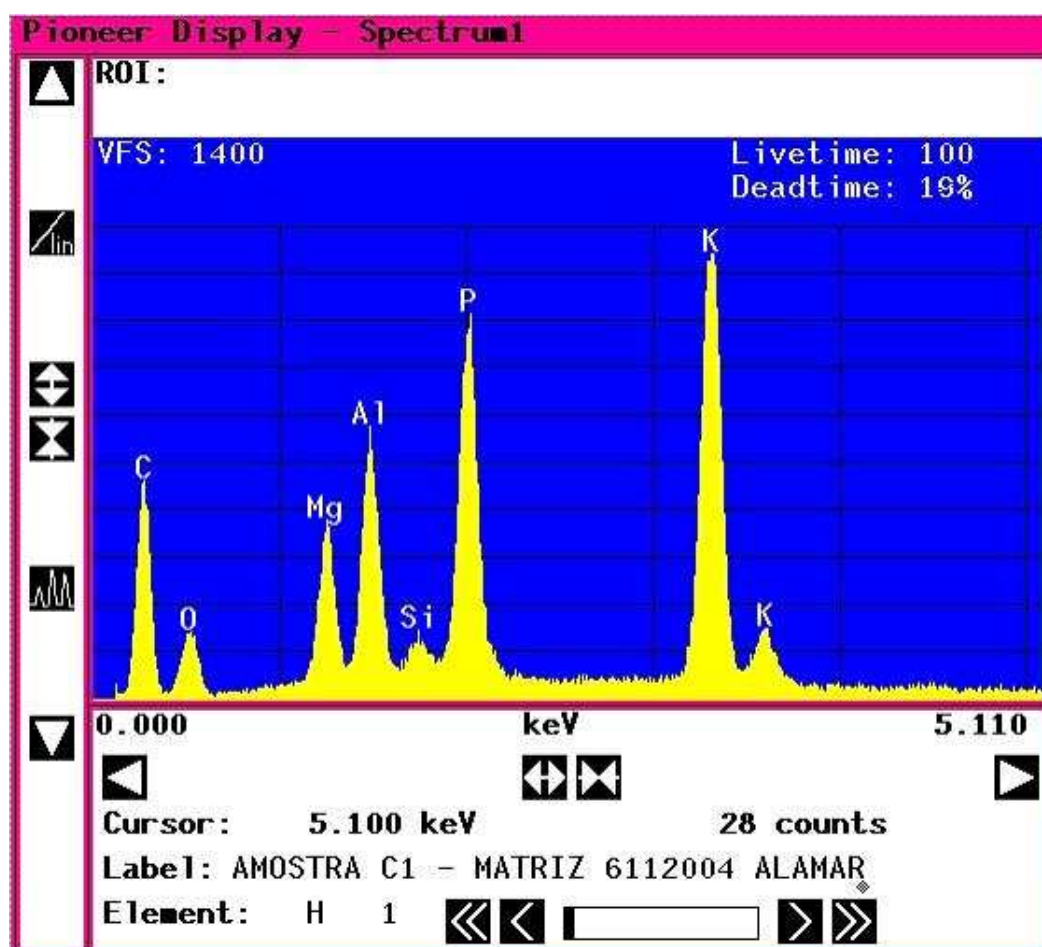


Figura 5.71 – Espectro da matriz da composição F42.

AMOSTRA F42 - MATRIZ 6112004

Chi-sqd +AD0- 40.11		Livetime +AD0- 100.0 Sec. Standardless Analysis			
Element	Relative Error	Net Error	k-ratio (1-Sigma)	Counts (1-Sigma)	
Al-K	0.11537	0.00322	7790	217	
P -K	0.25602	0.00450	13308	234	
K -K	0.54910	0.00691	19245	242	
Si-K	0.01685	0.00342	1054	214	
Mg-K	0.06265	0.00220	4662	164	

Bence-Albee Analysis 15.00 kV 37.28 Deg		No. of Iterations 2		
Oxide Formula	Oxide Wt +ACU-	Stoich- iometry	Beta Factor	k-ratio (calc)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.47	Al- 2.992	1.1197	0.1382
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37.22	P - 5.169	1.0917	0.3409
K <sub>2</sub> O	37.04	K - 7.753	1.0896	0.3400
SiO <sub>2</sub>	2.41	Si- 0.395	1.1271	0.0214
MgO	7.86	Mg- 1.923	1.1385	0.0690
O	O-24.000			
Total	100.00			

Stoichiometry results are based upon 24 Oxygen atoms

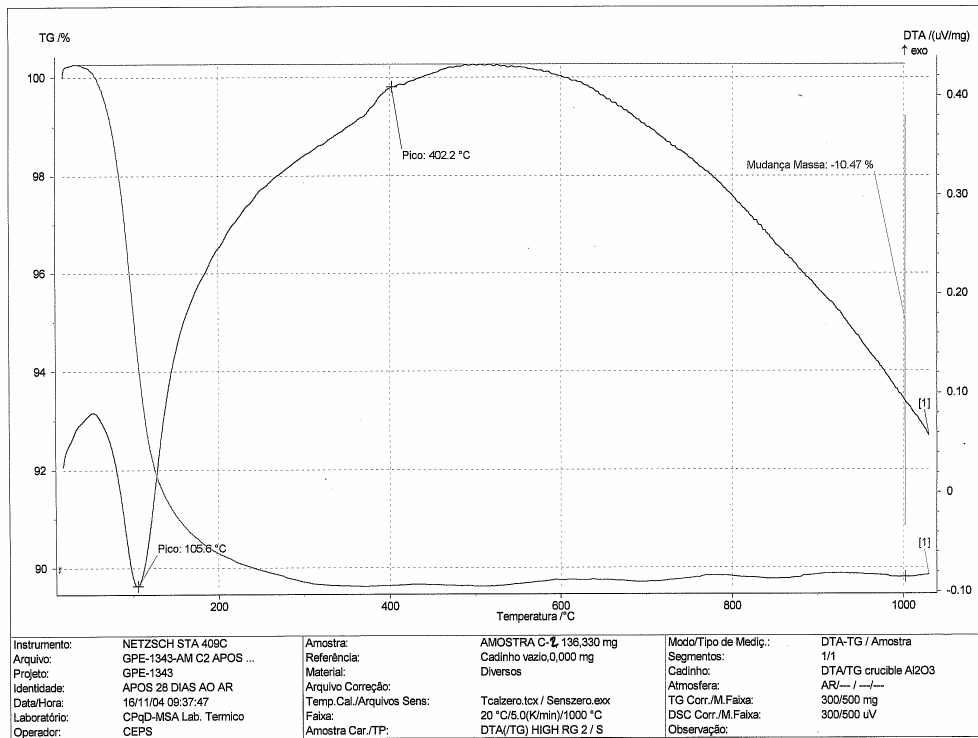


Figura 5.72 – ATG da composição F43 após 28 dias de cura .

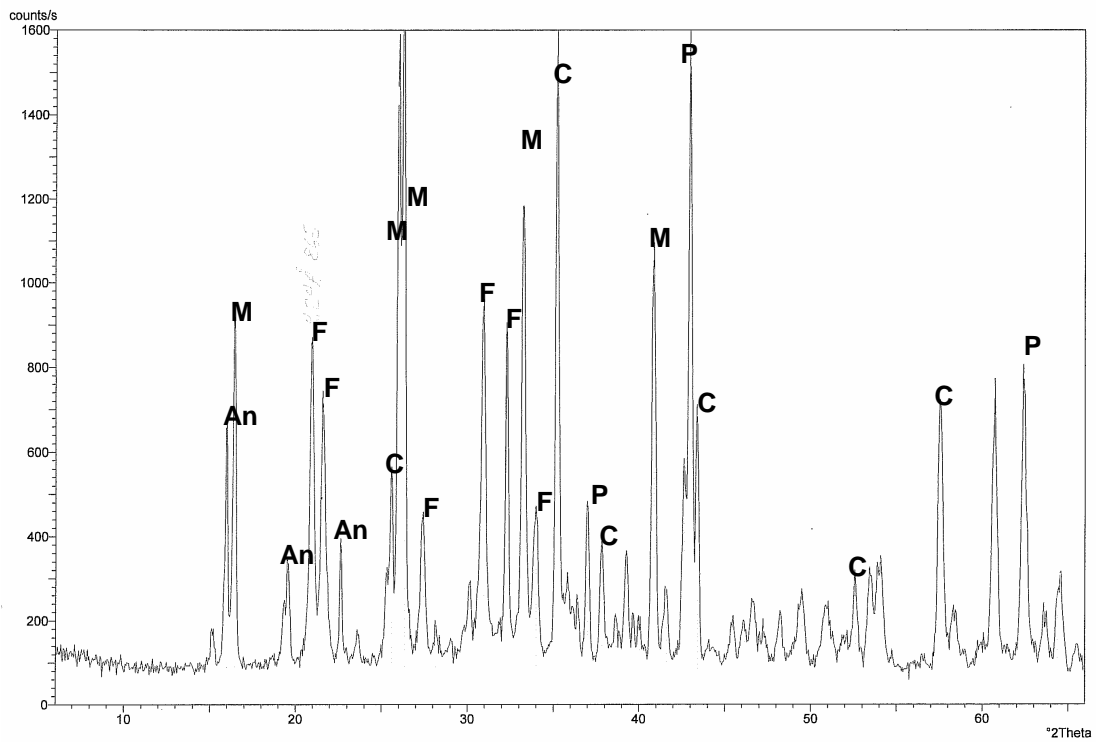
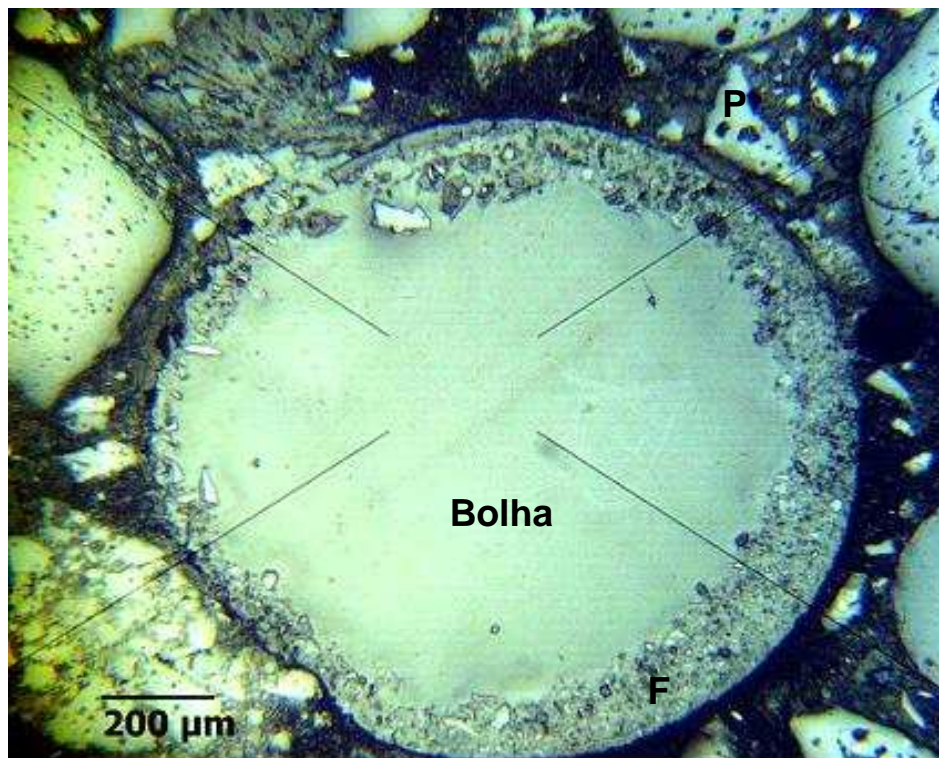


Figura 5.73 – DRX da composição F43 após 28 dias de cura (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M= mulita, C= coríndon, An= andaluzita, P= periclásio).



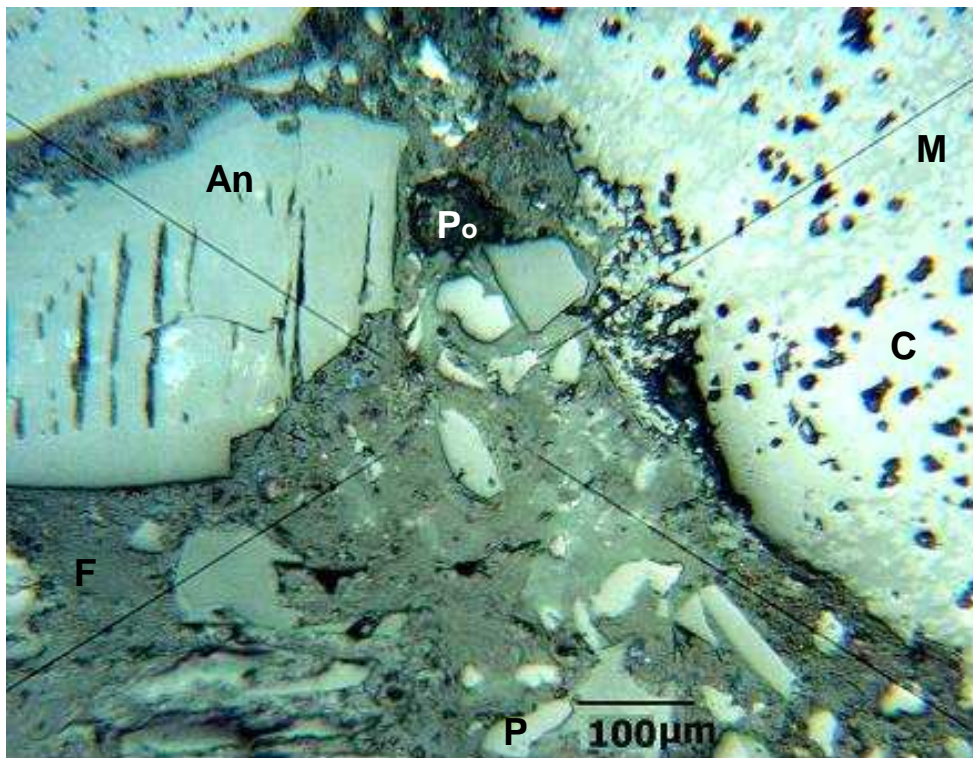


*Figura 5.74 – Fotografia macroestrutural da composição F43.*

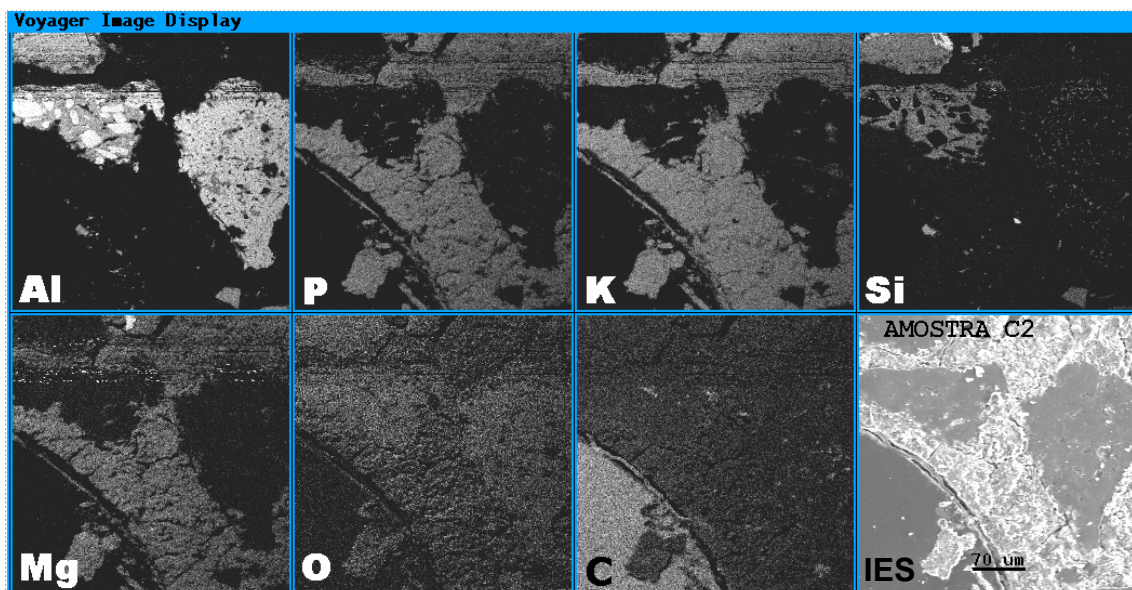


*Figura 5.75 – Fotografia microestrutural da composição F43 mostrando bolhas;*

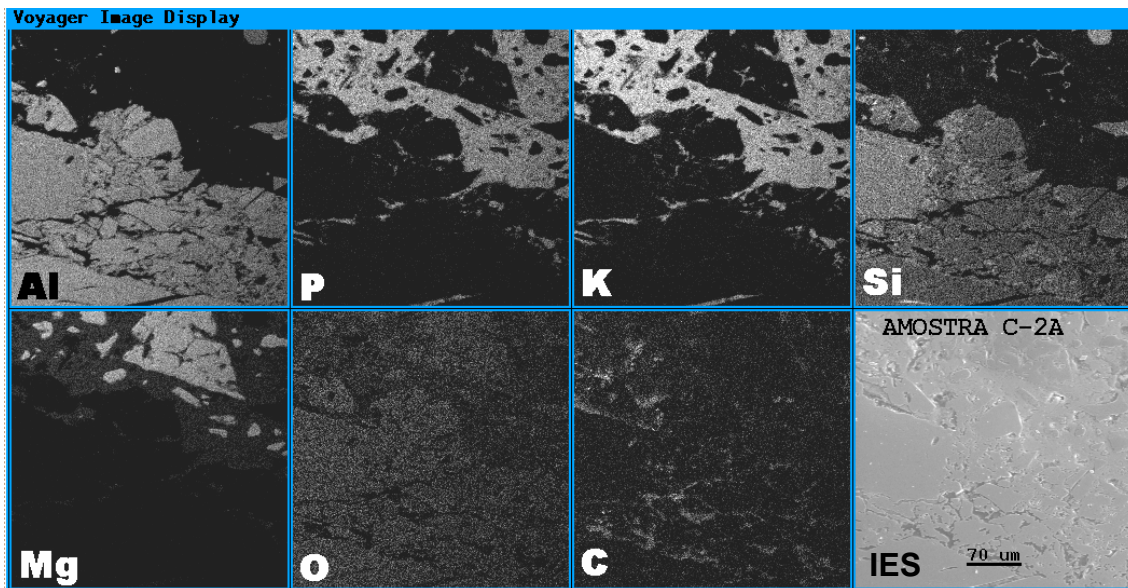
*P= periclásio, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Figura 5.76 – Fotografia microestrutural da composição F43 destacando grão do resíduo e a matriz ; C= coríndon, M= mulita, An= andaluzita, P= periclásio, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Po= poro.*

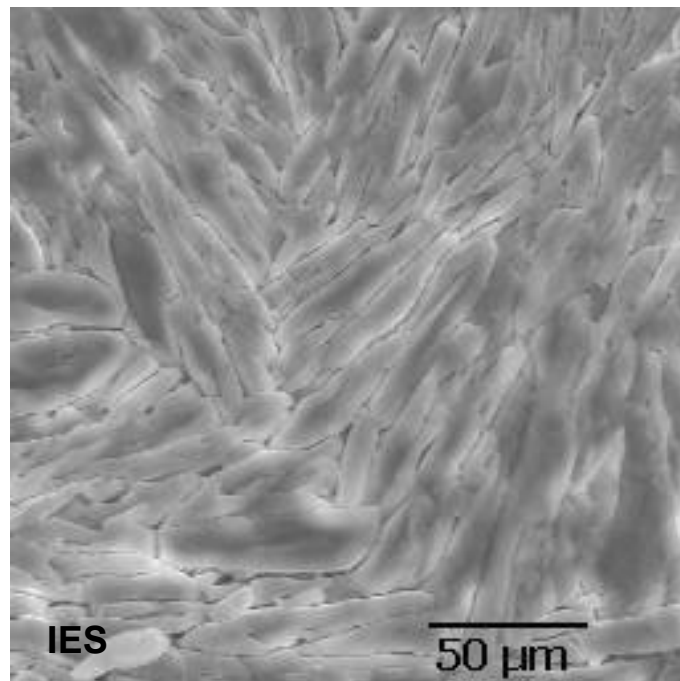


*Figura 5.77 – Varredura de elementos químicos para a composição F43.*



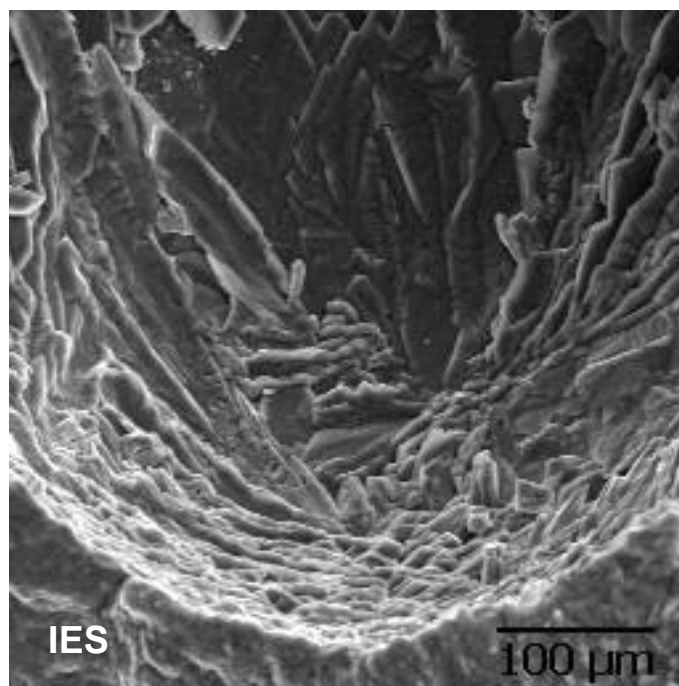
*Figura 5.78 – Varredura de elementos químicos para a composição F43 mostrando uma pior distribuição do Mg.*

A análise da microestrutura do fundo de uma bolha (fratura de uma amostra da composição F43), revela o crescimento dos cristais de fosfato de potássio e magnésio impermeabilizando a estrutura (Figura 5.79).

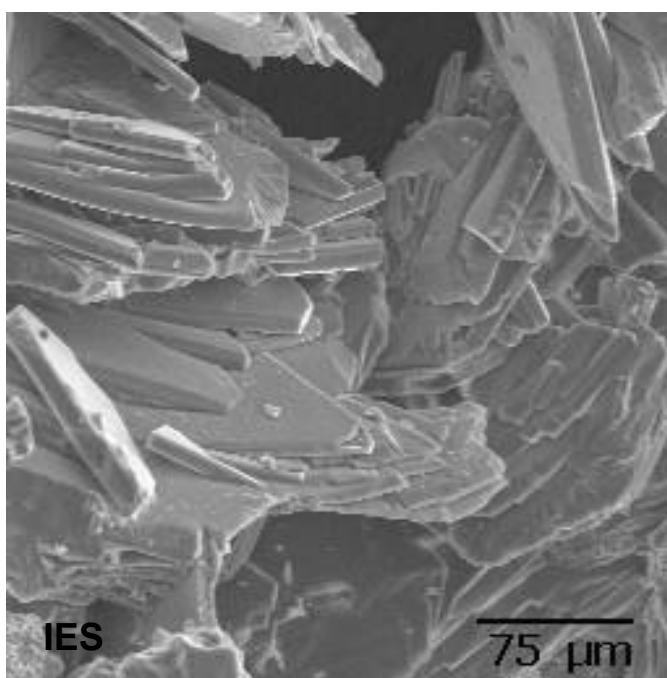


*Figura 5.79 – Fotografia microestrutural mostrando o fundo de uma bolha da composição F43.*

Outra microestrutura mostra uma visão de toda uma bolha (Figura 5.80). Detalhe dos cristais da matriz desta mesma amostra mostra o empilhamento dos cristais de  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Figuras 5.81 e 5.82).



*Figura 5.80 - Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando uma bolha .*



*Figura 5.81 - Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando a matriz .*

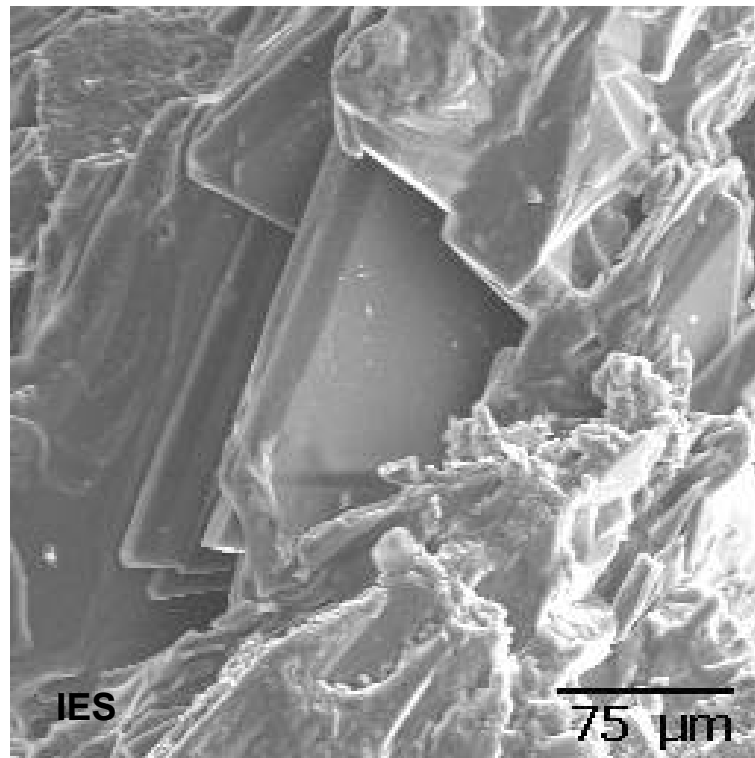


Figura 5.82 – Fotografia microestrutural da fratura da composição F43 mostrando a matriz .

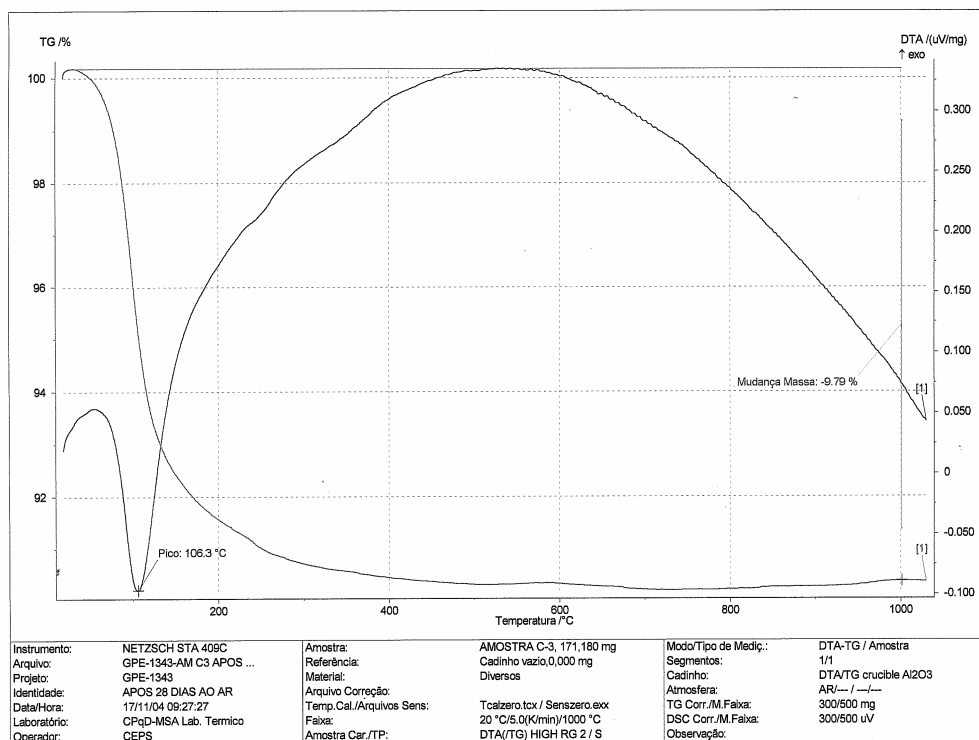
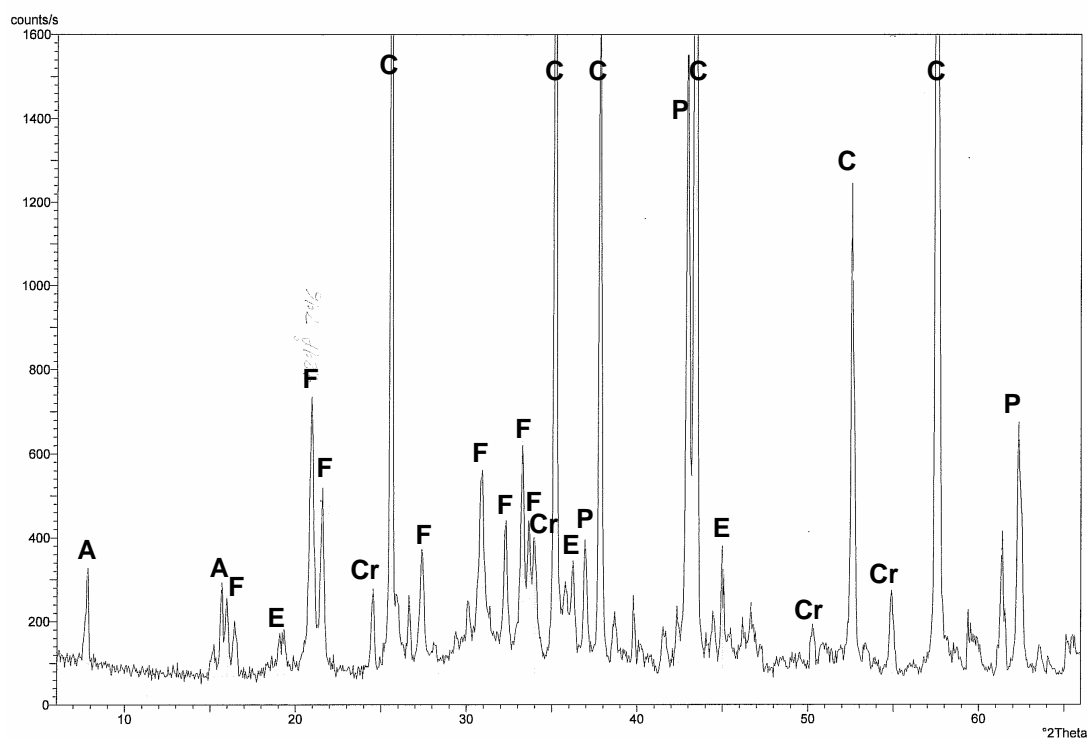


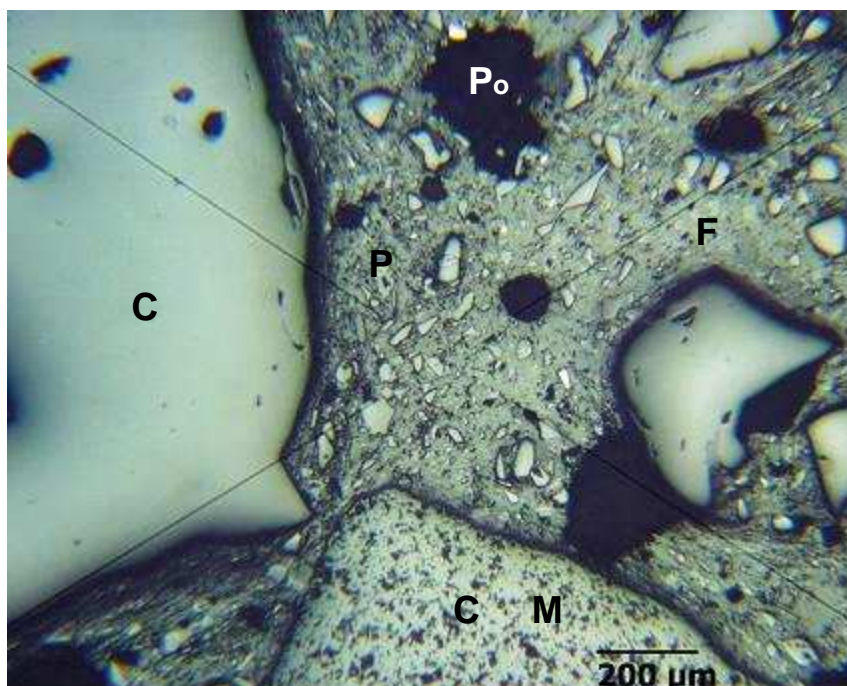
Figura 5.83 – ATG da composição F44 após 28 dias de cura .



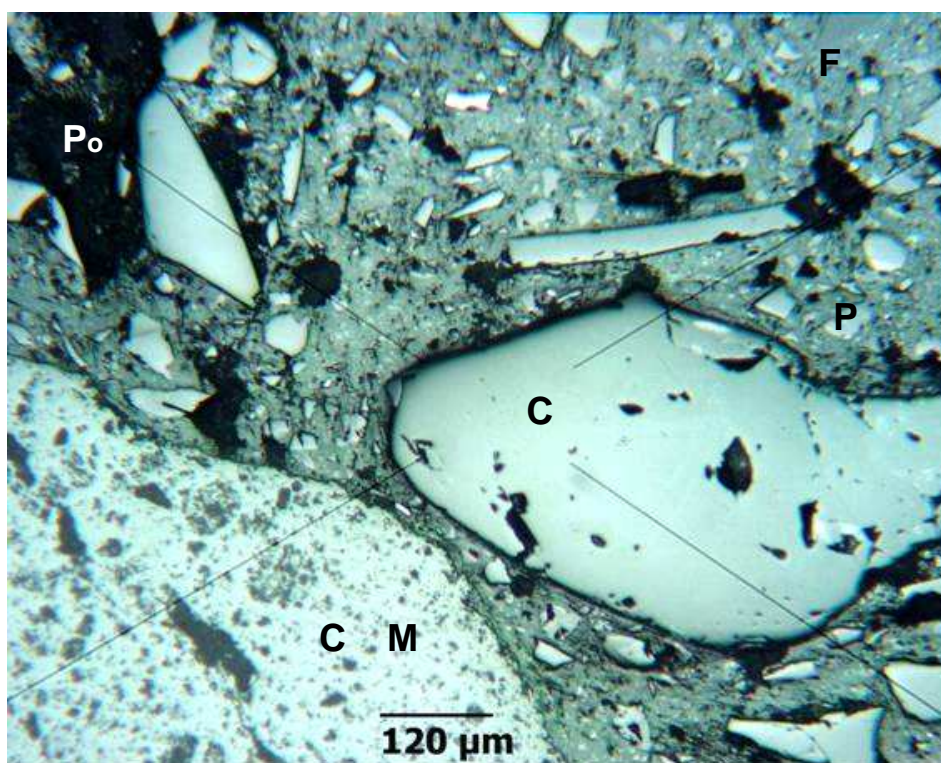
**Figura 5.84 – DRX da composição F44 após 28 dias de cura (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C= coríndon, E= espinélio, Cr= eskolaíta ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), P= periclásio, A= alumina beta).**

Microestruturas da composição F44 (resíduo de concreto aluminoso com adição de óxido de cromo) obtidas por microscopia ótica de luz refletida (Figura 5.85 e 5.86) mostram uma matriz de baixíssima porosidade e bastante homogênea. O mapeamento de elementos por microsonda eletrônica (Figura 5.87) mostra uma região com baixa solubilização do MgO e, por outro lado, o óxido de cromo com uma distribuição relativamente boa na fase ligante.

Microestruturas da composição F45 (resíduo de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ ) obtidas por microscopia ótica de luz refletida (Figuras 5.91 e 5.92) mostram uma distribuição granulométrica mais fina, bolhas e a presença de fases de alta refletividade (SiC e Al). O mapeamento de elementos químicos por microsonda eletrônica mostra a matriz contendo o fosfato de potássio e magnésio em uma área onde o Mg não apresentou uma boa distribuição (Figura 5.93). Microestruturas da composição F46 (resíduo de refratários sílico-aluminosos) mostram uma estrutura relativamente compacta, com poros pequenos e algumas bolhas (Figuras 5.96 e 5.97).



*Figura 5.85 – Fotografia microestrutural da composição F44 destacando grãos do resíduo e a matriz ; C= coríndon, M= mulita, P= periclásio, Po= poro, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Figura 5.86 – Fotografia microestrutural da composição F44 destacando grão do resíduo e a matriz ; C= coríndon, M= mulita, P= periclásio, Po= poro, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*

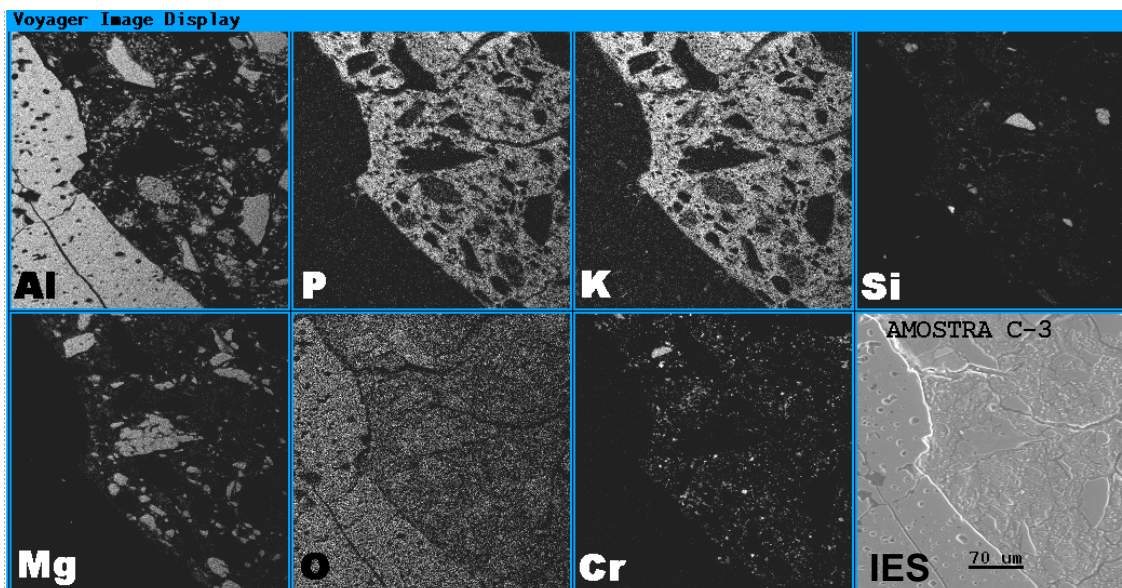


Figura 5.87 – Varredura de elementos químicos para a composição F44.

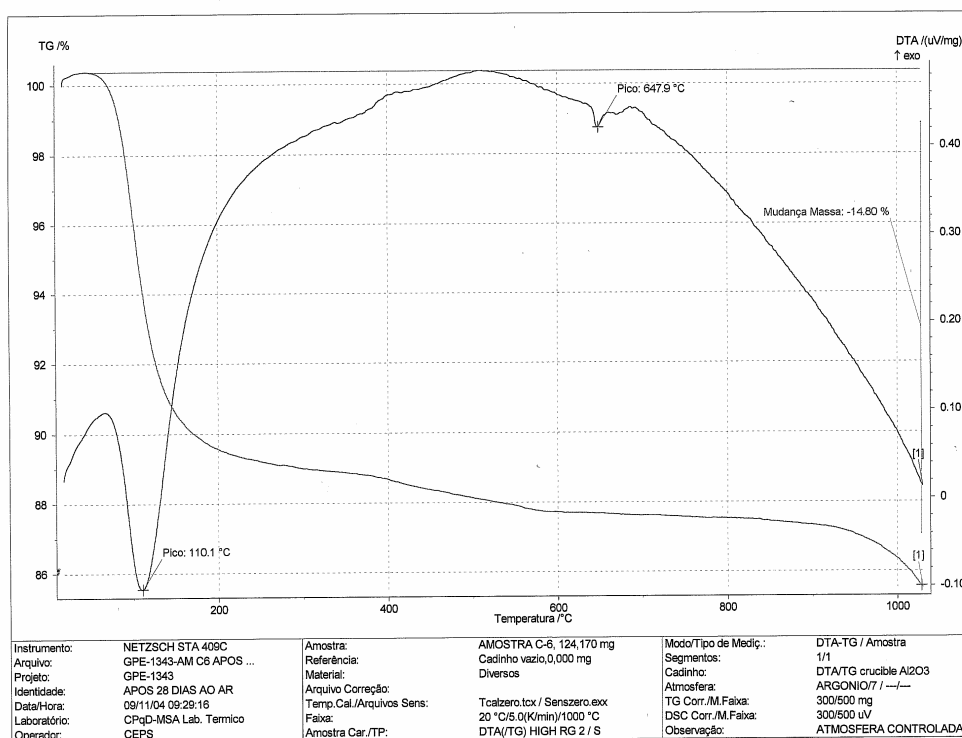
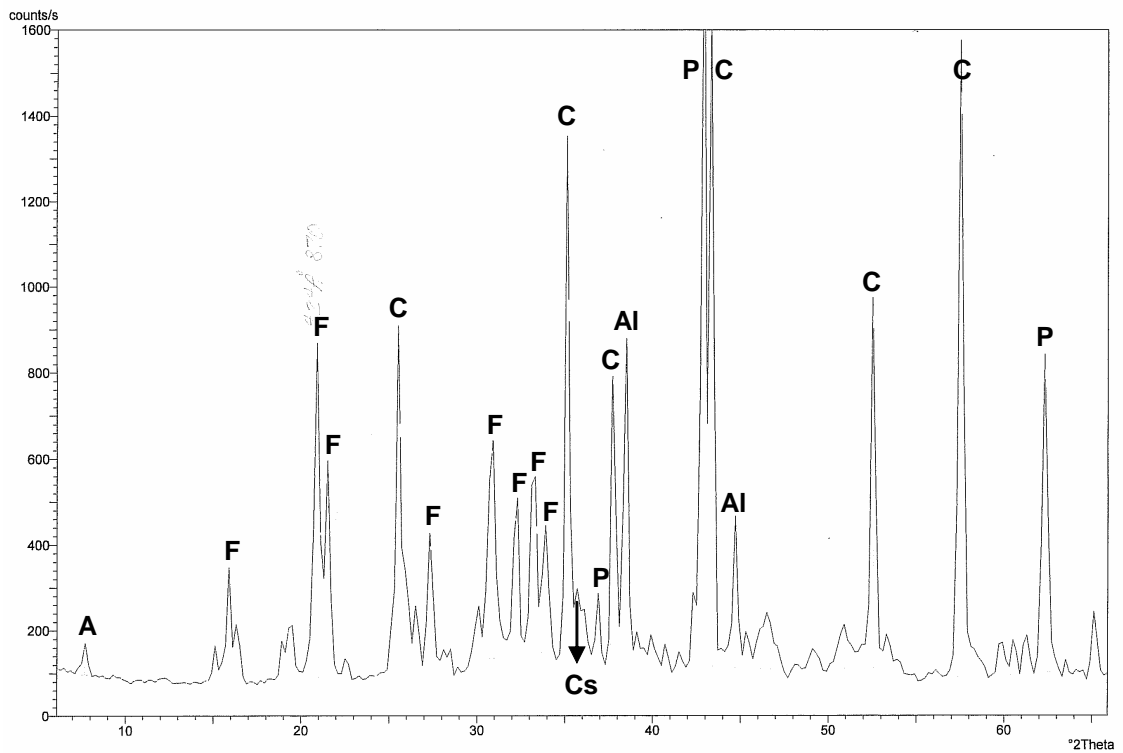
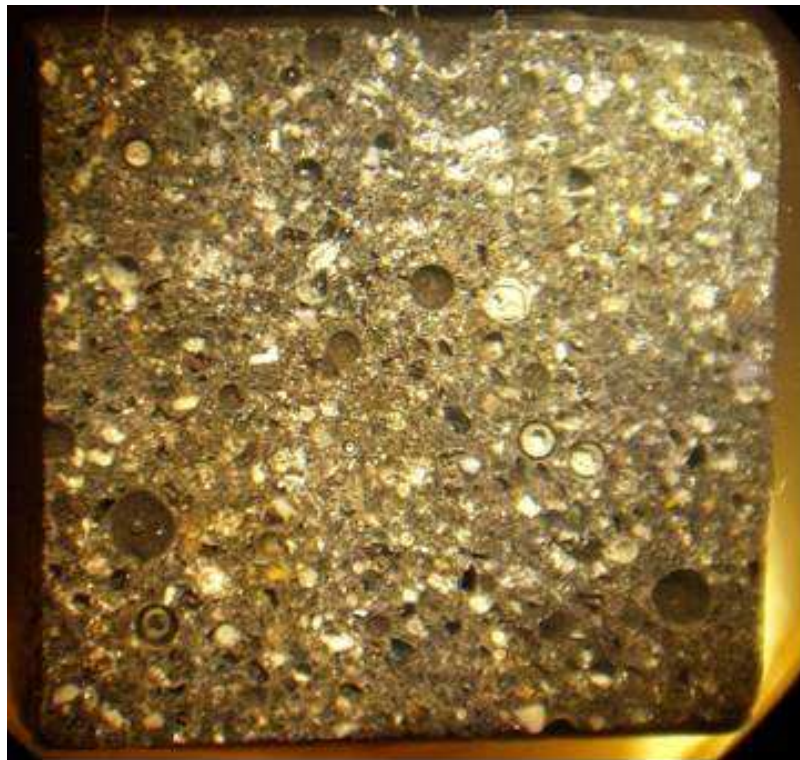


Figura 5.88 – ATG da composição F45 após 28 dias de cura .

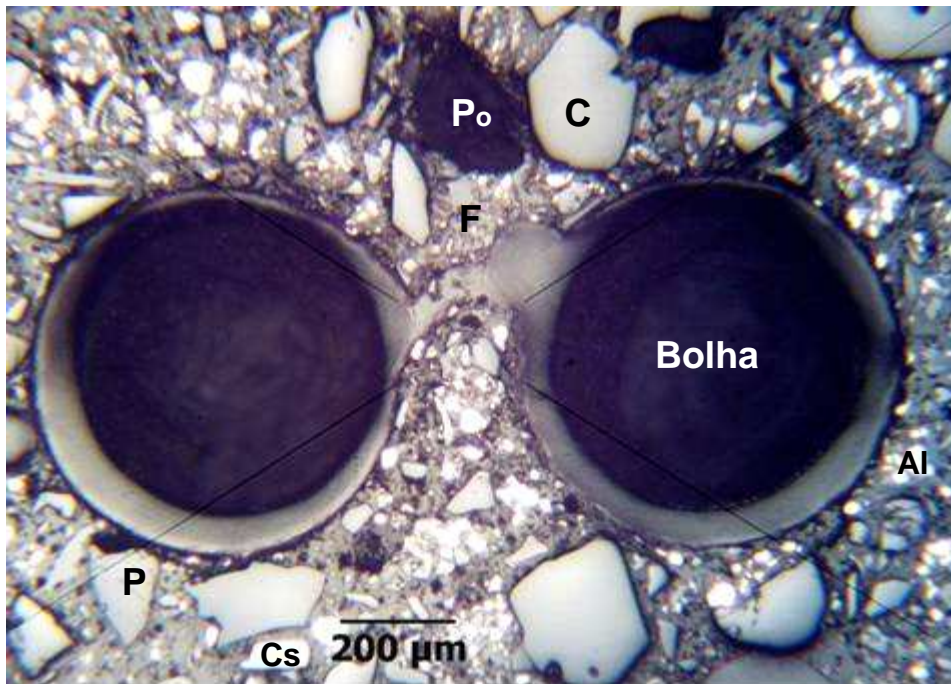




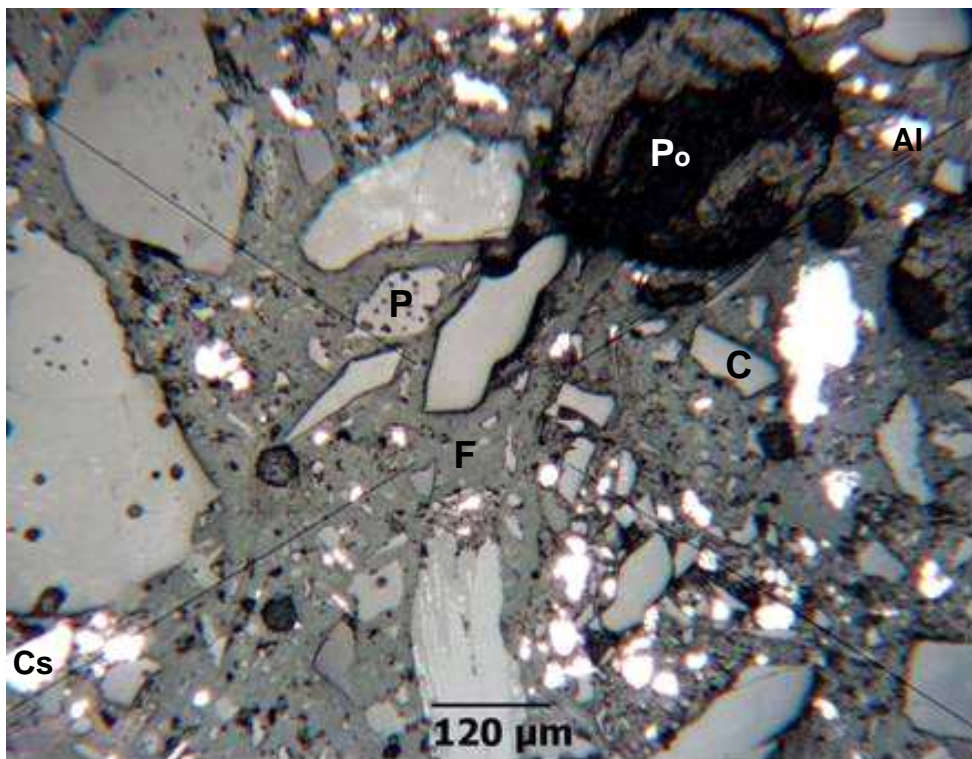
**Figura 5.89 – DRX da composição F45 após 28 dias de cura (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C= coríndon, Cs= carbeto de silício, Al= alumínio, P= periclásio, A= alumina Beta).**



**Figura 5.90 – Fotografia macroestrutural da composição F45.**



*Figura 5.91 – Fotografia microestrutural da composição F45 destacando bolhas; F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C= coríndon, Cs= carbeto de silício, Al= alumínio, P= periclásio.*



*Figura 5.92 – Fotografia microestrutural da composição F45; F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C= coríndon, Cs= carbeto de silício, Al= alumínio, Po= poro, P= periclásio.*

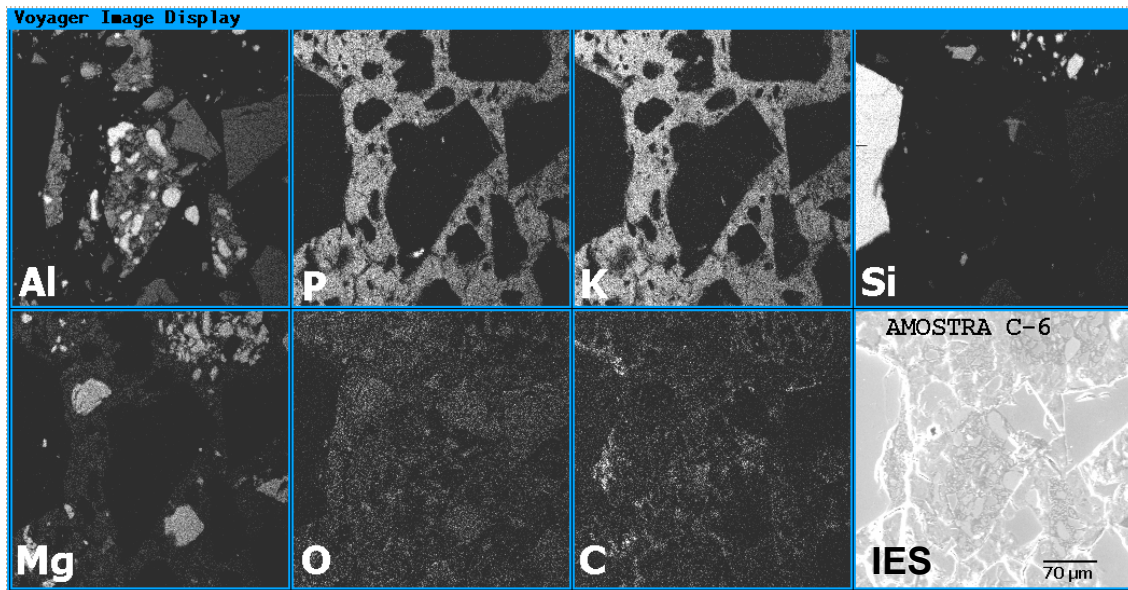


Figura 5.93 – Varredura de elementos químicos para a composição F45.

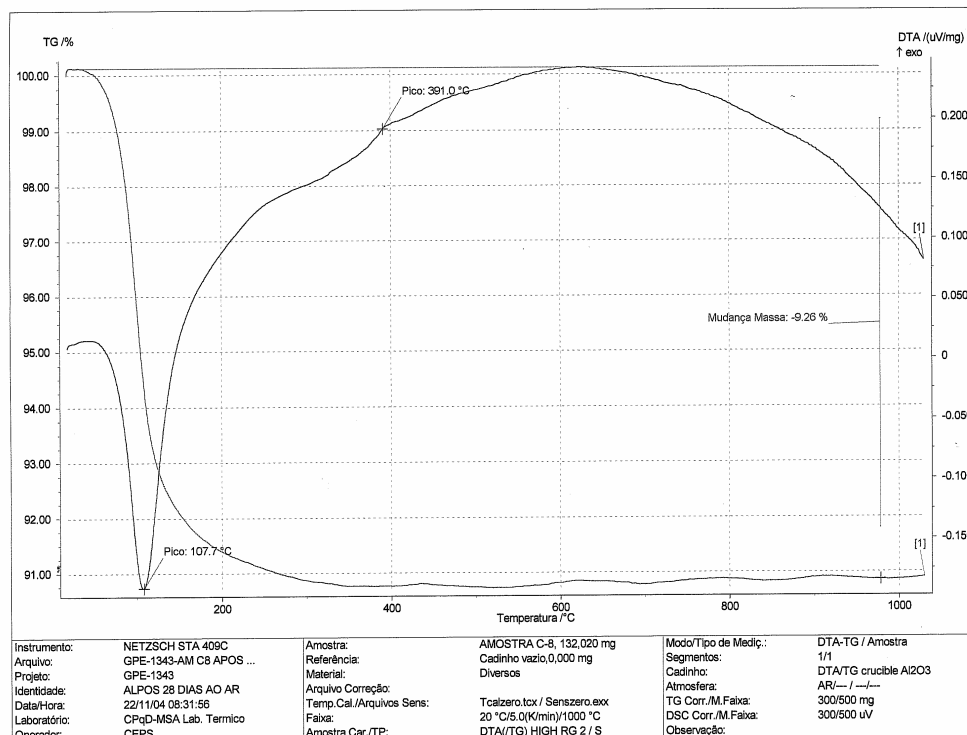


Figura 5.94 – ATG da composição F46 após 28 dias de cura .

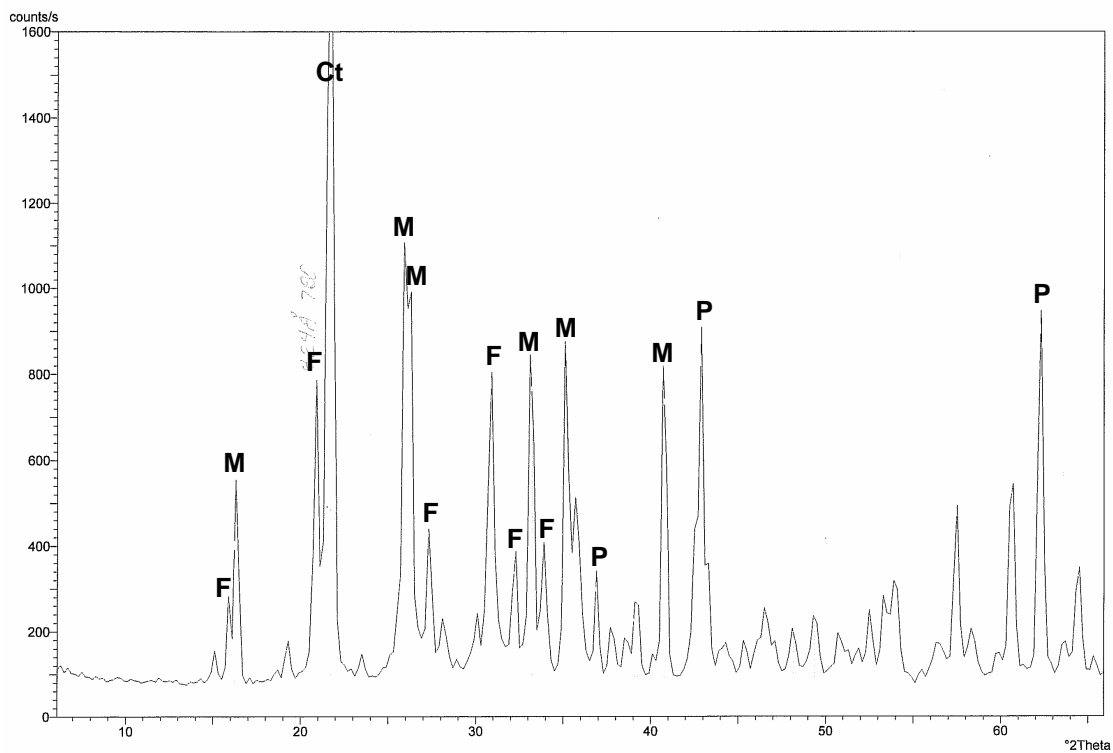


Figura 5.95 – DRX da composição F46 após 28 dias de cura (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M= mulita, Ct= cristobalita, P= periclásio).

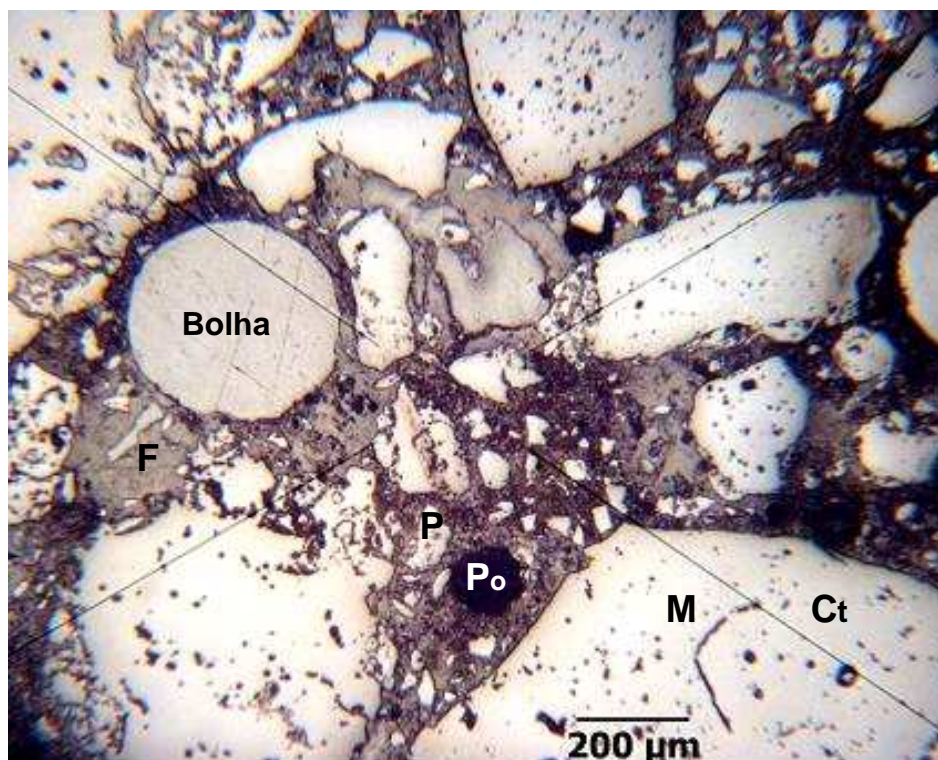
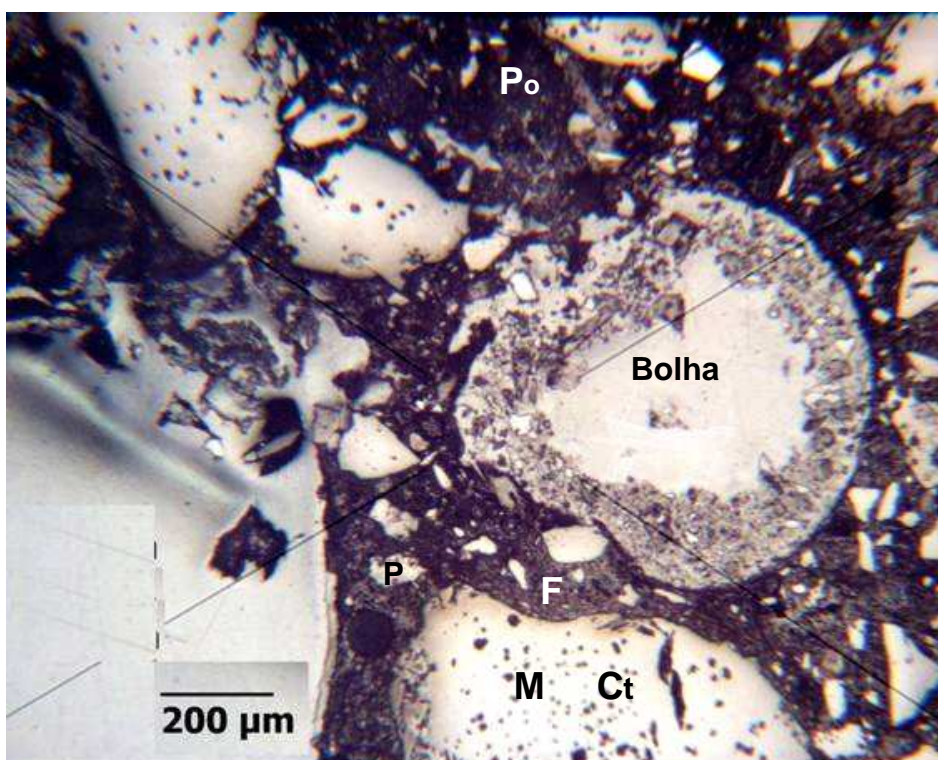


Figura 5.96 – Fotografia microestrutural da composição F46; F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , M= mulita, Ct= cristobalita, P= periclásio, Po= poro.



*Figura 5.97 – Fotografia microestrutural da composição F46; M= mulita, Ct= cristobalita, P= periclásio, Po= poro, F=  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ .*

#### **5.4.3. Estudo do sistema à base de fosfato de potássio e resíduos refratários básicos como agregado**

Outra fase dos estudos foi a com resíduos de refratários básicos (Tabela V.23), contendo alguma quantidade de MgO em suas composições (Tabela V.6). Entre estes resíduos, foram testados materiais cromo-magnesianos de liga direta (F47), cromo-magnesianos convencionais (F48) e MgO-C (F49).

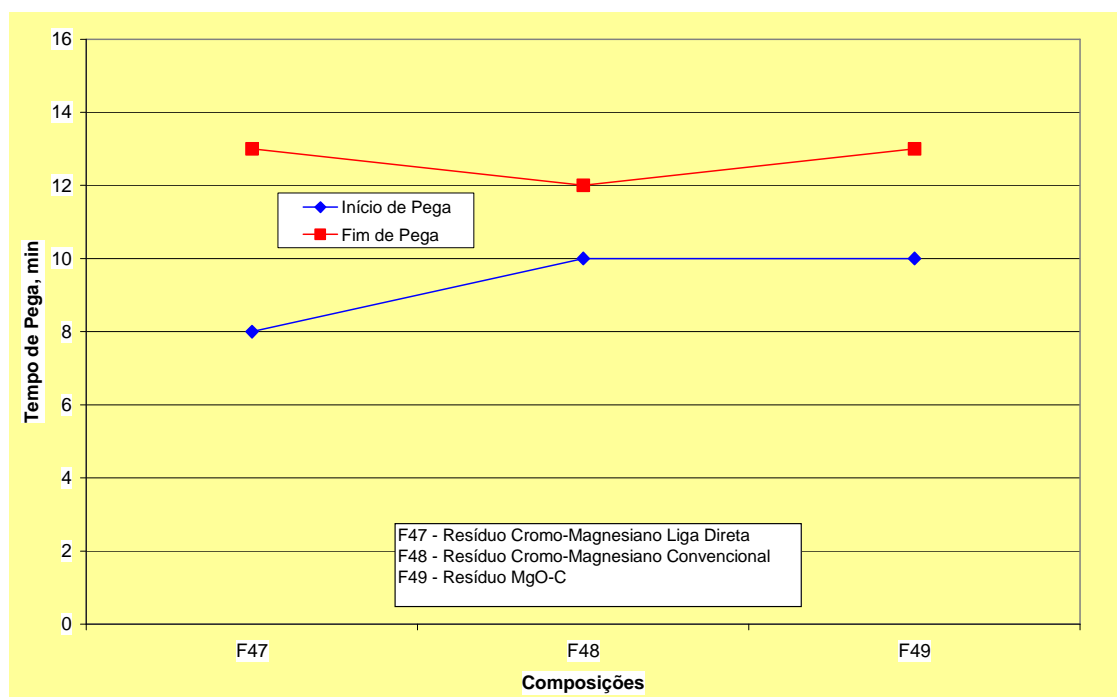
Neste sistema com resíduos refratários básicos, a presença de MgO na composição destes agregados leva a tempos de pega mais curtos ao manuseio das peças (Figura 5.98). A DA e PA obtidas para estas composições foram muito baixas, com exceção da com cromo-magnesiano convencional, um agregado bastante poroso (Figura 5.99).

Tabela V.23 – Resíduos refratários básicos no sistema à base de fosfato de potássio

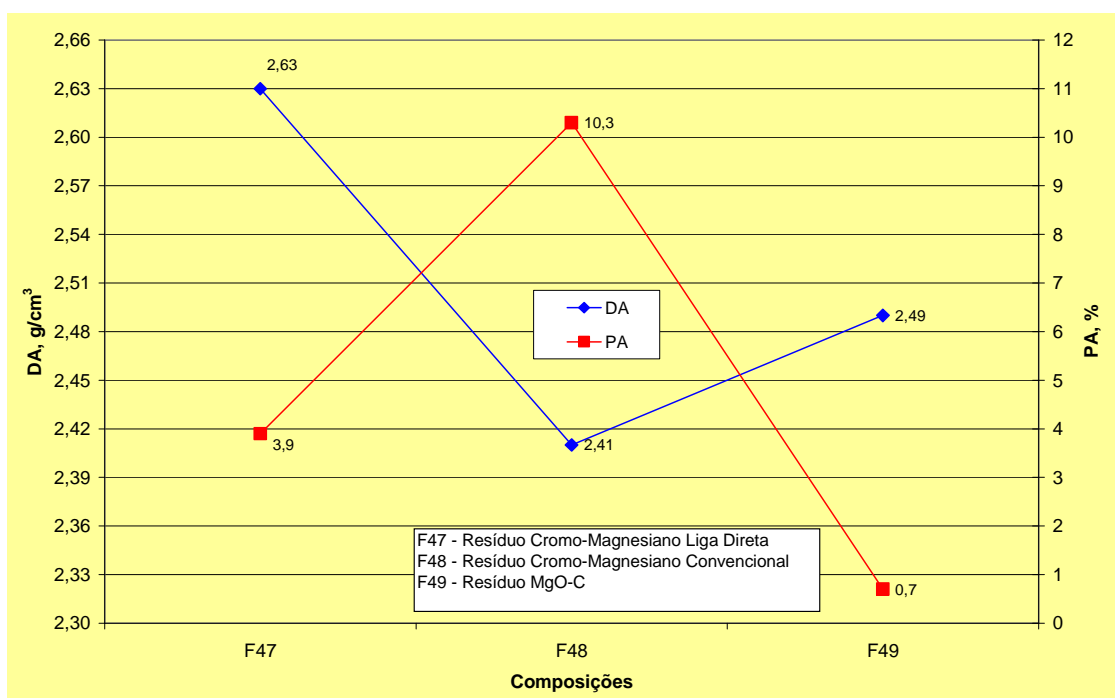
COMPOSIÇÕES	F47	F48	F49
Resíduo cromo-magnesiano de liga direta	71,0		
Resíduo cromo-magnesiano convencional		71,0	
Resíduo resinado comum a base de MgO			71,0
Sínter M-20 < 75µm	12,0	12,0	12,0
Fosfato de potássio monobásico comercial	17,0	17,0	17,0
Ácido bórico	0,5	0,5	0,5
Água	8,0	8,0	8,0
<b>Granulometria (%)</b>			
+ 4,75mm	0,4	2,5	1,2
4,75 / 2,36mm	23,7	15,2	21,2
2,36 / 1,70mm	10,1	7,2	10,9
1,70 / 1,00mm	10,5	9,5	11,3
1,00mm / 600µm	15,4	8,7	8,7
601 / 212µm	20,0	14,0	10,5
213 / 75µm	5,0	8,0	4,1
- 75µm	14,8	34,9	32,0
<b>Análise química, %</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	3,5	3,7
SiO <sub>2</sub>	1,1	2,3	1,3
MgO	63,8	72,0	79,5
CaO	0,5	0,7	0,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	4,5	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	3,1	0,7
MnO	0,4	0,6	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,8	7,8	9,3
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,0	0,4
K <sub>2</sub> O	4,9	5,4	4,0
<b>Tempo de pega, min</b>			
Inicial	8	10	10
Final	13	12	13
DA (g/cm <sup>3</sup> ) após 24h de cura	2,63	2,41	2,49
PA (g/cm <sup>3</sup> ) após 24h de cura	3,9	10,3	0,7
<b>Queima a 1200°C; 5h</b>			
Varição Linear (%)	-0,3	-0,4	0,5
Varição Volumétrica (%)	-0,6	-1,2	0,8
RFQ 1200°C; 3h (MPa)	0,46	0,22	Cancelado
<b>RCTA, MPa</b>			
após 1dia	22,4	36,3	30,0
após 7dias	40,1	45,0	37,9
após 14dias	42,0	46,0	41,3
após 28 dias	43,8	45,9	50,1
<b>Umidade e PF, %</b>	<b>Umidade</b>	<b>PF</b>	<b>Umidade</b>
após 1dia	7,2	2,3	6,2
após 7dias	7,4	2,4	6,9
após 14dias	7,1	2,3	7,5
após 28 dias	7,3	2,4	7,1
			<b>PF</b>
			7,8
			9,1
			7,4
			9,5
			7,2
			9,8
			7,4
			9,1
<b>DRX</b>	Periclásio KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O Cromita	Periclásio KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O Brucita Cromita	Periclásio Grafita KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O

A evolução da RCTA com o tempo de cura mostrou excelentes resultados para todas as composições. Com apenas 1 dia de cura, todas as composições possuem mais de 20MPa de resistência e com mais de 28 dias todas elas alcançaram valores acima de 40MPa (Figura 5.100).

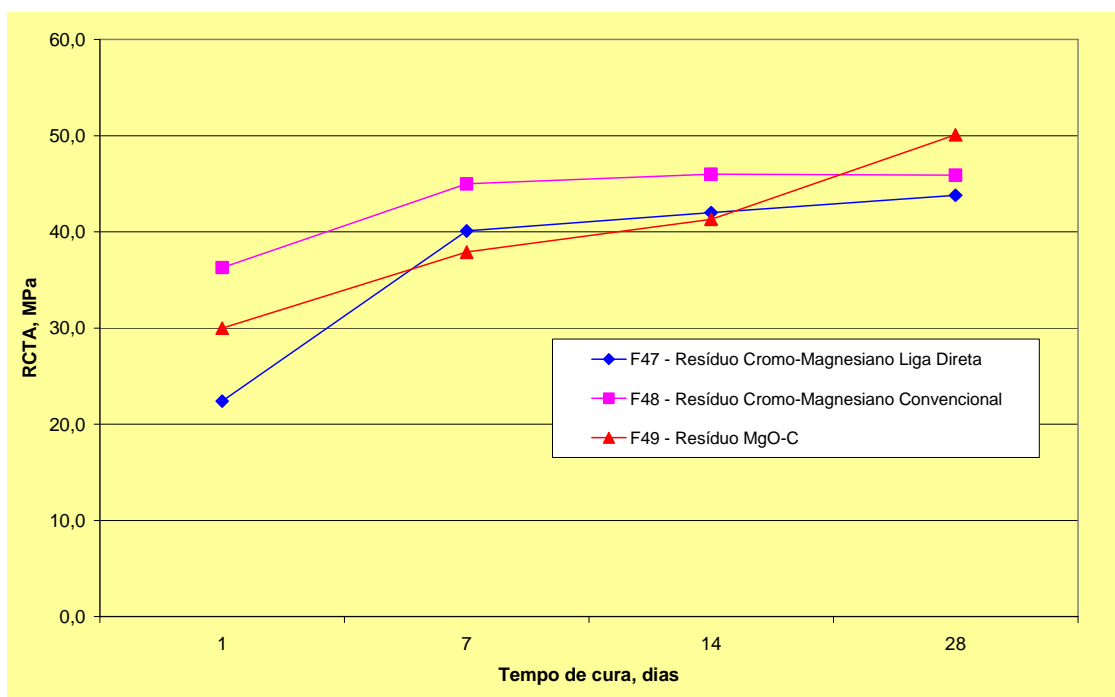
A variação linear dimensional (VLD) após tratamento térmico a 1200°C por 5h mostrou contração para as composições com resíduos de materiais cromo-magnesianos e uma pequena expansão para a com MgO-C (Figura 5.101). A RFQ a 1200°C (3h), como era de se esperar pela presença de fase líquida, alcançou valores baixos, menores do que 1MPa, para todas as composições, limitando o seu uso como material refratário apenas em aplicações onde a temperatura não ultrapasse este patamar (Figura 5.101).



**Figura 5.98 – Tempo de pega para composições com agregados básicos .**

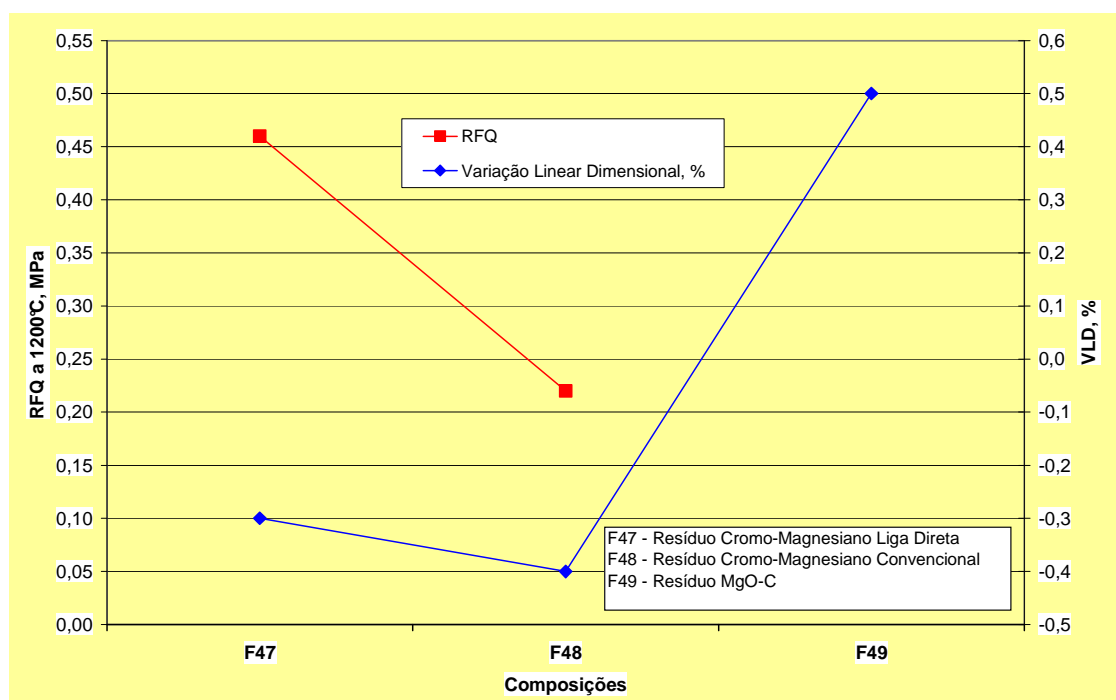


**Figura 5.99 – Densidade aparente e porosidade aparente (após cura por 24h) para composições com agregados básicos.**



**Figura 5.100 – Evolução da RCTA com o tempo de cura para composições com agregados básicos.**





**Figura 5.101 – VLD após tratamento térmico a 1200°C (5h) e RFQ a 1200°C (3h) para composições com agregados básicos .**

As composições não mostraram diferenças significativas na evolução da umidade e PF com o tempo de cura (Tabela V.23 e Figura 5.102). Uma alteração nestes valores poderia demonstrar uma alteração no percentual de água livre com o tempo de cura. A análise termogravimétrica (ATG) mostrou uma perda gradual de água, mais acentuada em torno de 107°C, desde temperaturas em torno de 60°C até cerca de 200°C (Figuras 5.103, 5.109 e 5.113).

Este comportamento foi verificado posteriormente, em estudos de microsonda eletrônica, que está associado à fase de gel do material. A DRX de todas as composições mostrou fases que seriam normais para estes sistemas, além das fases periclásio e fosfato de potássio e magnésio (Tabela V.23 e Figuras 5.104, 5.110 e 5.114).

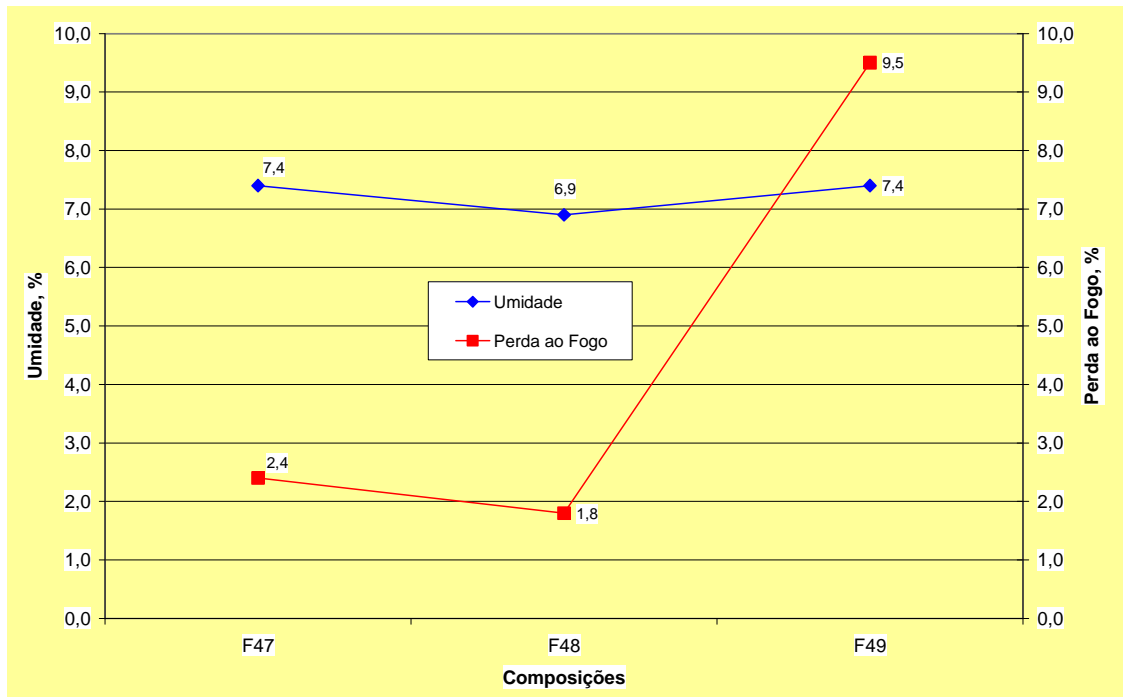


Figura 5.102 – %Umidade e %PF para composições com agregados básicos.

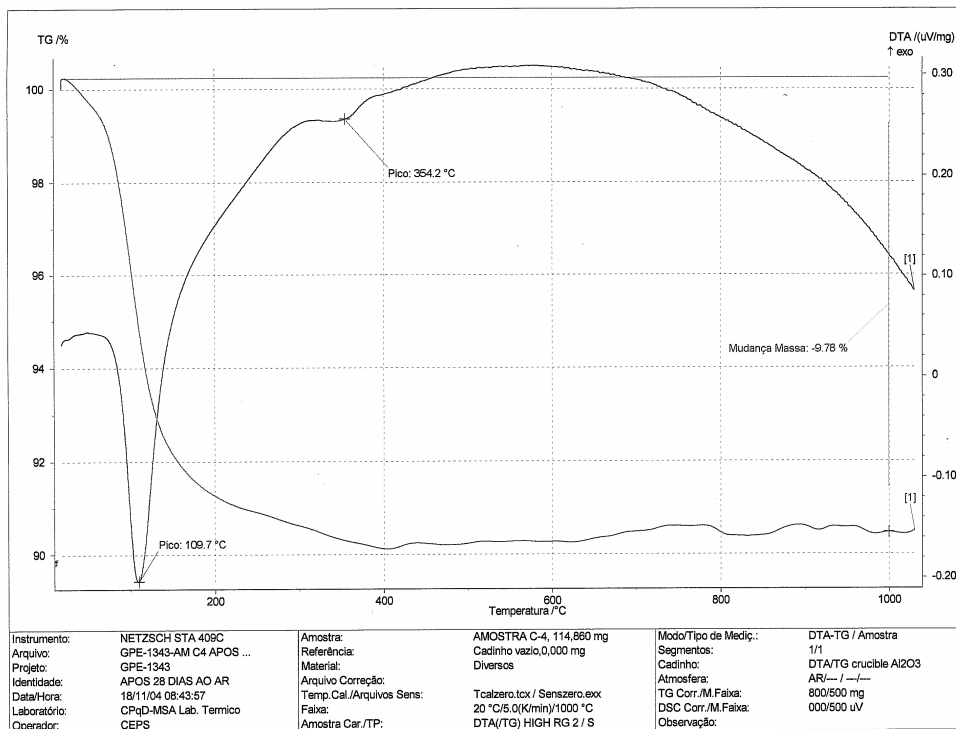
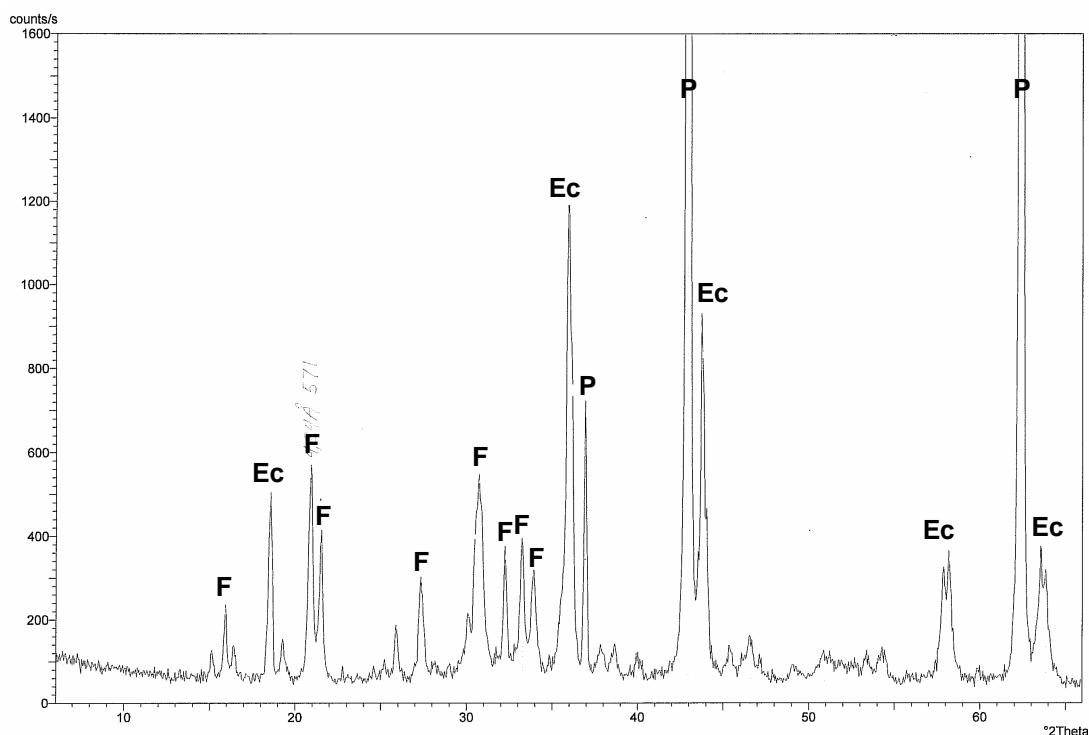


Figura 5.103 – ATG da composição F47 após 28 dias de cura .



**Figura 5.104 – DRX da composição F47 após 28 dias de cura (F=  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ , Ec= espinela de cromo, P= periclásio).**

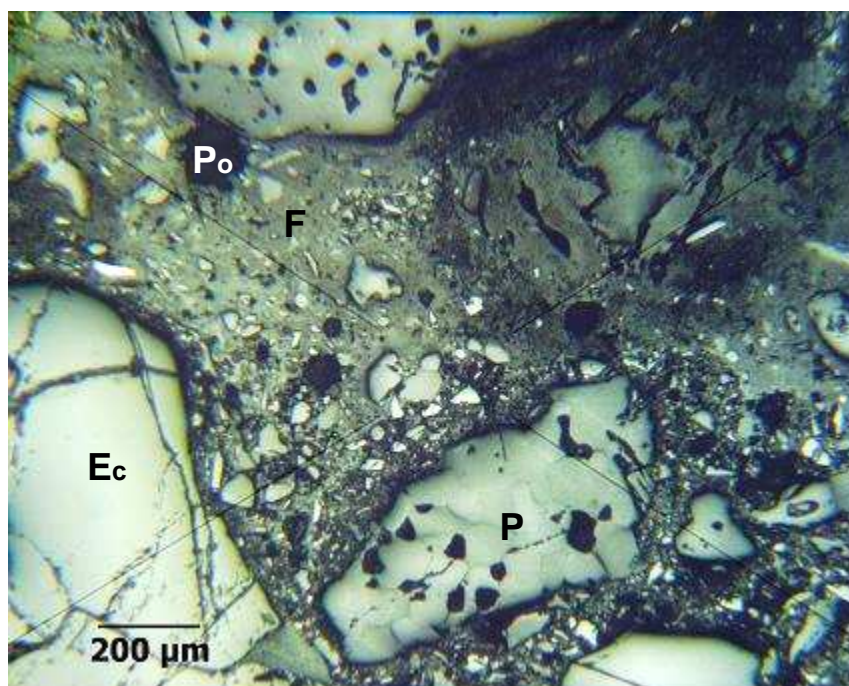
As fotografias da macroestrutura das composições anteriores mostram a presença de bolhas de tamanho variado resultantes da reação exotérmica forte entre o fosfato de potássio e o MgO (Figuras 5.105 e 5.115).

As microestruturas da composição F47 (resíduo de cromo-magnésiano de liga direta) mostram uma estrutura bem compacta, com poucos poros e algumas bolhas fechadas (Figuras 5.106 e 5.107). O mapeamento de elementos via microsonda eletrônica (Figura 5.108) mostra a distribuição do fosfato de potássio e magnésio .

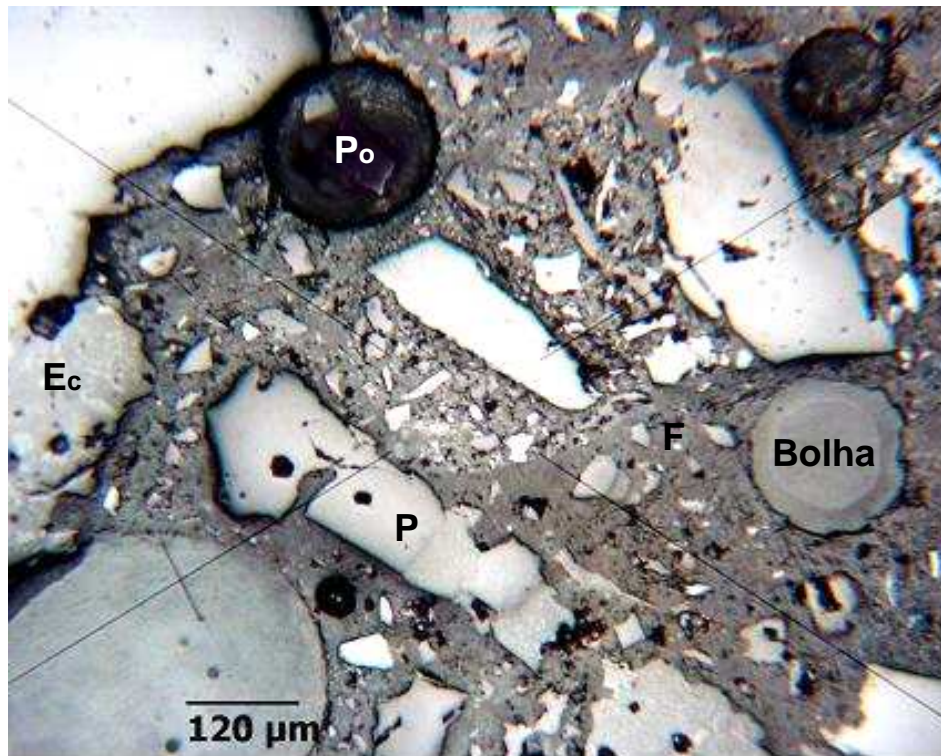
As microestruturas da composição F48 (resíduo de cromo-magnésiano convencional) mostram a presença em quantidade relativamente grande de poros e bolhas fechadas (Figuras 5.111 e 5.112). As microestruturas da composição F49 (resíduo de MgO-C) mostram uma estrutura de baixa porosidade, algumas bolhas fechadas, presença de cristais de alta refletividade (pós metálicos da composição), grafita e grãos de MgO fundido (Figura 5.116 e 5.117).



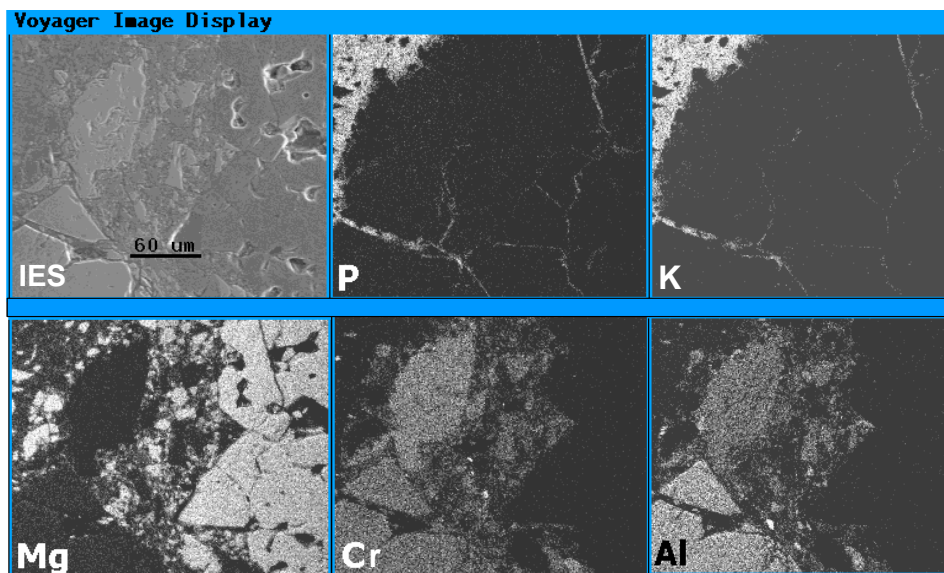
*Figura 5.105 – Fotografia macroestrutural da composição F47.*



*Figura 5.106 – Fotografia microestrutural da composição F47; Ec= espinela de cromo, P=periclásio, Po= poro, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Figura 5.107 – Fotografia microestrutural da composição F47; Ec= espinela de cromo, P= periclásio, Po= poro, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Figura 5.108 – Varredura de elementos químicos para a composição F47.*

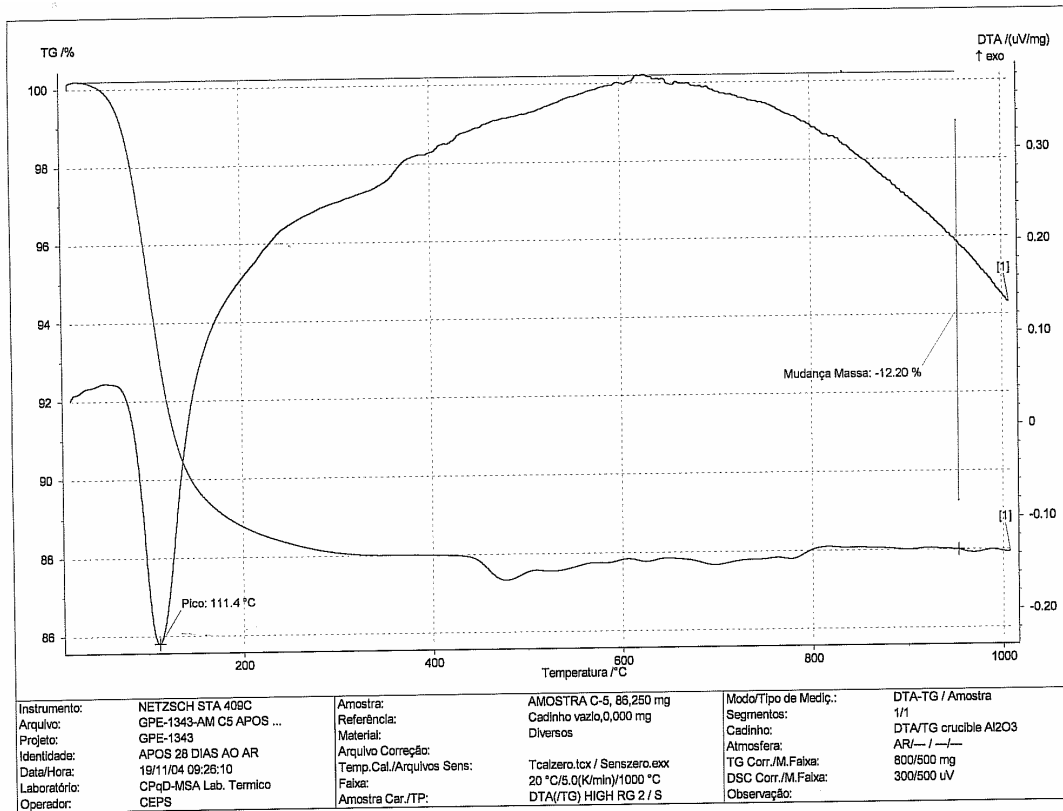


Figura 5.109 – ATG da composição F48 após 28 dias de cura.

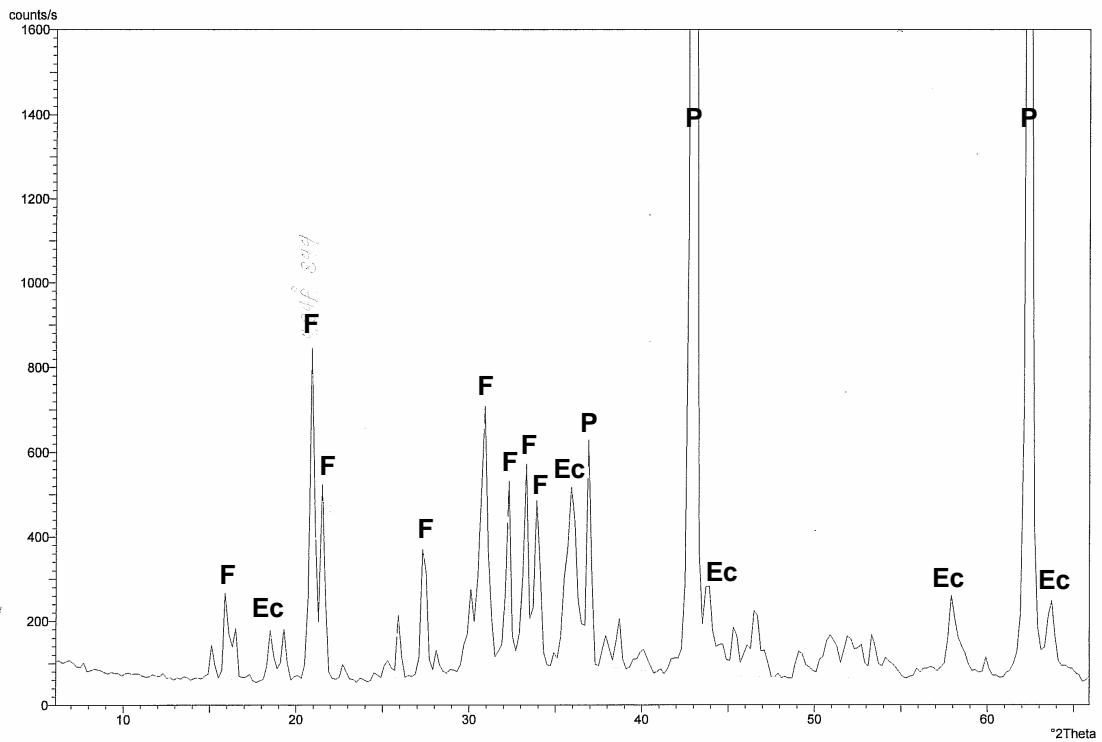
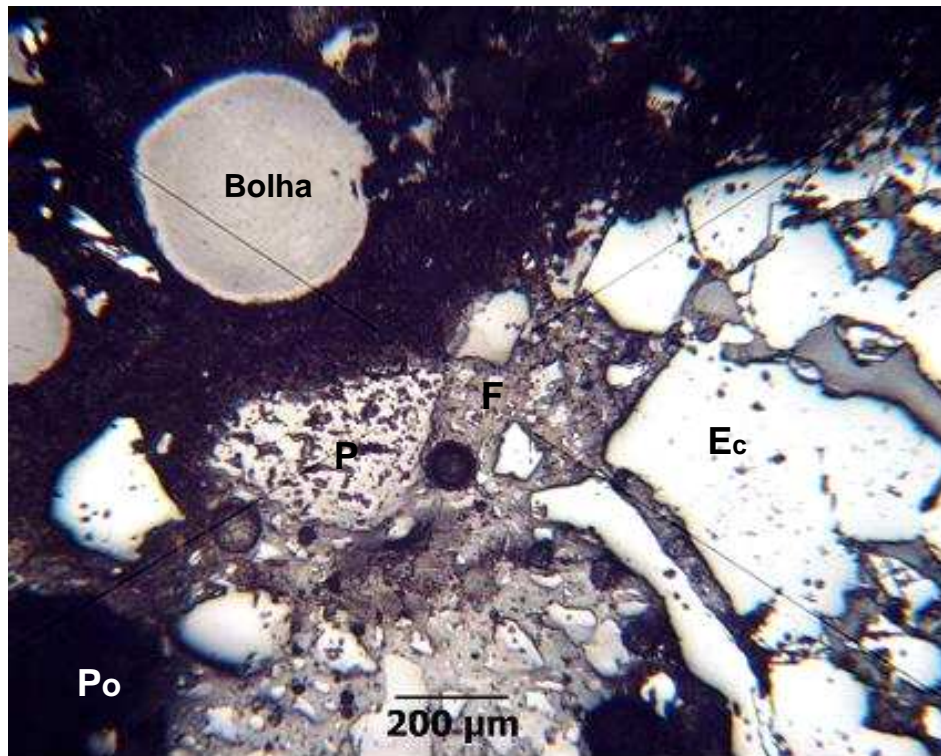
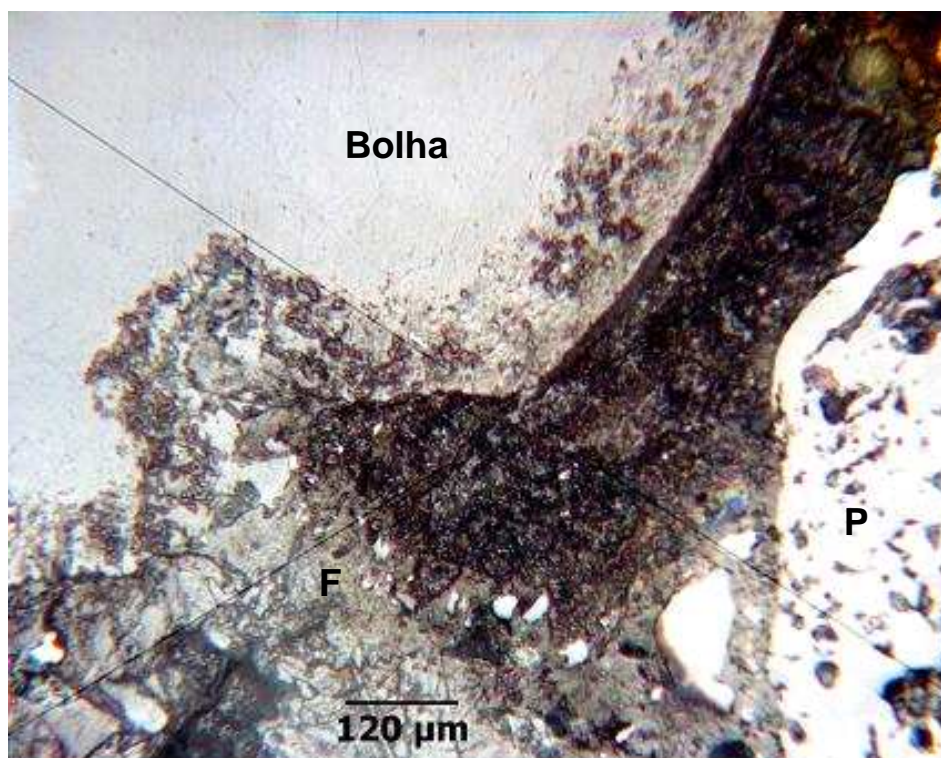


Figura 5.110 – DRX da composição F48 após 28 dias de cura (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Ec= espinela de cromo, P= periclásio).



*Figura 5.111 – Fotografia microestrutural da composição F48; Ec= espinela de cromo, P= periclásio, Po= poro, F= KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.*



*Figura 5.112 – Fotografia microestrutural da composição F48; P= periclásio, F= KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.*

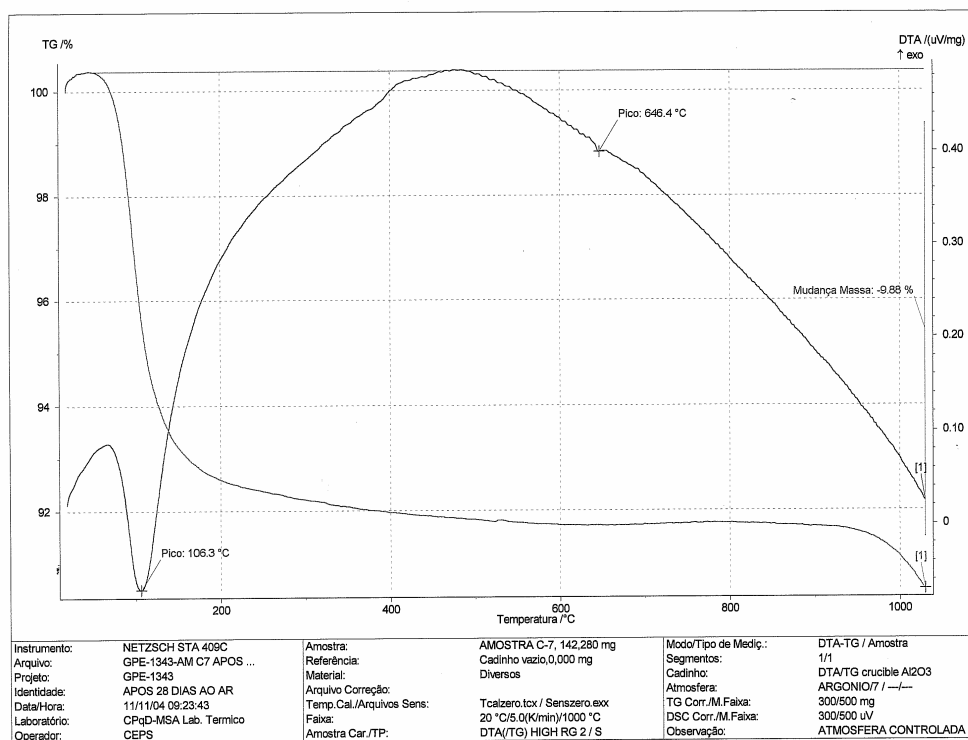


Figura 5.113 – ATG da composição F49 após 28 dias de cura.

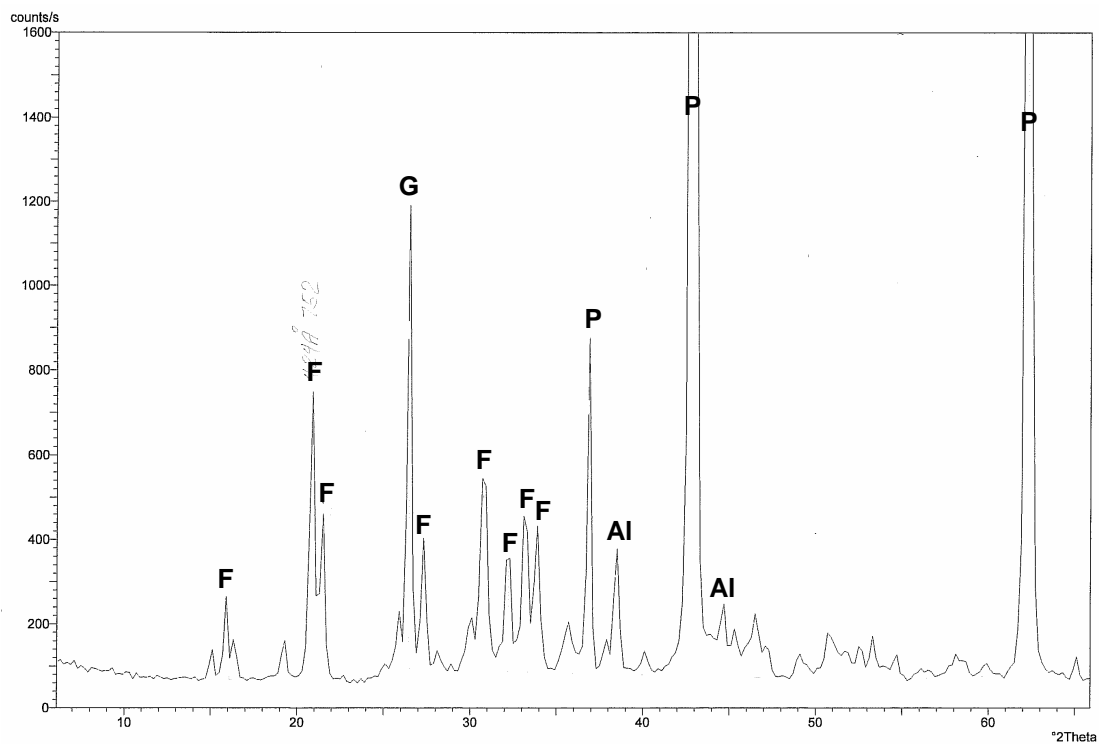
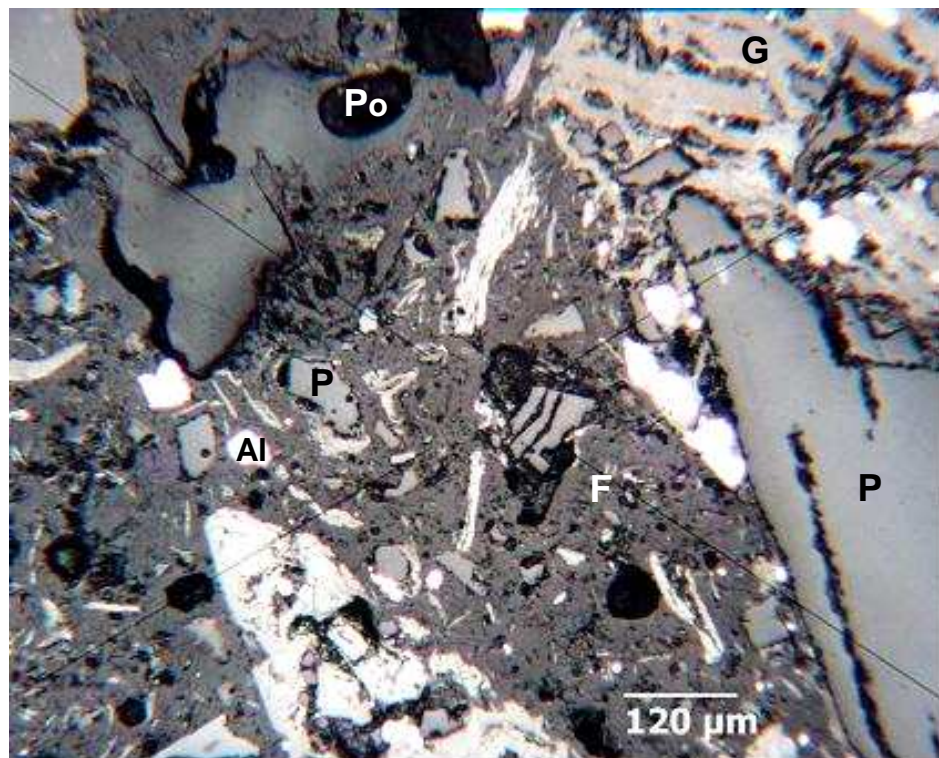


Figura 5.114 – DRX da composição F49 (F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , P= periclásio, G= grafita, Al= alumínio).

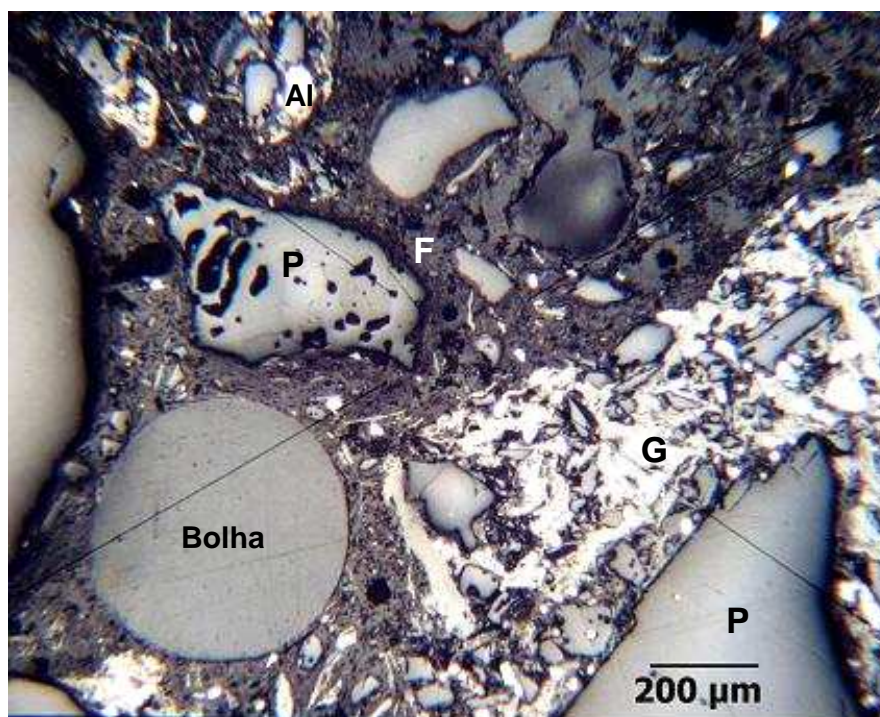




*Figura 5.115 – Fotografia macroestrutural da composição F49.*



*Figura 5.116 – Fotografia microestrutural da composição F49; P= periclásio, G= grafita, Al= alumínio, Po= poro, F=  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Figura 5.117 – Fotografia microestrutural da composição F49; P= periclásio, G= grafita, Al= alumínio, Po= poro, F=  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ .*

#### **5.4.4. Estudo do sistema à base de fosfato de potássio e resíduos refratários e escórias de processos metalúrgicos**

Os resíduos refratários gerados nos processos siderúrgicos contêm, em geral, escórias e metais infiltrados em sua estrutura. A Tabela V.24 mostra os resultados do estudo da influência da presença de escória (panela de aço) em composição contendo resíduo refratário (aluminoso com mais de 80% de  $Al_2O_3$ ) no sistema à base de fosfato de potássio.

A presença de 10% de escória de panela de aço (composição F50 e F51) não alterou significativamente o tempo de pega, a evolução da temperatura de reação, as fases mineralógicas formadas, o desenvolvimento de resistência mecânica (RCTA) e as características físicas (DA e PA). A substituição da fonte de MgO pela escória (composição F52) não promoveu a reação com o fosfato. O cálcio presente na composição da escória não reagiu com o fosfato de potássio, provavelmente por estar estabilizado na forma de silicatos de cálcio.

Tabela V.24 – Resíduo refratário contendo escória no sistema à base de fosfato de potássio

COMPOSIÇÕES		F50	F51	F52
<b>Componentes, %</b>				
Resíduo aluminosos > 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		71,0	61,0	71,0
Escória de panela de aço <4,75mm			10,0	12,0
Sínter M-20 < 75µm		12,0	12,0	
Fosfato de potássio monobásico		17,0	17,0	17,0
Ácido bórico		0,5	0,5	0,5
Água		8,0	8,0	8,0
<b>Granulometria (%)</b>	+ 4,75mm	0,0	0,1	
	4,75 / 2,36mm	4,4	9,2	
	2,36 / 1,70mm	6,7	7,5	
	1,70 / 1,00mm	12,2	11,5	
	1,00mm / 600µm	11,6	10,5	
	601 / 212µm	18,3	16,2	
	213 / 75µm	11,4	10,3	
	- 75µm	35,4	34,7	
<b>Análise química %</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,0	45,4	
	SiO <sub>2</sub>	19,8	20,5	
	MgO	10,9	13,8	
	CaO	0,2	3,0	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	
	TiO <sub>2</sub>	1,5	1,3	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	1,1	
	MnO	0,1	0,4	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,8	8,9	
	Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	
K <sub>2</sub> O	5,3	5,4		
<b>Tempo de pega, min</b>	Inicial	6	6	não deu pega
	Final	10	10	
<b>Temperatura de reação, °C</b>	após 10min	45,9	45,1	25,4
	após 20min	49,8	50,0	26,2
	após 30min	49,1	51,3	26,7
	após 40min	45,7	50,6	27,1
<b>DRX</b>		Mulita KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O Periclásio Coríndon Andaluzita	Mulita KMgPO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O Periclásio Coríndon Andaluzita	
<b>RCTA MPa</b>	após 1dia	50,4	54,9	peças fracas
	após 7dias	62,5	62,2	
	após 14dias	61,1	59,4	
	após 28 dias	68,8	63,6	
<b>DA (g/cm<sup>3</sup>)</b>	após 1dia	2,41	2,44	
	após 7dias	2,43	2,42	
	após 14dias	2,41	2,41	
	após 28 dias	2,42	2,40	
<b>PA (%)</b>	após 1dia	2,2	1,5	
	após 7dias	1,6	1,6	
	após 14dias	2,2	2,2	
	após 28 dias	3,5	3,7	

#### 5.4.5. Testes adicionais no estudo de resíduos refratários

Testes de imersão em água destilada de amostras de resíduos não básicos (F42 a F46) e básicos (F47 a F49) mostraram que o pH da água subiu de 7 para 8 após 1 dia e estabilizou-se neste patamar. Como as amostras tiveram que ser secas a 110°C antes da execução do teste de RCTA, elas tiveram uma pequena perda de água, como era de se esperar, como já foi mostrado por testes de ATG (Figuras 5.60, 5.72, 5.83, 5.88, 5.94, 5.104, 5.109 e 5.113). Não houve diferença significativa entre os resultados de RCTA para as amostras antes e após o teste de imersão, todas as amostras secas a 110°C por 24h. Ambos os resultados são, entretanto, um pouco inferiores aos da RCTA após 28 dias de cura (Tabelas V.22 e V.23).

Testes padronizados de lixiviação e solubilização em resíduos não básicos (Tabela V.25) e resíduos básicos (Tabela V.26) em laboratório credenciado (Ecolab, Belo Horizonte) mostraram que os corpos cerâmicos de resíduos aluminosos (F42), sílico-aluminosos (F46) e cromo-magnesianos (F47) não apresentaram nenhum problema, enquanto que o teste com resíduo de refratários de MgO-C ligados à resina mostraram presença de fenol além do limite máximo permitido.

*Tabela V.25 – Teste de imersão em água destilada*

Código	pH					Perda de massa após 110°C, 24h (%)	RCTA após 110°C, antes do teste (MPa)	RCTA após 110°C, após o teste (MPa)
	0	1 dia	7 dias	14 dias	28 dias			
F42	7	8	8	8	8	0,43	45,6 / $\sigma = 3,12$	47,4 / $\sigma = 4,59$
F43	7	8	8	8	8	1,05	43,8 / $\sigma = 3,65$	44,2 / $\sigma = 3,82$
F44	7	8	8	8	8	0,34	48,7 / $\sigma = 2,34$	49,3 / $\sigma = 4,18$
F45	7	8	8	8	8	1,74	43,5 / $\sigma = 2,87$	41,6 / $\sigma = 3,23$
F46	7	8	8	8	8	0,60	56,1 / $\sigma = 3,15$	58,7 / $\sigma = 2,85$
F47	7	8	8	8	8	0,11	38,5 / $\sigma = 4,46$	36,6 / $\sigma = 4,67$
F48	7	8	8	8	8	0,27	42,4 / $\sigma = 4,12$	38,4 / $\sigma = 3,96$
F49	7	8	8	8	8	0,18	46,6 / $\sigma = 3,57$	43,8 / $\sigma = 4,45$

Tabela V.26 – Teste de Lixiviação e Solubilização em Resíduos Não Básicos

Parâmetros	Unidade	F42 (Resíduo aluminoso)			F46 (Resíduo sílico-aluminoso)		
		Lixiviação		Solubilização	Lixiviação		Solubilização
		Resultados	Resultados	Valor máximo permitido	Resultados	Resultados	Valor máximo permitido
Alumínio total	mg Al / l	< 0,05	0,13	0,20	< 0,05	0,13	0,20
Cálcio	mg Ca / l	< 0,20	< 0,20		< 0,20	< 0,20	
Cromo total	mg Cr / l	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01	0,05
Ferro total	mg Fe / l	0,13	0,18	0,30	0,15	0,19	0,30
Fosfato	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / l	4,50	3,40		3,50	0,70	
Magnésio total	mg Mg / l	577	4,11		489	5,00	
Manganês total	mg Mn / l	0,16	0,07	0,100	0,17	0,05	0,100
Perda de calor	%	4,3			2,8		
Potássio	mg K / l	1.200	2.270		1.270	1.780	
Sílica	mg SiO <sub>2</sub> / l	1,49	< 0,10		0,69	< 0,10	
Sódio total	mg Na / l	9,10	16,30	200	13,60	0,70	200
Titânio	mg / l	< 0,01			< 0,01		
Umidade	%	8,6	8,6		8,8	8,8	
Dados do ensaio							
Teor de sólidos seco	%	100			100		
pH inicial		8,70			9,26		
pH final		6,92			7,35		
Volume gasto de sol. extração	l	2,00			2,00		
Volume líquido final	l	1,90			1,90		
Tempo de lixiviação	h	18:00			18:00		
pH do extrato solubilizado		9,38			9,20		

Estes resultados foram feitos usando-se o teste padronizado pelas normas da ABNT (NBRs 10.004, 10.005 e 10.006), onde as amostras sofrem processo de moagem abaixo de 9,5mm, reduzindo o efeito assegurado pelo encapsulamento cerâmico, já que à medida que o tamanho de partícula diminui, maior área da amostra é exposta, aumentando a lixiviação e a solubilização. Métodos mais adequados de avaliação da eficácia do encapsulamento cerâmico precisam ser desenvolvidos.

Tabela V.27 – Teste de Lixiviação e Solubilização em Resíduos Básicos

Parâmetros	Unidade	F47 (Resíduo cromo-magnésiano)				F49 (Resíduo MgO-C)		
		Lixiviação		Solubilização		Lixiviação		Solubilização
		Resultados	Valor máximo permitido	Resultados	Valor máximo permitido	Resultados	Resultados	Valor máximo permitido
Cromo total	mg Cr / l	0,02	5,00	0,01	0,05	0,01	0,01	0,05
Fenol	mg / l					3,55	7,35	0,01
Umidade	%			8		8,8	8,0	
Dados do ensaio								
Teor de sólidos seco	%	100			100			
pH inicial		9,09			9,40			
pH final		4,77			4,74			
Volume gasto de sol. extração	l	1,00			2,00			
Volume líquido final	l	1,00			1,90			
Tempo de lixiviação	h	18:00			18:00			
pH do extrato solubilizado		9,38			10,14			

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram ser perfeitamente possível o tratamento de resíduos refratários usando-se a técnica de encapsulamento cerâmico a partir de ligação de fosfato de potássio e magnésio. Esta técnica apresenta como vantagens em relação à da fusão e sinterização, um menor custo de processamento, um menor investimento em instalações, e a possibilidade de se tratar o resíduo próximo ao local onde é gerado. Apresenta como vantagem em relação ao sistema de cimentos hidráulicos uma maior resistência mecânica e a obtenção de estruturas impermeáveis e insolúveis.

A resistência mecânica desenvolvida por esta cerâmica, com RCTA alcançando valores acima de 40MPa após 24h de cura, para todos os resíduos estudados, permite o seu uso em uma grande variedade de aplicações. O desenvolvimento de altas resistências mecânicas com tempo curto de aplicação pode levar a aplicações que hoje possuem limitações com os ligantes convencionais.

O uso de um aditivo retardador de pega, tal como o ácido bórico, é importante no controle da reação exotérmica que ocorre entre o fosfato e o óxido de magnésio, o que viabiliza o tratamento de grandes massas. O tempo de pega e a evolução da temperatura de reação podem, então, ser controlados ao nível desejado para manuseio da mistura durante a aplicação. Níveis de 0,5% de ácido bórico se mostraram adequados a todos os tipos de resíduos estudados.

A reatividade da fonte de MgO é muito importante para se ter a reação com o fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) sob controle. A magnésia cáustica (tratamento térmico da magnesita natural entre 800 a 1000°C) testada se mostrou reativa demais, com tempo de pega inferior a 10min para todas as composições, independente da adição de retardador de pega. O sinter de MgO (tratamento térmico da magnesita natural acima de 2100°C) testado se mostrou adequado, quando usado em conjunto com 0,5% de ácido bórico como retardador de pega.

A proporção entre a quantidade da fonte de MgO para o fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) tem uma influência direta sobre o processo. À medida que a relação  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  aumenta, ocorre redução do tempo de pega, aumento na evolução da temperatura de reação e maior desenvolvimento de resistência mecânica. Dependendo do tamanho das peças a serem confeccionadas neste processo e das propriedades finais desejadas, diferentes relações  $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  podem ser necessárias.

A quantidade de água adicionada influencia o comportamento da mistura e as propriedades das peças a serem obtidas. Menores teores de água levam a tempos de pega mais curtos, temperaturas mais altas de reação e maiores resistências mecânicas.

A quantidade dos reagentes na mistura, fonte de MgO mais  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , tem grande influência sobre as propriedades finais do corpo cerâmico. Composições com mais de 12% de fosfato e 8% de sínter de MgO tiveram tempo de pega inferior a 15min, temperaturas de reação acima de  $40^\circ\text{C}$ , porosidade aparente menor do que 2% e RCTA superior a 40MPa após 1 dia de cura.

O fosfato de potássio e magnésio,  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fase obtida a partir da reação entre o MgO e o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , é desenvolvido com pouco tempo de cura. O processo de pega envolve a formação de um gel que se cristaliza rapidamente. Estudos de EIV mostraram distorção nas duas bandas esperadas para a água de cristalização, causadas provavelmente pela anisotropia existente no interior do cristal de  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Os resultados de microestrutura, DRX, EIV e ATG mostram que a matriz ligante formada é bastante homogênea e se comporta de maneira semelhante independentemente do tipo de resíduo. Entretanto, resíduos básicos contendo MgO em sua composição, tendem a ter menor tempo de pega que resíduos não básicos.

Estudos de microestrutura constataram a formação de bolhas durante a mistura e estas ficam aprisionadas pela fase gel formada. A intensidade de formação destas bolhas depende da velocidade da reação e são originadas devido às altas temperaturas localizadas no interior do corpo de prova, provocando a vaporização da água.

A varredura de elementos químicos obtida por MEV-EDS mostra que as partículas de MgO são dissolvidas a partir de sua superfície e a intensidade da dissolução varia ao longo da amostra, o que pode explicar a presença de gel em parte do material mesmo após um longo período de cura. O gel pode ser consequência da insuficiência local de magnésio, necessário para a reação de formação de  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se completar.

Alguns elementos químicos presentes nos resíduos podem também participar da reação, como foi o caso do cromo presente no resíduo do concreto aluminoso. Isto mostra que nem sempre o resíduo é incorporado apenas fisicamente na mistura, mas pode ter também uma participação química no processo.

Resultados de porosimetria de mercúrio mostraram que o tamanho dos poros diminuiu com o tempo de cura, deixando o corpo cerâmico mais impermeável. Testes de permeabilidade ao ar corroboram estes resultados, com resultados próximos a zero cD com pouco tempo de cura.

Testes de lixiviação e solubilização não apresentaram problemas para os resíduos aluminosos e cromo-magnesianos. Entretanto, para o resíduo de refratário a base de MgO-C ligado à resina, detectou-se a presença de fenol além do limite máximo permitido pelos órgãos ambientais. Como o teste exige que os corpos de prova sejam moídos abaixo de 9,5mm, isto reduz o efeito assegurado pelo encapsulamento cerâmico. Métodos mais adequados de avaliação precisam ser desenvolvidos para este tipo de processamento.

Testes de imersão em água destilada durante 28 dias com corpos de prova após cura por 24h não mostraram diferença significativa entre os resultados de RCTA antes e após o teste. Estudos adicionais, entretanto, precisam ser realizados para se verificar se as propriedades dos corpos de prova realmente não se alteram após longos períodos estocados ao tempo.



O sistema à base de fosfato de potássio e magnésio pode ser usado para encapsular resíduos refratários perigosos, embora testes adicionais de solubilização e lixiviação devam ser executados sempre que um novo tipo de resíduo seja processado.

Testes de requeima a 1200°C por 5h e RFQ a 1200°C após 3h de patamar mostraram que os materiais possuem razoável estabilidade volumétrica e baixa resistência mecânica a quente. Estes resultados indicam que os mesmos têm potencial para ser usado como materiais refratários de reparo em temperaturas abaixo de 1200°C.

O sistema contendo cimentos hidráulicos também mostrou boas características físicas e mecânicas. Valores de RCTA acima de 30MPa após 7 dias de cura foram obtidas para certas combinações de cimentos. Este sistema por apresentar maior solubilidade em testes de solubilização e lixiviação, pode ser aplicado apenas no encapsulamento cerâmico de resíduos refratários não perigosos, inertes ou não.

Fosfatos convencionais, tais como o fosfato de monomagnésio, o fosfato de monocálcio, o fosfato de monoalumínio e o ácido fosfórico possuem uma reação exotérmica forte com o MgO e não conseguem desenvolver RCTA acima de 10MPa, mesmo com longo tempo de cura. Estes fosfatos não mostraram, portanto, potencial para tratamento de resíduos em temperatura ambiente.

## 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

As principais contribuições originais ao conhecimento deste assunto, desenvolvidas neste trabalho de tese, foram:

- ***Aplicação do conceito de um concreto no tratamento de resíduos:*** apresenta a vantagem de processar o resíduo a temperatura ambiente e permitir o seu processamento no local de geração, evitando o ônus do transporte.
- ***Tratamento final de resíduos refratários:*** a indústria de refratários mundial vem fazendo esforços na reciclagem do produto com defeito e do produto usado, mas praticamente não existe estudo do resíduo final, aquele material contaminado e que vem sendo colocado em aterros industriais.
- ***Encapsulamento físico e químico de um resíduo refratário:*** a possibilidade de neutralizar resíduos perigosos e encapsulá-los fisicamente é uma grande vantagem ambiental.
- ***Tratamento usando um processo a temperatura ambiente:*** evita elevados investimentos que seriam necessários ao tratamento através de processos de fusão e sinterização.
- ***Uso de um ligante cerâmico recentemente desenvolvido:*** a ligação de fosfato de potássio e magnésio é recente e foi objeto de patente.
- ***Papel da fase de gel sobre as características do material:*** a fase gel consegue impermeabilizar a estrutura do material processado e promover resistência mecânica.
- ***Informações microestruturais sobre a fase ligante:*** a distribuição dos elementos químicos na matriz ligante, assim como o papel do gel e dos cristais na estrutura do material.

## **8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

O processo de encapsulamento cerâmico de resíduos tem sido muito estudado e vem se tornando uma importante ferramenta na área ambiental. A ligação de fosfato de potássio e magnésio foi aplicada recentemente com sucesso, visando o encapsulamento de resíduos radioativos.

As principais características desta tecnologia são: processamento em temperatura ambiente, não exigindo energia adicional; reação rápida, formando um material muito resistente; processo de cura controlado para otimizar as propriedades; possibilidade de incorporar grandes proporções de resíduos.

A possibilidade do uso deste estudo em tratamento de resíduos refratários traz grande contribuição ambiental, já que estes materiais têm sido dispostos em aterros industriais. Como foi mostrado durante o desenvolvimento do trabalho, existe grande potencial de uso deste estudo no tratamento de resíduos de qualquer natureza, o que pode trazer grandes benefícios à sociedade.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O uso de uma proporção fixa de ligante, óxido reagente e aditivo retardador de pega cria grande flexibilidade na aplicação de resíduos de natureza diversa. Entretanto, a adequação específica destes componentes para o tratamento de cada tipo de resíduo, visando maximizar as propriedades do produto final e ou reduzir o seu custo, obtendo-se a melhor relação custo benefício, é de importância fundamental para ampliar a possibilidade do uso deste processo.

Existem atualmente inúmeros tipos de resíduos industriais que ainda não possuem um processo adequado de tratamento. Estudar outros resíduos usando esta técnica de encapsulamento cerâmico pode ser de interesse estratégico à sociedade brasileira.

Os estudos deverão prosseguir visando à busca dos sistemas que melhor otimizem as características físicas e mecânicas dos resíduos refratários encapsulados. Uma etapa importante desta pesquisa será a de estudar os mecanismos que levam a inertizar e tornar insolúveis estes resíduos, o que deverá contribuir em muito para a busca de soluções ambientais para os refratários usados.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRINO, D.E. Waste minimization in industries using refractory materials. In: The North American Industrial Minerals Annual Meeting, Pittsburgh, USA, 2001.

ALVES, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais?. *Saneamento Ambiental*, n.54, p. 16-24, 1998.

ANDRIEU, A. & DIAMENT, R. Systems  $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$  e  $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$  *Academic Sci.*, v. 25, n. 259, p. 4709-4710, 1964.

ARAKI, S. Refractories and environmental issues. *Taikabutsu Overseas*, v. 20, n.4, p. 243-244, 2000.

BIER, T. A.; VALDELIÈVRE, B.; AMATHIEU, L. Key factors to a successful dry mix formulation. In: Lafarge Aluminates, April, 2000.

BRANDÃO, P.R.G. Notas de aula da disciplina “Métodos de Instrumentação e Análise”, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, UFMG, 1997, 120p.

BRANDÃO, P.R.G. Notas de aula do curso “Métodos de Instrumentação e Análise”, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, UFMG, 2001.

BRANDÃO, P.R.G., ARAÚJO, A.C., PERES, A.E.C. – Espectrofotometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas. In: Simpósio EPUSP de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral, São Paulo, 1990, p.211-230.

BRAY, D.J. Toxicity of chromium compounds formed in refractories. *Ceramic Bulletin*, v. 64, n.7, p. 1012-1016, 1985.

CAMARA, A.L. Uso de talco nacional como agente adsorvente de piches e materiais pegajosos – “Pitch & Stikies” – no Processo de Fabricação do Papel. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, 2003.

DILEEP, S. & WAGH, A. S. The University of Chicago, *Patent US 5,846,894*, 1998.

DUARTE, A. K. Testes e propriedades referentes a refratários. In: Curso ABM de Refratários para Siderurgia: Aciaria Elétrica, Belo Horizonte, Março, 2000.

DUARTE, A. K. & BITTENCOURT, L.R. Tendências e desafios do mercado de minerais na indústria de refratários. In: I Simpósio Brasileiro de Minerais Industriais, São Lourenço, Setembro, 1992.

DUARTE, A. K.; JUNQUEIRA, J.O.F. A Indústria de refratários brasileira: panorama do setor e evolução tecnológica. In: Curso SME de Siderurgia, Belo Horizonte, Setembro, 1999.

DUARTE, A. K.; TORRES, A. A.; TRAVASSOS, R.; BITTENCOURT, P. R. H. M. The Brazilian refractory industry: A Market Review. *Ceramic News*, v. 6, n. 3, p. 87-89, 1999.

FARMER, V.C. (Editor) The infrared spectra of minerals, *Mineralogical Society*, London, 539p, 1974.

FURTADO, M. Rigor ambiental aumenta demanda por incineradores. *Química e Derivados*, Julho, p. 36-48, 2000.

FURTADO, M. Destino limpo para o lixo industrial. *Química e Derivados*, Outubro, p. 10-20, 2000.

GARCÉS, P.; PELUFO, M.J.; ANDREU, C.G.; ANDIÓN, L.G.; CABRERA, J.G. General study of the performance of a commercial repair material. *ZKG International*, v. 53, n. 11, 2000.

ISHIKAWA, M. & TAOKA, K. Energy and resource conservation and environmental factors in monolithic refractories. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 20, n.4, p.292-296, 2000.

ISODA, T; KAWAI, T.; SUITO, M.; TAKIHIRA, K. Zero-waste project at Kawasaki Steel, Mizoushima works. In: 32 Steelmaking Seminar (ABM), May 7-9, Salvador, 2001.

JEONG, S.W. & WAGH, A.S. Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics and cements. *Materials Technology*, 24 pages, 2002.

KIDO, N. Refractories for glass industry from the viewpoint of the environmental. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 20, n.4, p.263-265, 2000.

LYON, J.E.; FOX, T.U.; LYONS J.W. Phosphate bonding of magnesia refractories, *Ceramic Bulletin*, v. 45, n. 12, p.1078-1081, 1966.

MILES, W.J. & HARBEN, P.W. US Crystalline silica regulations: Approaching the detection limits? *Industrial Minerals*, December, p. 21-27, 1991.

MORELLI, M.R. & CASARINI, J.R. Ligação fosfórica em massas plásticas refratárias, Partes I, II e III. *Cerâmica*, v. 39, n. 262, Julho/Agosto, p. 73-84, 1993.

NORMA ABNT MB 71 Material refratário denso conformado - Determinação da resistência à compressão a temperatura ambiente: Método de ensaio, Novembro, 1991.

NORMA ABNT MB 3198 Análise química de materiais refratários aluminosos por espectrometria de fluorescência de raios-X: Método de ensaio, Janeiro, 1990.

NORMA ABNT NBR 6113 Materiais refratários densos conformados - Determinação da resistência à flexão a temperatura ambiente, Julho, 1997.

NORMA ABNT NBR 6220 Materiais refratários densos conformados – Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, Maio, 1997.

NORMA ABNT NBR 6221 Materiais refratários – Determinação da densidade de massa real: Método de ensaio, Novembro, 1995.

NORMA ABNT NBR 6222 Material refratário – Determinação do cone pirométrico equivalente: Método de ensaio, Março, 1995.

NORMA ABNT NBR 6223 Material refratário – Determinação da refratariedade sob carga: Método de ensaio, Março, 1995.

NORMA ABNT NBR 6225 Material refratário – Determinação da variação linear dimensional: Método de ensaio, Julho, 1993.

NORMA ABNT NBR 6637 Materiais refratários – Determinação da dilatação térmica linear reversível: Método de ensaio, Outubro, 1995.

NORMA ABNT NBR 6946 Material refratário – Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não conformados: Método de ensaio, Junho, 1994.

NORMA ABNT NBR 8382 Materiais refratários não conformados – Preparação de corpos de prova de concretos para projeção e concretos isolante e denso: Método de ensaio, Maio de 1997.



NORMA ABNT NBR 8385 Material refratário não conformado – Determinação da variação linear dimensional: Método de ensaio, Julho, 1990.

NORMA ABNT NBR 8592 Materiais refratários densos granulados – Determinação de densidade de massa aparente, da absorção e de porosidade aparente: Método de ensaio, Outubro de 1995.

NORMA ABNT NBR 8830 Material refratário – Determinação do ataque por escória pelo método dinâmico: Método de ensaio, Abril, 1985.

NORMA ABNT NBR 9641 Materiais refratários densos – determinação do ataque por escória pelo método estático: Método de ensaio, Outubro, 1995.

NORMA ABNT NBR 9642 Material refratário – Determinação da resistência à flexão a quente: Método de ensaio, Outubro, 1986.

NORMA ABNT NBR 9644 Material refratário – Preparação de amostras para análise química de materiais refratários: Procedimento, Outubro, 1986.

NORMA ABNT NBR 10.004 Resíduos sólidos – Classificação, Setembro, 1987.

NORMA ABNT NBR 10.005 Lixiviação de resíduos: Procedimento, Setembro, 1987.

NORMA ABNT NBR 10.006 Solubilização de resíduos: Procedimento, Setembro, 1987.

NORMA ABNT NBR 10.007 Amostragem de resíduos: Procedimento, Setembro, 1987.

NORMA ABNT NBR 11222 Materiais refratários densos não-conformados – Determinação das resistências à flexão e a compressão a temperatura ambiente, Maio, 1997.

NORMA ABNT NBR 12860 Materiais refratários magnesianos – Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X: Método de Ensaio, Julho, 1993.

NORMA ABNT NBR 13100 Materiais refratários cromo-magnesianos – Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X: Procedimento, Fevereiro, 1994.

NORMA ABNT NBR 13185 Material refratário denso – Determinação da resistência à erosão a temperatura ambiente: Método de ensaio, Julho, 1994.

NORMA ABNT NBR 13201 Material refratário conformado – Determinação do escoamento: Método de ensaio, Setembro, 1994.

NORMA ABNT NBR 13202 Material refratário – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água: Método de ensaio, Setembro, 1994.

NORMA ASTM C 182-88 Test method for thermal conductivity of insulating firebrick, 1988.

NORMA ASTM C 201-93 Test method for thermal conductivity of refractories, 1998.

NORMA ASTM C 202-93 Test method for thermal conductivity of refractory brick, 1998.

NORMA ASTM C 417-93 Test method for thermal conductivity of unfired monolithic refractories, 1998.

NORMA ASTM C 577 – 96 Test method for permeability of refractories.

NORMA ASTM C 749-92 Test method for tensile stress-strain of carbon and graphite, 1996.

NORMA ASTM C 769-98 Test method for sonic velocity in manufactured carbon and graphite materials for use in obtaining an approximate young's modulus.

NORMA ASTM C 885-87 Test method for young's modulus of refractory shapes by sonic resonance, 1997.

OXNARD, R. T.; BENNETT, J. P.; KWONG, K. S. Spent refractory materials as a raw material source, *Refractory Materials & Markets*, The 5<sup>th</sup> North American Industrial Minerals Annual Meeting, Pittsburgh, 2000.

PAYNE, L.M. Why should your melt shop have an environmental coordinator? *I&SM*, April, p. 51-56, 2001.

ROSEMBERG, D.M. Sílica exposure and silicosis, *Ceramic Bulletin*, August, p.60-62, 2000.

ROUTSCHKA, G. (Editor). *Pocket manual; Refractory Materials*. 1. ed. Essen: Vulkan-Verlag, 1997.

RUSSEL, J.B. *General chemistry*. McGraw-Hill, Inc. New York, 1980.

SHEETS, H.D.; BULLOFF, J.J.; DUCKWORTH, W.H. Phosphate bonding of refractory compositions. *Refractories Journal*, v. 34, n. 9, p. 402, 1958.

SHEPPARD, L.M. Recycling and reusing spent refractory material. *Ceramic Industry*, February, p. 39-46, 1999.

SHIKANO, H. *Refractory handbook*. First ed. Tokyo: Published by The Technical Association of Refractories, Japan, 1998. 578 p.

SOUDÉE, E. & PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 315-321, 2000.

SUGAMA, T. & KUKACKA, L.E. Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions. *Cement and Concrete Research*, v. 13, p. 407-416, 1983.

SUTTON, J.P. & THROWER, S.W. *Modern refractory practice*. Fifth ed. Pittsburgh: Published by Harbison-Walker Refractories, 1992. 395 p.

TAKAHASHI, H.; TSUNO, M.; HAYAISHI, M. Recycling of used refractories in electric steelmaking shop. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 20, n.4, p.249-253, 2000.

TORRES, A. A., DUARTE, A. K., TRAVASSOS, R., BITTENCOURT, P. R. H. M. O Panorama do setor de refratários no Brasil. *In: Congresso da Alafar*, Aruba, Novembro de 1999.

WAGH, A. S.; DILEEP, S. The University of Chicago, *Patent US 5,645,518*, 1997.

WAGH, A. S.; DILEEP, S.; JEONG, S.Y. The University of Chicago, *Patent US 5,830,815*, 1998.

WAGH, A.S. & JEONG, S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics: I, Dissolution Model of Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.

WAUGH, R.A. Responding to refractory health, safety concerns. *Ceramic Industry*, April, p. 53-57, 1995.

VALVERDE, J. Cetrel encapsula resíduos com argila modificada. *Química e Derivados*, Março, p. 50-53, 2001.

VENABLE, C.L. & TREFFNER, W.S. X-ray study on phosphate bonding in basic refractories. *Ceramic Bulletin*, v. 49, n. 7, p.660-663, 1970.

YOSHIDA, T.; OHARA, M.; OJIMA, T.; KUBO, T. Application of refractory bricks for disposal of industrial waste in cement rotary kilns. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 22, n.2, p.122-124, 2002.

## 11. ANEXOS

## 11.1 – Distribuição granulométrica – Malvern

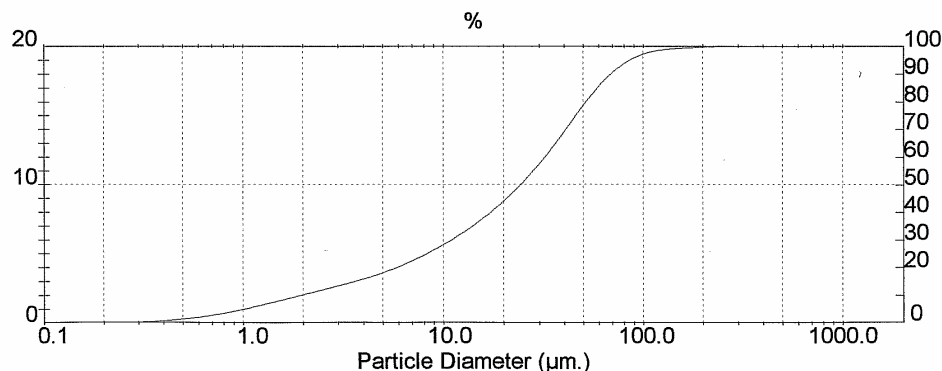

**MASTERSIZER**
**Result: Histogram Report**

Sample Details		
Sample ID: Q-MAG 65	Run Number: 1	Measured: Wed 1 de Dec de 2004 11:59
Sample File: SINTEFBM	Record Number: 777	Analysed: Wed 1 de Dec de 2004 11:59
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: GPE-1343 Q-MAG 65 USANDO 15 GOTAS DE PIROSFOSFATO DE SÓDIO A 10% COM 2 MINUTOS DE ULTRA-SOM SOLIC.: ALAMAR		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 20.6 %
Presentation: 3\$\$D	[Fraunhofer]		Residual: 1.370 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0170 %Vol	Density = 3.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.3779 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v, 0.10] = 1.95 um	D [v, 0.25] = 8.31 um	D [v, 0.50] = 24.32 um
D [v, 0.75] = 45.85 um	D [v, 0.90] = 68.78 um	D [v, 0.98] = 109.92 um	Uniformity = 9.020E-01

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	2.30	7.31	23.00	84.15	94.71
0.061	0.00	0.700	2.78	8.06	24.51	92.79	96.26
0.067	0.00	0.772	3.31	8.89	26.11	102.3	97.39
0.074	0.00	0.851	3.88	9.80	27.82	112.8	98.18
0.082	0.00	0.938	4.50	10.81	29.63	124.4	98.71
0.090	0.00	1.03	5.16	11.91	31.54	137.2	99.05
0.099	0.00	1.14	5.85	13.14	33.58	151.3	99.27
0.109	0.00	1.26	6.57	14.49	35.74	166.8	99.43
0.121	0.00	1.39	7.32	15.97	38.05	183.9	99.56
0.133	0.00	1.53	8.07	17.62	40.51	202.8	99.69
0.147	0.00	1.69	8.84	19.42	43.16	223.6	99.80
0.162	0.00	1.86	9.61	21.42	46.00	246.6	99.89
0.178	0.00	2.05	10.38	23.62	49.05	271.9	99.95
0.196	0.00	2.26	11.14	26.04	52.31	299.8	100.00
0.217	0.02	2.49	11.91	28.72	55.79	330.6	100.00
0.239	0.06	2.75	12.69	31.66	59.47	364.6	100.00
0.263	0.12	3.03	13.47	34.92	63.36	402.0	100.00
0.290	0.20	3.34	14.28	38.50	67.47	443.3	100.00
0.320	0.32	3.69	15.12	42.45	71.70	488.8	100.00
0.353	0.48	4.07	16.01	46.81	75.89	539.0	100.00
0.389	0.67	4.48	16.96	51.62	79.93	594.3	100.00
0.429	0.90	4.94	17.98	56.92	83.73	655.4	100.00
0.473	1.18	5.45	19.09	62.76	87.17	722.7	100.00
0.522	1.50	6.01	20.30	69.21	90.18	796.9	100.00
0.576	1.87	6.63	21.60	76.32	92.69	878.7	100.00

**Q-MAG 65**

**Figura 11.1 – Distribuição granulométrica (método de espalhamento laser) da magnésia cáustica.**



# MASTERSIZER

## Result: Histogram Report

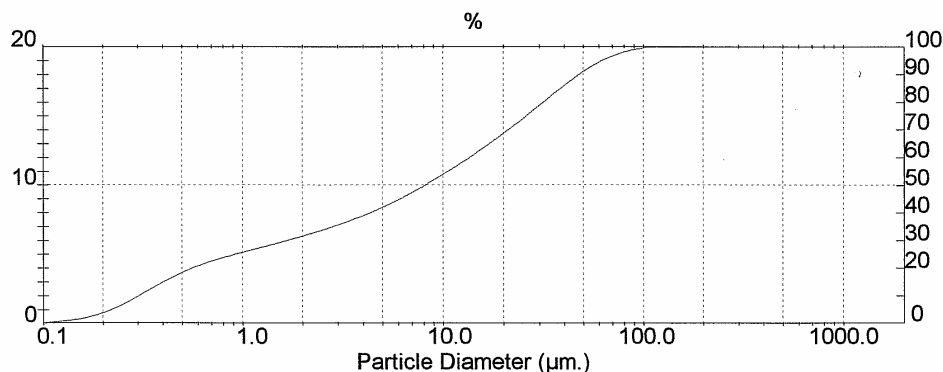
Sample Details		
Sample ID: SINTER M-20 <75	Run Number: 1	Measured: Wed 1 de Dec de 2004 11:51
Sample File: SINTEFBM	Record Number: 776	Analysed: Wed 1 de Dec de 2004 11:51
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: GPE-1343 SINTER M-20 <75µm USANDO 15 GOTAS DE PIROSOSFATO DE SÓDIO A 10% COM 2 MINUTOS DE ULTRA-SOM SOLIC.: ALAMAR		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 25.8 %
Presentation: 30HD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.946 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0118 %Vol	Density = 3.625 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.5694 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.10) = 0.30 µm	D (v, 0.25) = 0.92 µm	D (v, 0.50) = 8.16 µm
D [v,0.75] = 25.94 µm	D [v,0.90] = 47.78 µm	D [v,0.98] = 79.58 µm	Uniformity = 1.825E+00

Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %
0.055	0.01	0.635	21.48	7.31	48.03	84.15	98.48
0.061	0.02	0.700	22.53	8.06	49.77	92.79	99.15
0.067	0.03	0.772	23.47	8.89	51.57	102.3	99.64
0.074	0.06	0.851	24.36	9.80	53.43	112.8	99.93
0.082	0.11	0.938	25.21	10.81	55.35	124.4	100.00
0.090	0.18	1.03	26.02	11.91	57.32	137.2	100.00
0.099	0.27	1.14	26.81	13.14	59.35	151.3	100.00
0.109	0.43	1.26	27.60	14.49	61.43	166.8	100.00
0.121	0.64	1.39	28.40	15.97	63.56	183.9	100.00
0.133	0.94	1.53	29.23	17.62	65.75	202.8	100.00
0.147	1.35	1.69	30.07	19.42	68.00	223.6	100.00
0.162	1.90	1.86	30.93	21.42	70.31	246.6	100.00
0.178	2.61	2.05	31.83	23.62	72.68	271.9	100.00
0.196	3.52	2.26	32.75	26.04	75.10	299.8	100.00
0.217	4.63	2.49	33.71	28.72	77.57	330.6	100.00
0.239	5.95	2.75	34.71	31.66	80.05	364.6	100.00
0.263	7.47	3.03	35.75	34.92	82.53	402.0	100.00
0.290	9.15	3.34	36.84	38.50	84.97	443.3	100.00
0.320	10.91	3.69	37.98	42.45	87.32	488.8	100.00
0.353	12.67	4.07	39.19	46.81	89.55	539.0	100.00
0.389	14.38	4.48	40.47	51.62	91.61	594.3	100.00
0.429	16.01	4.94	41.82	56.92	93.47	655.4	100.00
0.473	17.55	5.45	43.26	62.76	95.09	722.7	100.00
0.522	18.99	6.01	44.77	69.21	96.47	796.9	100.00
0.576	20.31	6.63	46.37	76.32	97.59	878.7	100.00

### SINTER M-20 <75



**Figura 11.2 – Distribuição granulométrica (método de espalhamento laser) do sínter de MgO.**

**11.2 – DRX****Name and formula (KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)**

Reference code:	35-0812
Common name:	potassium magnesium orthophosphate hydrate
PDF index name:	Potassium Magnesium Phosphate Hydrate
Empirical formula:	H <sub>12</sub> KMgO <sub>10</sub> P
Chemical formula:	KMgPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pm21n
Space group number:	31
a (Å):	6,8791
b (Å):	11,1001
c (Å):	6,1634
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell:	470,63
Z:	2,00
RIR:	-

**Subfiles and Quality**

Subfiles:	Inorganic Corrosion Common Phase NBS pattern
Quality:	Star (S)

**Comments**

Color:	Colorless
Sample preparation:	3 grams of MgCl <sub>2</sub> in about 50 ml of H <sub>2</sub> O were added to a solution of 50 grams of K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O. The total volume was diluted to 150 ml. The resultant precipitate crystallized after 3 hours standing at 55 C.
Additional pattern:	To replace 20-685.
Temperature:	The mean temperature of data collection was 24.7 C.

**References**

Primary reference:	<i>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> 25, 21, 102, (1984)
Sample preparation:	Bassett, H., Bedwell, W., <i>J. Chem. Soc.</i> , 877, (1933)

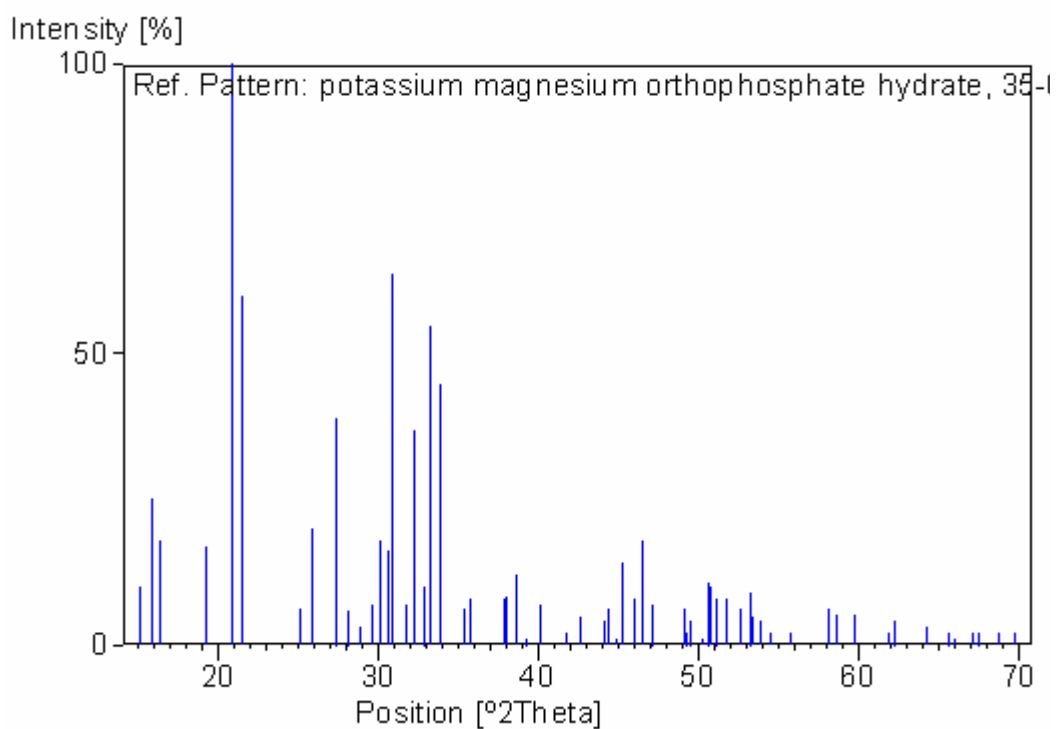


**Peak list**

<b>No.</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d</b> (Å)	<b>I</b> (%)
1	1	1	0	5,84646	10,0
2	0	2	0	5,55137	25,0
3	0	1	1	5,38962	18,0
4	1	0	1	4,58843	17,0
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>4,24052</b>	<b>100,0</b>
6	0	2	1	4,12256	60,0
7	1	2	1	3,54139	6,0
8	2	0	0	3,43612	20,0
9	1	3	0	3,25791	39,0
10	0	3	1	3,17198	6,0
11	0	0	2	3,08078	3,0
12	2	0	1	3,00380	7,0
13	0	1	2	2,96924	18,0
14	2	2	0	2,92349	16,0
<b>15</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2,89942</b>	<b>64,0</b>
16	1	0	2	2,81250	7,0
17	0	4	0	2,77444	37,0
18	1	1	2	2,72551	10,0
19	0	2	2	2,69456	55,0
20	2	2	1	2,64167	45,0
21	0	4	1	2,53104	6,0
22	1	2	2	2,50851	8,0
23	1	4	1	2,37432	8,0
24	0	3	2	2,36733	8,0
25	2	3	1	2,33177	12,0
26	2	0	2	2,29462	1,0
27	2	1	2	2,24714	7,0
28	2	4	0	2,15929	2,0
29	2	2	2	2,11986	5,0
30	0	0	3	2,05403	4,0
31	2	4	1	2,03860	6,0
32	0	1	3	2,02072	1,0
33	1	5	1	1,99866	14,0
34	1	0	3	1,96868	8,0
35	2	3	2	1,95028	18,0
36	0	2	3	1,92684	7,0
37	1	2	3	1,85609	6,0
38	0	6	0	1,85026	2,0
39	3	0	2	1,83981	4,0
40	3	1	2	1,81515	1,0
41	0	5	2	1,80074	11,0
42	0	3	3	1,79604	10,0
43	2	5	1	1,78535	8,0
44	2	0	3	1,76401	8,0
45	1	3	3	1,73824	6,0
46	4	0	0	1,71971	9,0
47	1	6	1	1,71648	5,0
48	3	4	1	1,69964	4,0
49	2	2	3	1,68148	2,0
50	3	3	2	1,64727	2,0
51	0	6	2	1,58553	6,0
52	2	6	1	1,57557	5,0
53	1	7	0	1,54494	5,0
54	1	7	1	1,49901	2,0

55	1	1	4	1,49008	4,0
56	4	2	2	1,44977	3,0
57	4	4	1	1,42215	2,0
58	3	3	3	1,41359	1,0
59	1	3	4	1,39297	2,0
60	0	8	0	1,38719	2,0
61	2	2	4	1,36309	2,0
62	1	6	3	1,34846	2,0
63	0	4	4	1,34686	1,0

### **Stick Pattern**



### **Name and formula (MgO)**

Reference code:	04-0829
Mineral name:	Periclase, syn
Common name:	magnesia
PDF index name:	Magnesium Oxide
Empirical formula:	MgO
Chemical formula:	MgO

### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Cubic
-----------------	-------

Space group:	Fm3m
Space group number:	225
a (Å):	4,2130
b (Å):	4,2130
c (Å):	4,2130
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density:	3,58
Measured density:	3,56
Volume of cell:	74,78
Z:	4,00
RIR:	2,10

### **Peak list**

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	1	1	2,43100	10,0
2	2	0	0	2,10600	100,0
3	2	2	0	1,48900	52,0
4	3	1	1	1,27000	4,0
5	2	2	2	1,21600	12,0
6	4	0	0	1,05330	5,0
7	3	3	1	0,96650	2,0
8	4	2	0	0,94190	17,0
9	4	2	2	0,86000	15,0
10	5	1	1	0,81090	3,0

### **Peak list Name and formula**

Reference code:	33-1161
Mineral name:	Quartz, syn
Common name:	silica
PDF index name:	Silicon Oxide
Empirical formula:	O <sub>2</sub> Si
Chemical formula:	SiO <sub>2</sub>

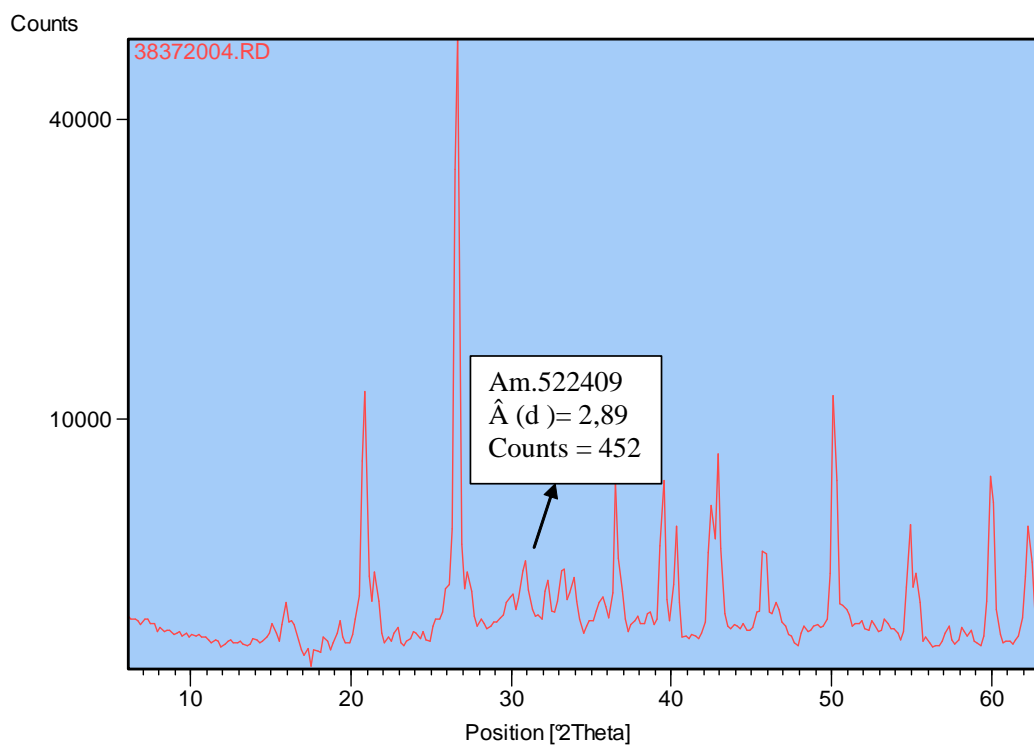
### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P3221
Space group number:	154
a (Å):	4,9134
b (Å):	4,9134

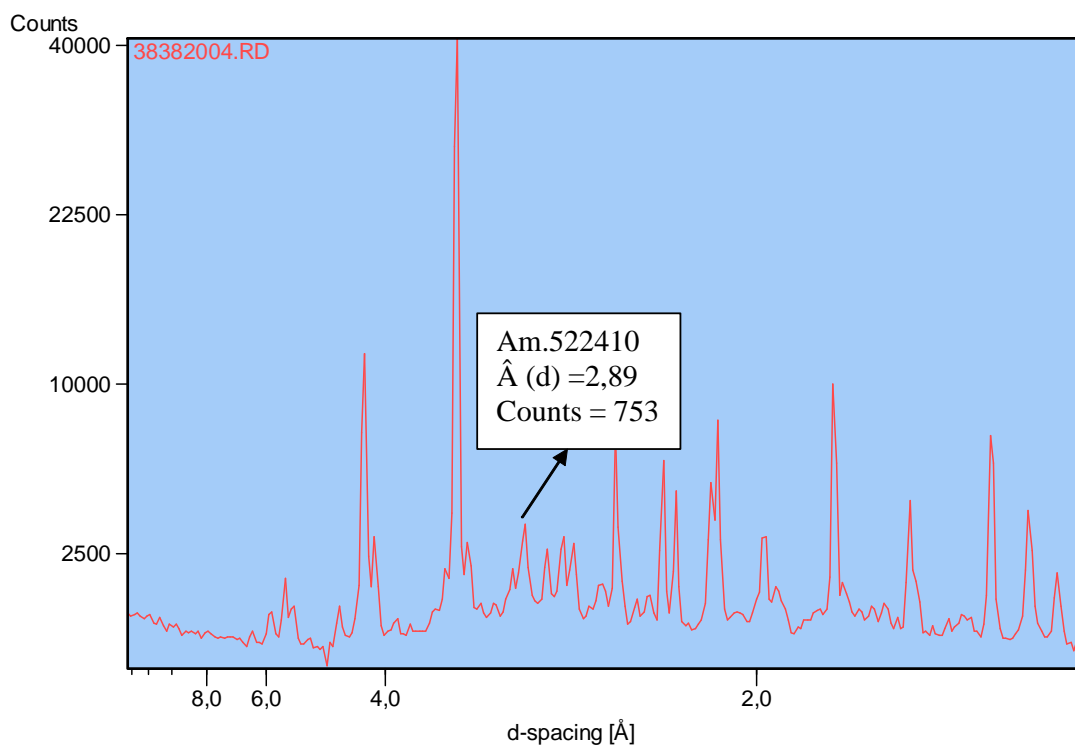
c (Å): 5,4053  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density: 2,65  
 Measured density: 2,66  
 Volume of cell: 113,01  
 Z: 3,00

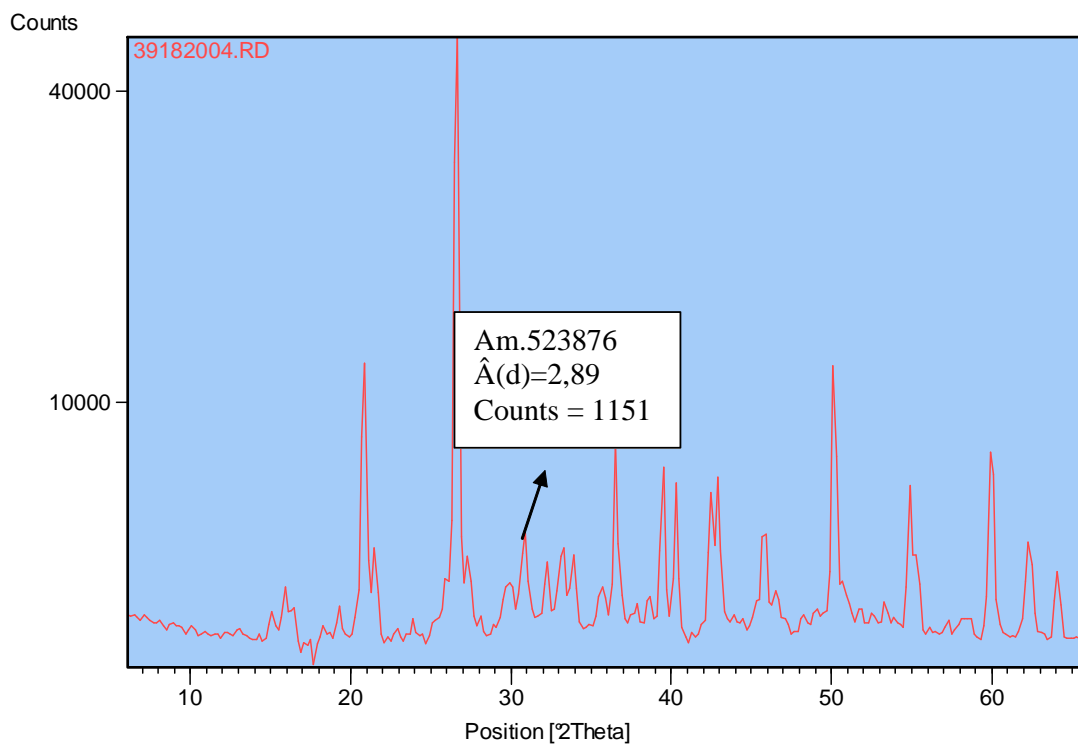
No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	0	0	4,25700	22,0
2	1	0	1	3,34200	100,0
3	1	1	0	2,45700	8,0
4	1	0	2	2,28200	8,0
5	1	1	1	2,23700	4,0
6	2	0	0	2,12700	6,0
7	2	0	1	1,97920	4,0
8	1	1	2	1,81790	14,0
9	0	0	3	1,80210	1,0
10	2	0	2	1,67190	4,0
11	1	0	3	1,65910	2,0
12	2	1	0	1,60820	1,0
13	2	1	1	1,54180	9,0
14	1	1	3	1,45360	1,0
15	3	0	0	1,41890	1,0
16	2	1	2	1,38200	6,0
17	2	0	3	1,37520	7,0
18	3	0	1	1,37180	8,0
19	1	0	4	1,28800	2,0
20	3	0	2	1,25580	2,0
21	2	2	0	1,22850	1,0
22	2	1	3	1,19990	2,0
23	2	2	1	1,19780	1,0
24	1	1	4	1,18430	3,0
25	3	1	0	1,18040	3,0
26	3	1	1	1,15320	1,0
27	2	0	4	1,14050	1,0
28	3	0	3	1,11430	1,0
29	3	1	2	1,08130	2,0
30	4	0	0	1,06350	1,0
31	1	0	5	1,04760	1,0
32	4	0	1	1,04380	1,0
33	2	1	4	1,03470	1,0
34	2	2	3	1,01500	1,0
35	4	0	2	0,98980	1,0
36	3	1	3	0,98730	1,0
37	3	0	4	0,97830	1,0
38	3	2	0	0,97620	1,0
39	2	0	5	0,96360	1,0



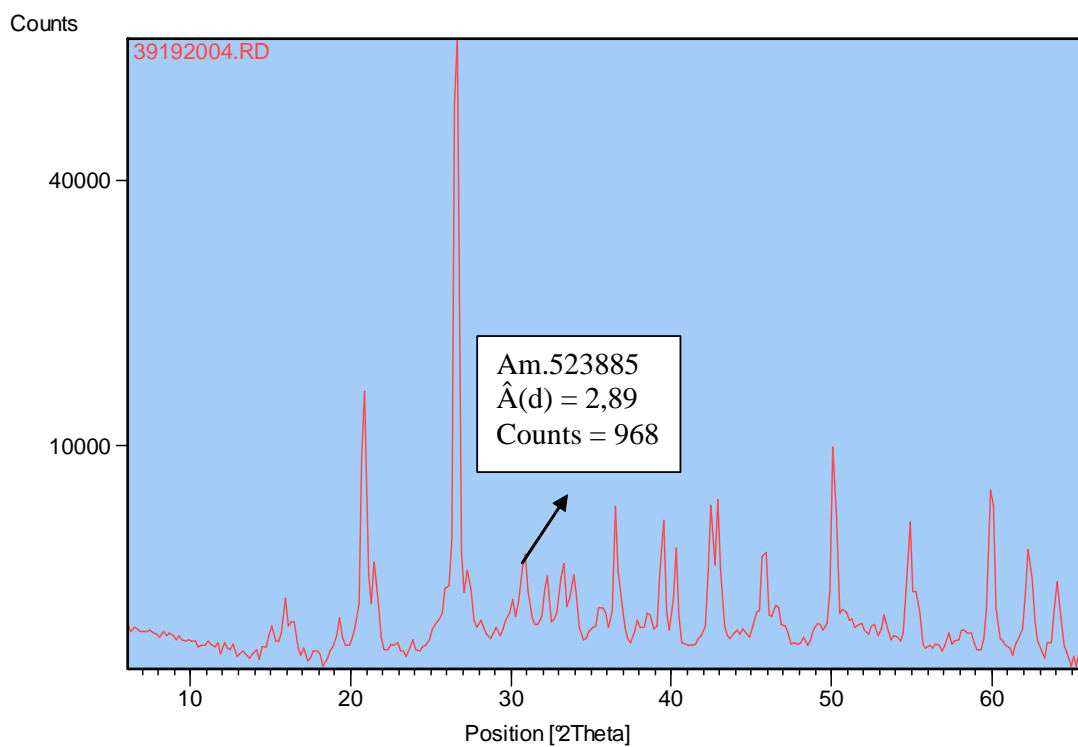
*Figura 11.3 – DRX da composição F40 após 1 dia.*



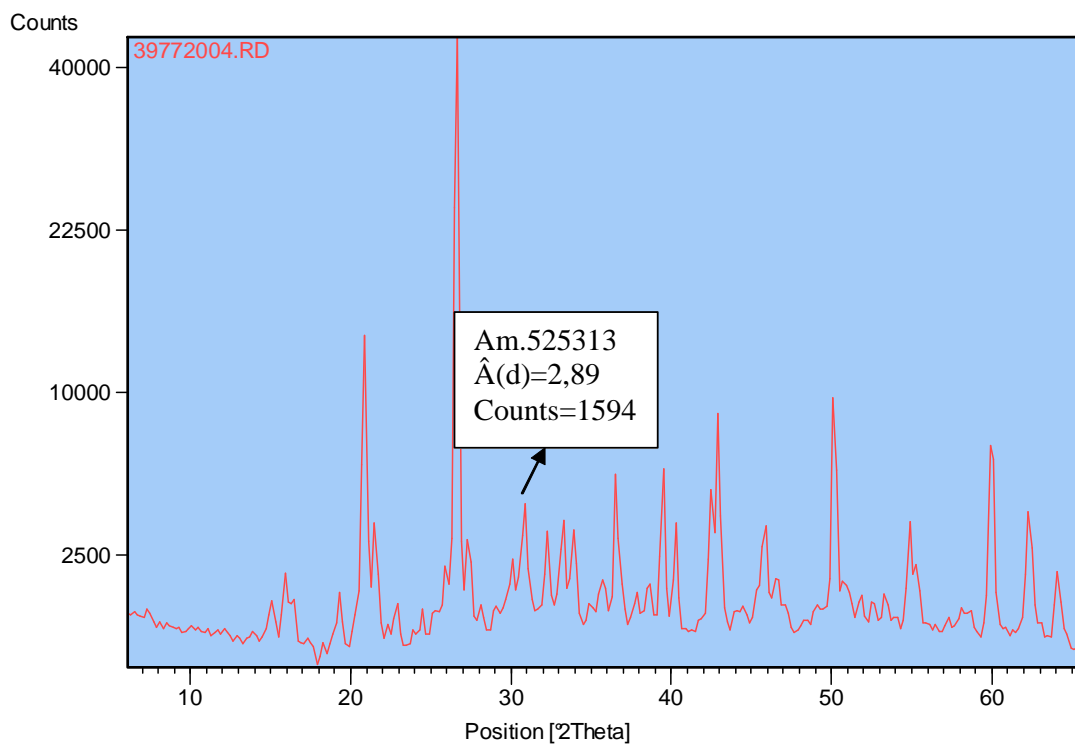
*Figura 11.4 – DRX da composição F41 após 1 dia.*



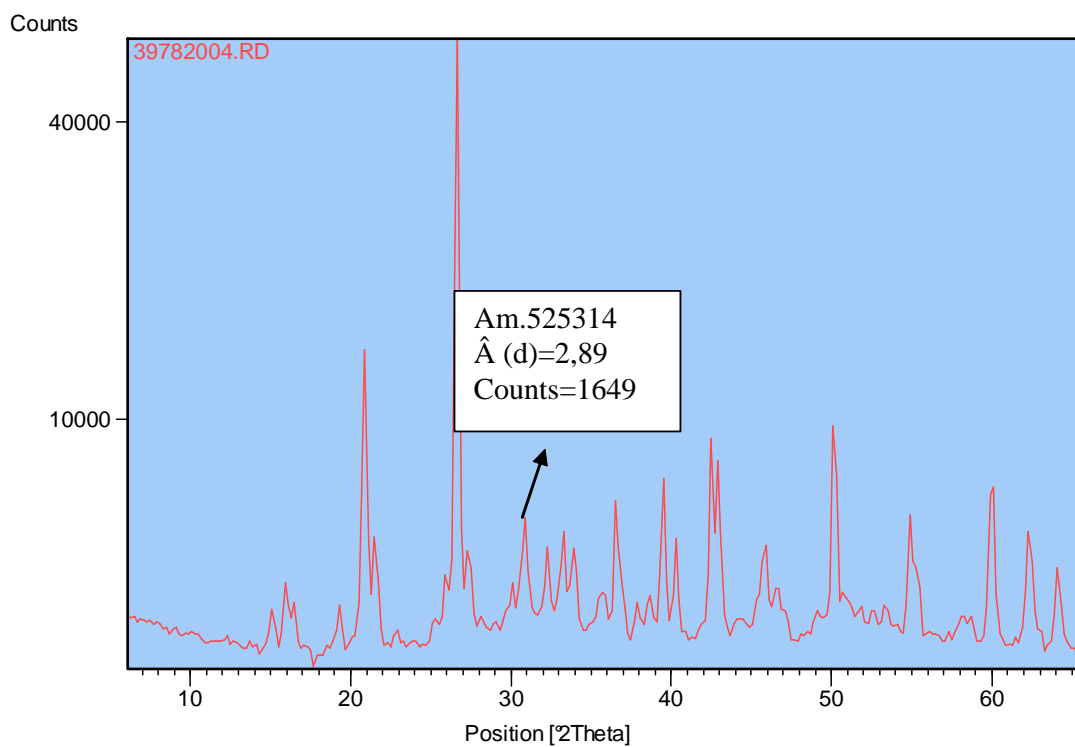
*Figura 11.5 – DRX da composição F40 após 7 dias.*



*Figura 11.6 – DRX da composição F41 após 7 dias.*



*Figura 11.7 – DRX da composição F40 após 14 dias.*



*Figura 11.8 – DRX da composição F41 após 14 dias.*

### 11.3. Análise termogravimétrica

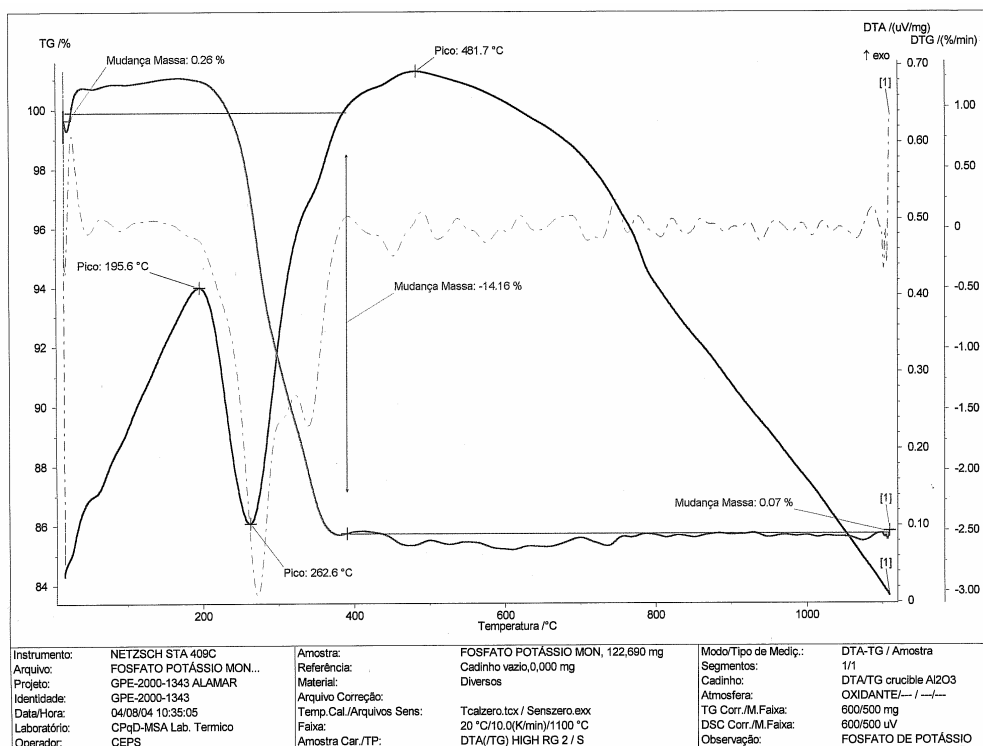


Figura 11.9 – ATG do fosfato de potássio.



## 11.4. Tratamento estatístico dos dados

Tabela XI.1 – Composições à base de cimentos hidráulicos

		1dia			3dias			7dias			14dias			28dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
C1	RCTA	4	1,8	0,5				4	8,2	0,2	4	8,5	0,4			
C2		4	12,2	0,2				4	19,2	0,3	4	21,8	1			
C3		4	16,7	0,9				4	20,5	3,3	4	24,5	1,4			
C4		4			4	6,1	0,2	4	4,9	0,7						
C5					4	6,8	0,4	4	8,1	1,1						
C6					4	8,1	0,8	4	11,3	0,8						
C7					4	14,0	2,1	4	16,0	0,8						
C8					4	8,3	0,4	4	9,3	1,4						
C9					4	18,5	0,4	4	17,2	1,4						
C10					4	6,8	0,6	4	8,3	0,6						
C11		4	12,6	0,4				4	16,8	2,5						
C12		4	14,0	1,0				4	20,1	1,9						
C13		4	15,2	0,2				4	16,2	0,7						
C14		4	8,4	0,4				4	12,5	0,3						
C15		4	7,5	0,2				4	10,5	0,3						
C16		4	54,3	3,0				4	60,0	5,3	4	62,3	3,7	4	60,3	2,0
C17		4	27,5	1,0				4	35,1	1,3	4	36,9	2,7	4	37,3	2,4
C18		4	9,8	1,3				4	20,1	0,7	4	20,8	0,4	4	23,6	1,3
C19		4	2,3	0,1				4	14,3	1,1	4	19,3	0,9	4	20,1	1,4
C20		4	10,1	0,9				4	30,1	2,0	4	37,2	3,4	4	38,5	5,1
		1dia			3dias			7dias			14dias			28dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
C1	DA															
C2																
C3																
C4					4	1,59	0,02	4	1,46	0,02						
C5					4	1,92	0,01	4	1,82	0,01						
C6					4	2,26	0,01	4	2,22	0,01						
C7					4	2,36	0,02	4	2,31	0,01						
C8					4	1,67	0,02	4	1,61	0,02						
C9					4	2,18	0,01	4	2,11	0,01						
C10					4	1,87	0,02	4	1,79	0,01						
C11		4	2,33	0,01				4	2,19	0,01						
C12		4	2,27	0,01				4	2,20	0,01						
C13		4	2,21	0,02				4	2,16	0,02						
C14		4	2,03	0,01				4	1,98	0,02						
C15		4	2,00	0,02				4	1,93	0,01						
C16		4	2,27	0,01				4	2,29	0,01	4	2,26	0,01	4	2,28	0,01
C17		4	2,23	0,02				4	2,22	0,01	4	2,21	0,01	4	2,22	0,01
C18		4	2,18	0,01				4	2,18	0,01	4	2,13	0,02	4	2,17	0,01
C19		4	2,20	0,01				4	2,19	0,01	4	2,17	0,01	4	2,19	0,01
C20		4	2,24	0,01				4	2,24	0,01	4	2,24	0,01	4	2,23	0,01
		1dia			3dias			7dias			14dias			28dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
C1	PA															
C2																
C3																
C4																
C5																
C6																
C7																
C8																
C9																
C10																
C11																
C12																
C13																
C14																
C15																
C16		4	9,6	0,5				4	8,1	0,2	4	9,4	0,2	4	9,8	0,1
C17		4	5,4	0,7				4	7,6	0,3	4	7,6	0,3	4	9,5	0,2
C18		4	8,4	0,3				4	8,8	0,4	4	12,2	1,0	4	10,1	0,4
C19		4	6,0	0,3				4	5,9	0,4	4	7,0	1,7	4	6,6	1,3
C20		4	6,1	0,4				4	5,1	0,3	4	5,8	0,7	4	6,8	0,4

Tabela XI.2. Composições F01 a F20 à base de fosfatos

		3h			1dia			3dias			7dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F1					4	3,5	0,7				4	6,3	0,8
F2					4	1,4	0,4				4	1,2	0,3
F3					4	1,2	0,4				4	1,4	0,3
F4					4	2,7	0,5				4	5,7	0,7
F5								4	7,3	0,9	4	7,8	1,0
F6													
F7								4	10,5	1,3	4	12,8	1,2
F8													
F9								4	17,6	2,4	4	24,1	2,0
F10	RCTA	4	0,0		4	6,5	0,6				4	9,8	0,8
F11		4	1,1	0,2	4	8,7	0,8				4	13,9	0,9
F12		4	7,4	0,6	4	16,7	1,9				4	32,6	2,5
F13		4	24,0	1,8	4	25,6	2,2				4	28,3	1,9
F14		4	27,5	2,0	4	28,4	1,9				4	27,6	1,4
F15		4	7,6	0,8	4	24,7	2,1				4	26,8	1,8
F16		4	10,0	0,7	4	24,5	1,8				4	27,5	2,4
F17		4	15,7	1,2	4	28,0	2,5				4	33,7	2,8
F18		4	23,5	2,0	4	42,6	3,4				4	47,8	3,4
F19		4	24,5	1,8					4	28,8	2,4	4	32,8
F20	4	21,4	1,9					4	25,4	1,8	4	24,4	1,8

Tabela XI.3. Composições F21 a F41 à base de fosfatos

		3h			1dia			7dias			14dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F21	RCTA	4	10,0	0,8	4	24,5	2,1	4	27,5	1,7			
F22		4	9,4	1,1				4	49,7	3,4			
F23		4	13,4	0,9	4	27,9	1,8	4	33,3	2,8			
F24		4	17,2	1,3				4	29,2	2,2			
F25		4	13,7	1,1				4	32,6	2,5			
F26		4	8,8	0,9				4	34,4	2,4			
F27		4	3,4	2,4				4	40,1	3,4			
F28					4	21,5	1,7	4	35,0	2,3			
F29		4	21,4	1,5				4	24,4	1,9			
F30		4	14,3	1,2				4	36,7	2,4			
F31		4	4,6	0,6				4	39,1	2,5			
F32		4	9,4	0,8				4	49,7	3,6			
F33		4	8,0	0,5	4	34,5	2,8						
F34		4	26,8	1,9	4	45,5	3,5						
F35		4	28,5	1,4	4	27,5	6,8	4	48,4	2,0	4	48,9	5,1
F36		4	32,9	1,4	4	38,6	1,6	4	47,2	5,7	4	42,6	7,9
F37		4	33,8	2,8	4	39,3	5,2	4	35,3	5,3	4	45,0	5,8
F38		4	4,9	0,6	4	16,3	1,5	4	22,3	2,1	4	30,1	4,5
F39		4	0,7	0,1	4	4,7	0,1	4	11,2	1,9	4	13,6	1,7
F40					4	34,1	5,8	4	39,8	1,7	4	43,4	4,5
F41				4	27,8	3,1	4	37,4	0,9	4	42,6	2,0	
		3h			1dia			7dias			14dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F21	DA												
F22													
F23													
F24													
F25													
F26													
F27													
F28													
F29													
F30													
F31													
F32													
F33													
F34													
F35					4	2,26	0,01	4	2,24	0,01	4	2,25	0,01
F36				4	2,23	0,01	4	2,22	0,02	4	2,25	0,01	
F37				4	2,23	0,01	4	2,23	0,01	4	2,22	0,01	
F38				4	2,22	0,01	4	2,21	0,01	4	2,22	0,01	
F39				4	2,22	0,01	4	2,20	0,02	4	2,20	0,01	
F40				4	2,28	0,01	4	2,25	0,01	4	2,26	0,01	
F41				4	2,23	0,01	4	2,19	0,01	4	2,21	0,02	
		3h			1dia			7dias			14dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F21	PA												
F22													
F23													
F24													
F25													
F26													
F27													
F28													
F29													
F30													
F31													
F32													
F33													
F34													
F35					4	1,2	0,2	4	1,7	0,2	4	1,4	0,1
F36				4	1,1	0,1	4	1,5	0,1	4	1,4	0,2	
F37				4	0,8	0,1	4	0,6	0,1	4	0,7	0,1	
F38				4	5,9	0,2	4	9,0	0,6	4	9,2	0,4	
F39				4	6,1	0,1	4	10,7	0,7	4	10,8	0,5	
F40				4	0,6	0,1	4	1,1	0,1	4	0,9	0,2	
F41				4	0,9	0,2	4	1,1	0,1	4	1,4	0,1	

Tabela XI.4. Composições F42 a F51 à base de fosfatos

		1dia			7dias			14dias			28dias		
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F42	RCTA	4	21,0	1,2	4	42,4	6,5	4	42,6	7,3	4	50,7	3,3
F43		4	20,3	1,9	4	40,3	3,4	4	38,4	4,4	4	50,2	4,8
F44		4	23,8	1,7	4	50,8	1,2	4	50,0	5,2	4	56,4	3,1
F45		4	28,1	1,5	4	36,5	4,8	4	38,0	4,2	4	46,2	3,5
F46		4	43,5	8,9	4	45,1	3,3	4	60,7	4,1	4	57,0	3,4
F47		4	22,4	2,9	4	40,1	3,1	4	42,0	9,8	4	43,8	10,6
F48		4	36,3	1,8	4	45,0	7,1	4	46,0	3,9	4	45,9	4,3
F49		4	30,0	1,5	4	37,9	6,2	4	41,3	4,2	4	50,1	2,6
F50		4	50,4	4,6	4	62,5	2,6	4	61,0	5,1	4	68,8	2,6
F51		4	54,9	2,7	4	62,2	2,7	4	59,4	3,6	4	63,6	4,1
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F42	DA	4	2,56	0,03									
F43		4	2,28	0,02									
F44		4	2,75	0,01									
F45		4	2,21	0,02									
F46		4	2,22	0,02									
F47		4	2,63	0,02									
F48		4	2,41	0,03									
F49		4	2,49	0,01									
F50		4	2,41	0,01	4	2,43	0,01	4	2,41	0,01	4	2,42	0,01
F51		4	2,44	0,02	4	2,42	0,01	4	2,41	0,01	4	2,40	0,01
		n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio	n	média	desvio
F42	PA	4	7,2	1,7									
F43		4	13,5	0,7									
F44		4	2,7	0,4									
F45		4	9,8	0,3									
F46		4	4,9	0,6									
F47		4	3,9	0,9									
F48		4	10,3	2,8									
F49		4	0,7	0,1									
F50		4	2,2	0,2	4	1,6	0,1	4	2,2	0,2	4	3,5	0,1
F51		4	1,5	0,1	4	1,6	0,2	4	2,2	0,1	4	3,7	0,1