

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

**ALAN PASKIEVISKI MACHADO**

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE FOSFATO DE  
MAGNÉSIO QUIMICAMENTE LIGADAS A PARTIR DE  
RESÍDUO DE REFRAATÓRIO DE MgO-C**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo  
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

**CRICIÚMA  
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M149d Machado, Alan Paskieviski.

Desenvolvimento de cerâmicas de fosfato de magnésio quimicamente ligadas a partir de resíduo de refratário de MgO-C / Alan Paskieviski Machado. - 2020.

85 p. ; il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

Coorientação: Fabiano Raupp Pereira.

1. Cerâmica quimicamente ligada. 2. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 3. Sistema ligante (Cerâmica). 4. Cerâmica - Resistência à compressão. 5. Porosidade. 6. Ácido-base. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.140287

Alan Paskieviski Machado

Desenvolvimento de cerâmicas de fosfato de magnésio quimicamente ligadas a partir de resíduo de refratário de MgO-C.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 14 de abril de 2020.

**Banca Examinadora:**



**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Kétner Bendo Demétrio**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Sabrina Arcaro**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Documento assinado digitalmente  
Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Data: 14/04/2020 16:03:47-0300  
CPF: 472.409.039-15

**Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira**

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC



À minha família



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, pelo direcionamento do estudo, suporte em todas as dúvidas e aconselhamentos profissionais. Ao coorientador, Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira, pelo apoio prestado.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e à UNESCO por disponibilizar toda a estrutura e suporte técnico para o desenvolvimento da pesquisa.

Em especial aos meus pais, Francisco Machado e Rozane Paskievski, pelo apoio de sempre. À minha namorada, Isabela Concer, que sempre me incentivou e me motivou a fazer o melhor e seguir em frente com os objetivos. Ao meu irmão, Matheus Machado, pelas palavras de motivação.

A Prof. Dra. Elaine Guglielmi Pavei Antunes, pelo incentivo a realizar o mestrado, disponibilidade para estágio de docência e aconselhamentos.

A todos professores e colegas do PPGCEM, juntamente com a Vivian Souza, pelo suporte sempre que necessário.

A todas as pessoas dos laboratórios disponíveis ao PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense, em especial a Dra. Leidy Johana Jaramillo Nieves, por estar sempre disposta a ajudar no que fosse necessário.

E como maior gratidão, a Deus, pois sem ele nada seria possível.



*“Peça a Deus que abençoe os seus planos e eles darão certo”.*

(Provérbios 16:3)



## RESUMO

A produção de aço gera volumes elevados de resíduos e coprodutos diretos que, devido a custos envolvidos em processos fabris, muitas vezes são descartados ou dispostos em pátios industriais até posterior aplicação. Em alguns casos, apresentam baixo valor agregado, o que representa desperdício financeiro e energético. Um dos materiais empregados em larga escala na indústria siderúrgica é o bloco refratário de MgO-C, que se destaca pela alta refratariedade, resistência ao choque térmico e à corrosão, baixa expansão térmica e menor contaminação do material fundido. Entretanto, os materiais provenientes da quebra durante o processo produtivo do refratário e os blocos deteriorados no processo de fundição do aço geram grande quantidade de resíduo. Os cimentos de fosfato de magnésio são cerâmicas quimicamente ligadas formadas por meio de reações ácido-base. Os teores de magnésio presente nos refratários de MgO-C se tornam potenciais para estudo neste tipo de aplicação. Sendo assim, se investigou a possibilidade de utilização de resíduos de refratários de MgO-C provenientes de duas fontes distintas: 1) de quebras do processo de fabricação do refratário (amostras A), e 2) das painéis de fundição do aço após a sua deterioração (amostras B). As variáveis adotadas para formação do cimento de fosfato de magnésio foram três faixas de granulometria e três relações entre os teores de fosfato e magnésio na mistura. Todas as misturas apresentaram formação de fase k-estruvita e forte relação entre as propriedades de resistência à compressão e porosidade. Para a amostra A3-20% se obteve valor de resistência à compressão de  $2,08 \pm 0,35$  MPa. Para as amostras B, houve maior densificação e maiores valores de resistência à compressão, tendo destaque a amostra B3-40% com valor médio de  $7,51 \pm 0,24$  MPa, suficiente para emprego em diversas áreas da engenharia. Para as amostras B também foi possível estatisticamente controlar a variação de porosidade por meio do teor de fosfato e da granulometria por meio de um modelo quadrático, obtendo porosidade de 14% para a amostra B3-40% e de 25% para B3-20%. Para ecotoxicidade não se verificou toxicidade em termos de quantidades de raízes e de biomassa de *A. cepa*, para tamanho de raiz os resíduos apresentara o mesmo efeito. A taxa de mortalidade vista na *Artemia sp.* para análise das amostras não se replicou nos resíduos, o que sugere que o efeito não seja causado pelo resíduo de refratário.

Palavras-chave: Valorização; Resíduos; Refratários; Ácido-base; Resistência à compressão; Porosidade.



## ABSTRACT

The steel production generates high volumes of waste and direct co-products, which due to costs involved in manufacturing processes are often discarded of in industrial warehouses, and in some cases with low added value, which shows wasted resources. One of the materials used on a large scale in the steel industry are the refractory blocks of MgO-C which stand out for their high refractoriness, resistance to thermal shock and corrosion, low thermal expansion and less contamination of the molten material, however, residues from the break during the refractory production process and the deteriorated blocks in the steel smelting process generate a large amount of waste. Magnesium phosphate cements are chemically bonded ceramics formed through acid-base reactions. The magnesium contents present in the MgO-C refractories become potential for study in this type of application. Therefore, the possibility of using MgO-C refractory residues with two different sources was investigated: 1) from breaks in the refractory manufacturing process (samples A), and 2) from steel melting pots after its deterioration (samples B).

The variables adopted for the formation of magnesium phosphate cement were three ranges of granulometry and three relationships between the levels of phosphate and magnesium in the mixture. All mixtures showed formation of k-struvite phase and a strong relationship between the properties of compressive strength and porosity. For the A3-20% sample, a mechanical strength of  $2.08 \pm 0.35$  MPa was obtained. For samples B, there was greater densification and higher values of compressive strength, highlighting the sample B3-40% with an average compressive strength of  $7.51 \pm 0.35$  MPa, sufficient for use in several areas of engineering. For samples B, it was also possible to statistically control the variation of porosity through the ratio of phosphate percentages and granulometry using a quadratic model, obtaining porosity of 14% for the sample B3-40% and 25% for B3-20%. For ecotoxicity, there was no toxicity in terms of roots and biomass of *A. cepa*, for root size the residues had the same effect. The mortality rate seen in *Artemia sp.* for analysis of the samples it did not replicate in the residues, which suggests that the effect is not caused by the refractory residue.

Keywords: Valuation; Waste; Refractories; Acid-base; Compressive Strength; Porosity.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fotografia mostrando blocos refratários de MgO-C. ....	27
Figura 2 - Estrutura e constituintes dos refratários MgO-C. ....	28
Figura 3 - Formação de fosfato de magnésio em solução de fosfato ácido. (a) Ocorre a dissolução do óxido e formação aquosa. (b) Início da reação ácido-base. (c) Percolação e formação do gel. (d) Saturação e cristalização. ....	31
Figura 4 - Representação de alguns poros encontrados em cerâmicas: (a) rugosidade da superfície, (b) cilíndricos, (c) afunilados, (d) interconectados, (e) irregulares, (f) fechados ou isolados e (g) gargalo de garrafa. ....	32
Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental. ....	34
Figura 6 – Fotografia mostrando o molde para os corpos de prova. ....	39
Figura 7 - Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) das amostras A. ....	49
Figura 8 - Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) das amostras B. ....	50
Figura 9 - Difratoograma de raios X do resíduo A, das amostras A produzidas e com uso de MgCO <sub>3</sub> . ....	51
Figura 10 - Difratoograma de raios X do resíduo B e das amostras B produzidas. ....	52
Figura 11 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras A. ....	54
Figura 12 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras B. ....	55
Figura 13 - Diagrama de Pareto da resistência à compressão das amostras B. ....	61
Figura 14 - Resistência à compressão média aos 7 dias das amostras B. ....	61
Figura 15 - Diagrama de Pareto da porosidade das amostras B. ....	62
Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta para a porosidade - amostra B. ....	63
Figura 17 - Micrografia de amostra A3-20%. ....	64
Figura 18 - Micrografia de amostra A3-30%. ....	64
Figura 19 - Micrografia de amostra B1-20%. ....	65
Figura 20 - Micrografia de amostra B1-40%. ....	65
Figura 21 - Micrografia da amostra B2-30%. ....	66
Figura 22 - Micrografia da amostra B3-20%. ....	66
Figura 23 - Micrografia da amostra B3-40%. ....	67
Figura 24 - Micrografia da amostra MgCO <sub>3</sub> . ....	67

Figura 25 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de <i>A. cepa</i> em termos de quantidade de raízes.....	68
Figura 26 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de <i>A. cepa</i> em termos de biomassa.....	69
Figura 27 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de <i>A. cepa</i> em termos de tamanho de raiz.....	70
Figura 28 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de <i>L. sativa</i> em termos de tamanho.....	70
Figura 29 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de <i>L. sativa</i> em termos de tamanho de radícula.....	71
Figura 30 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de <i>L. sativa</i> em termos de tamanho do hipocótilo.....	72
Figura 31 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em <i>Artemia sp.</i> em termos de mortalidade .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de peneiras.....	36
Tabela 2 - Planejamento experimental. ....	37
Tabela 3 - Composições definidas e preparadas com a amostra A.....	38
Tabela 4 - Composições definidas e preparadas com a amostra B.....	38
Tabela 5 - Distribuição granulométrica da amostra A.....	44
Tabela 6 - Distribuição granulométrica da amostra B.....	45
Tabela 7 - Análise química dos resíduos.....	46
Tabela 8 - Análise Química por faixa granulométrica. ....	46
Tabela 9 - Composição química de tijolos novos e usados de MgO-C. 48	
Tabela 10 - Análise elementar de carbono e enxofre. ....	48
Tabela 11 - Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras A. ....	55
Tabela 12 - Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras B.....	56
Tabela 13 - Resistência à compressão e porosidade das amostras A. ...	57
Tabela 14 - Resistência à compressão e porosidade das amostras B.....	58
Tabela 15 - Análise de variância da resistência à compressão das amostras B.....	60
Tabela 16 - Classificação do coeficiente de determinação ajustado.....	60
Tabela 17 - Análise de variância da porosidade das amostras B.....	62



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANOVA - Análise de variância  
CELLF - Cerâmica especial ligada de fosfato  
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral  
DRX - Espectrometria de difração de raios X  
DSC/TG - Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria  
DTP - Distribuição de tamanho de partícula  
FRX - Análise química por fluorescência de raios X  
FTIR - Espectrometria ao infravermelho por transformada de Fourier  
KDP - Fosfato monopotássico  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
SATC - Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina  
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense  
USD - United States Dollar – Dólar dos Estados Unidos



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS .....	25
3.2 REFRAATÓRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO .....	26
3.3 CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS .....	29
3.4 CERÂMICAS POROSAS .....	31
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
4.1 MATERIAIS .....	33
4.2 MÉTODOS .....	33
<b>4.2.1 Caracterização dos resíduos</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2.2 Obtenção de cerâmica quimicamente ligada</b> .....	<b>35</b>
4.2.2.1 Preparação e formulação .....	35
4.2.2.2 Planejamento Experimental .....	37
4.2.2.3 Confeção dos Corpos de Prova .....	38
<b>4.2.3 Caracterização dos Corpos de Prova</b> .....	<b>40</b>
4.2.3.1 Densidades .....	40
4.2.3.1.1 Densidade Geométrica .....	40
4.2.3.1.2 Densidade Real .....	40
4.2.3.1.3 Densidade Relativa .....	40
4.2.3.2 Porosidade .....	41
4.2.3.3 Resistência à Compressão .....	41
4.2.3.4 Análise Microestrutural .....	41
4.2.3.5 Análise Mineralógica .....	41
4.2.3.6 Ensaio de Ecotoxicidade .....	41
4.2.3.6.1 Ensaio de toxicidade aguda utilizando <i>Artemia sp.</i> como bioindicador .....	42
4.2.3.6.2 Ensaio de toxicidade subaguda utilizando <i>Allium cepa L.</i> como bioindicador .....	43
4.2.3.6.3 Ensaio de toxicidade subaguda utilizando <i>Lattuca sativa L.</i> como bioindicador .....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	44
<b>5.1.1 Análise Granulométrica</b> .....	<b>44</b>
5.1.1.1 Granulometria das Amostras A .....	44
5.1.1.2 Granulometria das Amostras B .....	44
<b>5.1.2 Análise Química</b> .....	<b>45</b>

<b>5.1.3 Análise Elementar de Carbono e Enxofre .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.4 Análise Térmica .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.1 Análise Cristalográfica .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.3 Determinação das Densidades.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2.4 Determinação da Resistência à Compressão e Porosidade.....</b>	<b>57</b>
5.2.4.1 Resistência à Compressão e Porosidade – Amostra A.....	57
5.2.4.2 Resistência à Compressão e Porosidade – amostra B .....	58
5.2.4.2.1 <i>Análise Estatística</i> .....	59
<b>5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2.6 Ecotoxicidade.....</b>	<b>67</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>74</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço de forma acelerada da economia e da sociedade favorece o surgimento de problemas ambientais causados pela poluição, por meio dos resíduos sólidos, dos efluentes e das emissões, afetando de forma consistente a saúde humana e a segurança ecológica. A gestão ambiental de resíduos provenientes de processos industriais é indispensável para o controle da poluição atmosférica, hídrica e do solo. Os processos envolvidos desde a geração, coleta e armazenamento até a efetiva utilização do resíduo gerado, estão relacionados aos interesses de produtores, consumidores, recicladores e de toda cadeia participante do processo (CAI *et al.*, 2018).

Atualmente, o resíduo gerado, que por muito tempo se designava como lixo industrial, e agora tem sido chamado de subproduto, passou a ter atenção de pesquisadores e empresas, visando não apenas uma melhor conscientização ecológica, mas também por representar ganhos econômicos. Na maioria dos casos, estes subprodutos acessíveis e valiosos representam a substituição de recursos minerais naturais para reutilização e reciclagem. Os resíduos não precisam ficar confinados no mesmo processo; sendo assim, um subproduto proveniente de uma empresa pode se tornar um material de elevado interesse para outra organização. Conceitos relacionados à ecologia industrial demonstram formas de reaproveitamento de forma sistemática e eficiente, onde em muitos casos as empresas adotam os modelos de circuito fechado e logística reversa, responsável pelo reuso de material descartado novamente no processo ou na fabricação de outro bem de consumo (ZHANG *et al.*, 2018).

Entre diversos segmentos, pode-se destacar indústrias siderúrgicas, metalúrgicas, aciarias e fundições, por serem geradoras de diferentes resíduos sólidos e em grande volume.

Segundo dados apresentados pelo Instituto Aço Brasil (2018), em 2017 a produção de cada tonelada de aço gerou em torno de 607 kg de resíduos e coprodutos diretos, inclusos pós, lamas, escórias, carepas, refratários, entre outros. Estima-se um aproveitamento de 86% dos resíduos gerados, havendo um volume de 9% que fica em estoque e outros 5% que seguem para a disposição final, evidenciando um elevado volume sem destinação adequada.

Um dos elementos altamente empregado nos processos de produção do aço são os blocos refratários, que são materiais sólidos com capacidade de suportar altas temperaturas, mantendo suas funções

mecânicas em tempo necessário mesmo que em contato com líquidos ou gases corrosivos (HORCKMANS *et al.*, 2019).

Segundo Bahtli *et al.* (2018), muitas empresas têm adotado os blocos de MgO-C como elemento refratário no processo, devido à alta refratariedade, elevada resistência ao choque térmico e à corrosão, baixa expansão térmica e menor contaminação do material fundido. O grafite apresenta baixa molhabilidade e o MgO possui alto ponto de fusão, tendo esta combinação elevado ganho de desempenho.

Conforme valores obtidos pela Imformed (2016), a maior parcela dos refratários utilizados no mundo é elaborada a partir de argilas refratárias, com 46% do total. Com 26%, na segunda posição, estão os refratários a base de magnésio. Destaca-se que apenas 7% do total é produzido através de reciclagem de resíduos de refratários do processo ou após a utilização.

Estima-se que da produção de refratários até 70% de toda demanda é destinada à indústria do ferro e aço. Durante seu uso, 30 a 40% do refratário é consumido; o restante, ao término da vida útil, se torna resíduo, podendo atingir 28 milhões de toneladas (NAKAMURA *et al.*, 1999).

Segundo Horckmans *et al.* (2019), os resíduos refratários têm sido utilizados de forma elevada para reciclagem em circuito aberto, ou seja, para outra finalidade, como agregados de leito de estrada e condicionadores de escória na siderurgia. Tais aplicações representam um desperdício financeiro, evidenciado por exemplo, para aplicação em agregado de leito, onde o preço de venda está em torno de 20 USD/t, enquanto o preço de mercado da magnésia pós-uso pode ser de 3 a 5 vezes superior.

Encontrar aplicações que representem um melhor aproveitamento do material residual proveniente dos processos de produção e pós-utilização dos blocos de MgO-C se torna atrativo com relação aos aspectos ecológico e econômico.

Reações ácido-base são empregadas no desenvolvimento de cimentos, por intermédio da combinação de um componente ácido e outro de caráter básico. Este tipo de material pertence à família das cerâmicas especiais ligadas a fosfato (CELLF), processado em temperatura ambiente. São novos tipos de materiais inorgânicos com propriedades físicas e químicas especiais (RIBEIRO, AGNELLI e MORELLI, 2013; DING *et al.*, 2012).

Os cimentos de fosfato de magnésio, conhecidos principalmente como cerâmicas de fosfato de magnésio, são cimentos produzidos sem a

necessidade de obtenção do clínquer, responsável por grande impacto ambiental, que apresentam elevada resistência mecânica por meio de reações ácido-base entre magnésia e ácido fosfórico, ou fosfatos ácidos solúveis. Sua aplicação tem sido estudada principalmente na restauração rápida de infraestrutura e por encapsular resíduos (XU *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos porosos tem se difundido de forma acelerada, devido às suas propriedades em geral e às aplicações propostas, dentre alguns exemplos: isolantes térmicos, materiais estruturais ou de vedação leves, materiais biocerâmicos, filtros ambientais, suporte de catalisadores, entre outros (RING, 1995).

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a valorização de resíduos sólidos industriais de refratários de MgO-C, caracterizando-os e determinando processos e condições de mistura necessárias para obtenção de cerâmicas de fosfato de magnésio como matriz para encapsulamento.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver cerâmicas quimicamente ligadas a partir de reações ácido-base em baixa temperatura entre resíduo magnésia-carbono (MgO-C) proveniente de tijolos refratários da indústria metalúrgica e fosfato monopotássico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização química e mineralógica dos resíduos de tijolos refratários de MgO-C para avaliar seu potencial uso na formação de cerâmicas quimicamente ligadas;
- Investigar as condições de processamento para a obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas com o uso de resíduos;
- Caracterizar e avaliar a interação do resíduo de tijolo de MgO-C no sistema ligante;
- Controlar a formação de porosidade;



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica irá abordar os conceitos relacionados a valorização de resíduos, além de relatar dados e informações a respeito dos refratários de MgO-C, cujos resíduos provenientes de processos que o envolvem serão adotados para elaboração de cerâmicas quimicamente ligadas de fosfato de magnésio.

#### 3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Maiores índices de produtividade em um mundo globalmente competitivo geram diversas consequências, entre as quais pode-se citar a rápida diminuição de recursos naturais disponíveis e, de forma simultânea, a geração de um elevado volume de rejeitos ou subprodutos, em que em sua maioria não são diretamente recicláveis. Em geral, a composição química de um resíduo reflete as características de sua fonte, com níveis variados de contaminação influenciada por seus métodos de processamento e uso. Tradicionalmente, muitos resíduos são descartados como condicionadores de solo ou em aterros sanitários; entretanto, diferentes alternativas para reutilização e reciclagem dos resíduos industriais são de considerável interesse do ponto de vista energético, aliando ganhos ambientais e econômicos nos processos (RAUPP-PEREIRA *et al.*, 2006).

A preocupação com os resíduos sólidos gerados é vista com tal importância, que Cai *et al.* (2018) elaboraram um estudo sobre critérios específicos de compensação ecológica e sobre as taxas de poluição baseadas no consumo energético. Visando facilitar a compreensão das entidades governamentais e das empresas, o método elaborado visa descrever de forma quantitativa a poluição e os danos ambientais causados pelo subproduto gerado e dá suporte teórico e metodológico para a desejada compensação ecológica. Auxilia o governo na formação de políticas tributárias por meio de modelos matemáticos, que avaliam a perda de meio ambiente e auxilia empresas a otimizar o contato com o lixo industrial.

Para Raupp-Pereira (2006), um estudo detalhado sobre uma possível valorização dos resíduos deve envolver fatores para sua viabilidade, como: grau de pureza, disponibilidade contínua, volume produzido, relação de mercado, custos para logística, custos para beneficiamento, custos para estocagem e ainda novos impactos envolvidos.

É fato que os benefícios ambientais são amplamente visíveis e aceitos para reciclagem de resíduos industriais. Entretanto, muito se tem discutido a respeito dos benefícios financeiros que as empresas podem ter com tal conduta. Alguns estudos divergem sobre ganhos financeiros decorrentes da reutilização e reciclagem de resíduos, já que em muitos casos, os materiais são menos valiosos ou até mesmo tóxicos e difíceis de se encapsular em uma estrutura, o que acarretaria elevados custos de processamento. Assim, muito se questiona a respeito do equilíbrio entre a responsabilidade ambiental e financeira que isso pode gerar às empresas (ZHANG *et al.*, 2018).

Uma das formas que se destaca para a reutilização de resíduos gerados em elevado volume e/ou que sejam perigosos ao meio ambiente, é a utilização em cimentos para inertizar/estabilizar estes materiais, principalmente em cimentos formados por ligação ácido-base com fosfato de potássio e magnésio (*ceramicrete*), conhecidos também como cerâmicas quimicamente ligadas (JEONG e WAGH, 2002).

Kinnunen *et al.* (2018) elaboraram uma revisão a respeito da utilização de rejeitos de mineração em cerâmicas quimicamente ligadas: geopolímeros – ativados por álcali e cerâmica quimicamente ligada de fosfato. Conforme os autores, cerâmicas de fosfato podem ser adaptadas para utilização de consideráveis volumes de resíduo na sua produção. Isso se aplica tanto a resíduos perigosos quanto não perigosos, com a diferença de que os não nocivos não precisam ser totalmente inertizados e um maior volume pode ser incorporado à matriz.

Colorado *et al.* (2014) estudaram a potencialidade de resíduos com alto teor de sódio estabilizados em cerâmicas quimicamente ligadas de fosfato em temperatura ambiente. Foram simuladas amostras de cerâmicas quimicamente ligadas com amostras de líquidos com altos teores de sódio. Os simuladores foram elaborados com diferentes concentrações de fosfato monobásico de sódio anidro ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), água, óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) calcinado e cinza volante. Uma concentração máxima de 60% de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  foi consolidada em um sólido, demonstrando que este método pode ser utilizado para estabilizar correntes de resíduo a base de sódio.

### 3.2 REFRAATÓRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2015), o consumo interno de magnésia sinterizada em 2014 foi de, aproximadamente, 1.192.000 t, sendo 80% deste total destinado à

produção de revestimentos refratários e os demais 20% utilizados pelas indústrias de cimento, fundições, vidro e petroquímicas.

Os refratários de MgO-C (figura 1) têm sido amplamente utilizados por mais de três décadas, sendo sua primeira aplicação na forma de tijolos no Japão entre 1975 e 1980 (FIGUEIREDO *et al.*, 2001). Normalmente, suportam uma extensa faixa de temperatura de trabalho (ambiente até 1600-1700 °C) e são aptos a severos ciclos de choque térmico, apresentando excelentes propriedades térmicas e mecânicas aos processos (ZHU, 2017).

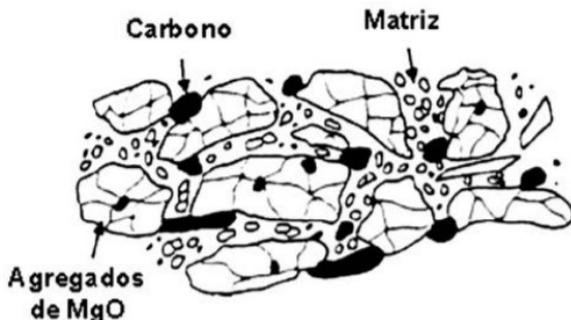
Figura 1 – Fotografia mostrando blocos refratários de MgO-C.



Fonte: GONGYI FUHAO METALLURGY MATERIAL, 2018.

O bloco refratário de magnésia-carbono é composto de, conforme mostrado na figura 2, 80-93% em massa por agregados de magnésia sinterizados ou eletrofundidos (MgO), 1-2% em massa de pó metálico ou não-metálico (como antioxidantes) e de 7-20% em massa de grafita lamelar natural (C), estando esses materiais ligados por resina de alto teor de carbono (2-4%) em alta pressão (superior a 100 MPa). Eles possuem vantagens como alta refratariedade, baixa expansão térmica, elevada resistência à penetração do material fundido e da escória e resistência ao choque térmico. Devido a essas vantagens, a indústria do aço tem este material como o principal refratário a ser utilizado no processo (DEHSHEIKH e GHASEMI-KAHRIZSANGI, 2017).

Figura 2 - Estrutura e constituintes dos refratários MgO-C.



Fonte: Adaptado de LEE e ZHANG, 1999.

Conforme destaca Leite *et al.* (2013), a exigência do mercado por aços cada vez mais nobres, com elevada pureza e mais refinado, tem elevado o grau de corrosão química dos refratários, especialmente no contato com a escória de fundição, o que acarreta erosão e possíveis inclusões indesejadas no refino do aço. Desta forma, os blocos de MgO-C se destacam pela menor contaminação.

Os refratários produzidos com magnésio possuem aplicações na indústria de siderurgia (conversores, fornos elétricos e panelas), indústria cimenteira (fornos rotativos), indústria de cobre (conversores e fundição) e pela indústria do vidro (recuperadores). Os fornos elétricos a arco, amplamente utilizados em aciarias, são construídos quase que inteiramente por tijolos de MgO-C. Este tipo de refratário apresenta propriedades que o destacam diante de outras opções, devido a sua menor contaminação por conta de sua característica não-umedecedora, resultado da presença de carbono, reduzindo a penetração da escória. Sendo assim, o resíduo de refratário utilizado em fornos elétricos a arco forma uma fonte relativamente limpa de MgO-C. Devido a sua vida útil em processo ser relativamente curta, geralmente poucas semanas, e pelo elevado teor de MgO e grafite, estes tijolos demonstram potencial reciclagem do refratário de MgO-C (HORCKMANS, 2019).

Nakamura *et al.* (1999) estudaram o reaproveitamento de tijolos de MgO-C para produção de novos refratários contendo até 30% de material reciclado. Os testes apresentaram propriedades semelhantes aos tijolos com baixo teor de MgO-C, podendo estudar a viabilidade de se produzir diferentes graus de tijolos remanufaturados, de acordo com a pureza do MgO e do grafite do resíduo.

Arianpour *et al.* (2010) avaliaram o uso de um bloco remanufaturado de MgO-C em situação real de aplicação, e com variação de 10 a 30% em massa, por MgO-C reciclado de fornos elétricos a arco. Não houve alteração significativa na composição química dos refratários novos em relação aos gastos. Os agregados reciclados apresentavam menor resistência e densidade com maior porosidade que os materiais virgens, mas não se teve efeito negativo significativo para até 30% de adição.

Luza (2017) estudou a incorporação de refratários de MgO-C em matriz de potássio e magnésio por meio de cerâmicas quimicamente ligadas. Adotou o sistema ligante composto por 17% de fosfato monopotássico e 12% de óxido de magnésio cáustico (MgO). Os 71% restantes foram preenchidos por resíduo de material refratário e 27% de água de amassamento. Os resultados demonstraram que a reação ácido-base formada encapsulou o resíduo e o material obtido apresentou resistência à compressão média de 6,6 MPa aos 28 dias. Substituindo o MgO da matriz por resíduo de tijolo MgO-C, observou a formação de porosidade no material. Então alterou o fosfato monopotássico de 15 a 25%, sendo o restante composto por resíduo de tijolos de MgO-C, onde obteve amostras com até 1,4 MPa de resistência à compressão. Estes resultados foram considerados satisfatórios, porém necessitam de maior aprofundamento para avaliação da formação de poros e aumento das propriedades mecânicas.

### 3.3 CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS

As cerâmicas produzidas de forma convencional necessitam de processamento em elevadas temperaturas em parte do processo, que é indesejada devido aos elevados custos energéticos gerados e impacto ambiental resultante. As cerâmicas sinterizadas têm sido utilizadas há milhares de anos e ocupam grande espaço no mercado. A queima envolve desperdício energético e novos processos são avaliados com a finalidade de suprir tal problema. A obtenção de materiais resistentes mecanicamente e formados em temperatura ambiente, por meio de ligações químicas, surgem como uma diferente alternativa. Um exemplo é o cimento Portland, que não necessita de queima para utilização, porém depende de elevado consumo de energia durante sua produção, que, atualmente, por ser feita em larga escala, consegue apresentar um baixo valor de comercialização. De forma geral, as cerâmicas queimadas são caras em comparação aos materiais cimentícios, mas apresentam

melhores propriedades mecânicas e químicas. Há uma variedade de materiais intermediários entre os cerâmicos e cimentícios, conhecidos como cerâmicas quimicamente ligadas, que tiveram estudos aprofundados na última década, a fim de preencher a lacuna entre cimentos e materiais cerâmicos (COLORADO *et al.*, 2011; PADILHA, 1997).

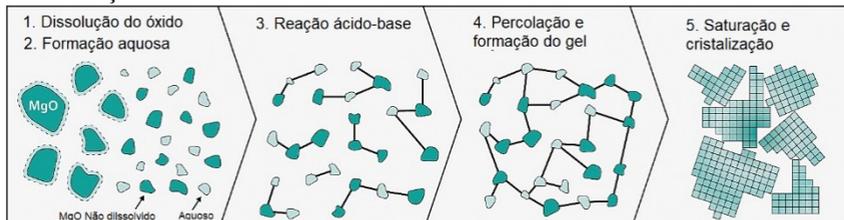
Diferentemente da tecnologia de geopolímeros, que são ativados por álcali, existem as cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas. As principais diferenças entre os materiais estão relacionadas às reações químicas e condições necessárias para formação do material sólido. Enquanto os geopolímeros necessitam de uma fonte de aluminossilicato e um ativador alcalino, as cerâmicas de fosfato ocorrem através de um componente fosfato ácido ou fosfórico para reação ácido-base. Os processos acontecem sem fonte externa de energia, fornecendo economia ao processo (KINNUNEN *et al.*, 2018).

Viani e Gualtieri (2013) destacam que as cerâmicas ligadas a fosfato apresentam uma solidificação muito rápida e com boas propriedades mecânicas. Sendo assim, sugere sua utilização para reparações rápidas em estruturas de concreto, encapsulamento de resíduo, reparação óssea, compósitos de fibras naturais, entre outras possibilidades.

Wagh *et al.* (2003) explica a síntese das cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas, que são mais bem formadas a partir de óxidos mono ou bivalentes, que apresentam solubilidade esparsa em soluções de fosfato ácido. Uma baixa solubilidade não fornece íons suficientes para se reorganizar em estrutura tridimensional; já uma solubilidade excessiva resulta em precipitados cristalinos que podem também não formar a rede tridimensional. Os componentes mais adequados incluem óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de Zinco (ZnO), juntamente com o fosfato. A variação da quantidade de fosfato e do tipo e quantidade do óxido resulta em diversos materiais com propriedades distintas.

Exemplificando, a formação das cerâmicas de fosfato inclui dissolução de um componente básico em um ácido, formação de gel e precipitação e, por fim, a cristalização, conforme mostrado na figura 3 (KINNUNEN *et al.*, 2018).

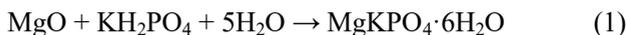
Figura 3 - Formação de fosfato de magnésio em solução de fosfato ácido. (a) Ocorre a dissolução do óxido e formação aquosa. (b) Início da reação ácido-base. (c) Percolação e formação do gel. (d) Saturação e cristalização.



Fonte: Adaptado de KINNUNEN *et al.*, 2018.

Em meio aquoso, a reação ácido-base, que ocorre entre o óxido de magnésio (MgO) e o fosfato monopotássico, resulta na formação de estrutura cristalina K-estruvita ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conhecida como *ceramicrete* (LUZA, 2017; JEONG e WAGH, 2002)

Viani e Gualtieri (2013) empregaram fosfato monopotássico (KDP), de fórmula química  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ocorrendo a fase isomorfa da K-estruvita, conforme a reação da equação 1 (LUZA, 2017):



A reação ácido-base ocorre rapidamente e é exotérmica. Adicionando-se água à mistura, ocorre dissolução até a saturação do KDP (SOUDÉE e PÉRA, 2000).

Cerâmicas de fosfato de magnésio quimicamente ligadas se assemelham aos fosfatos naturais, sendo eficientes no encapsulamento de resíduos por apresentar estabilidade físico-química e serem insolúveis em água (VINOKUROV *et al.*, 2009).

### 3.4 CERÂMICAS POROSAS

As cerâmicas porosas apresentam diversas possibilidades de utilização e aplicação tecnológica, como: filtros, membranas, substratos catalíticos e elementos de vedação leves. Suas propriedades de baixa expansão e condutividade térmica, alta permeabilidade e estabilização química, tornam seu uso atrativo (CARVALHO *et al.*, 2015).

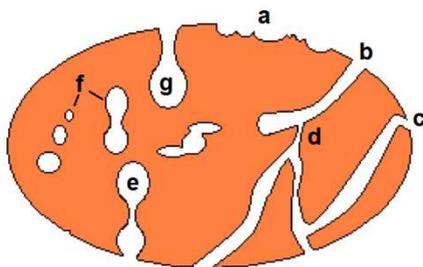
Segundo Romano e Pandolfelli (2006), nos últimos anos houve grande desenvolvimento e pesquisa relacionada à cerâmica porosa,

devido a algumas características como compatibilidade química e refratariedade, associadas a alta área superficial, baixa condutividade térmica e baixa densidade, habilitando materiais para uso de suporte para catálise, isolamento térmico, entre outros. A cerâmica porosa, de forma geral, é obtida através de processamento convencional, como queima de partículas orgânicas, réplica, *gelcasting* de espumas cerâmicas, entre outros.

O controle das técnicas e processamento empregados para produção de cerâmicas porosas permite a obtenção de materiais com resistência mecânica e química apropriadas, aliadas à formação de uma estrutura uniforme e possibilitando, em determinados casos, a substituição de materiais poliméricos e metálicos (STUDART *et al.*, 2006).

Segundo Luza (2017), existem formações de diferentes tipos de poros na estrutura, exemplificados na figura 4.

Figura 4 - Representação de alguns poros encontrados em cerâmicas: (a) rugosidade da superfície, (b) cilíndricos, (c) afunilados, (d) interconectados, (e) irregulares, (f) fechados ou isolados e (g) gargalo de garrafa.



Fonte: LUZA, 2017.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os tópicos subsequentes trazem os materiais que foram utilizados no decorrer da pesquisa e os métodos utilizados.

### 4.1 MATERIAIS

Diferentes resíduos industriais com elevado teor de magnésio foram adotados e testados a fim de se obter cerâmicas quimicamente ligadas.

Os tijolos refratários a base de MgO-C, utilizados em revestimentos de fornos de aciaria e painéis de transporte no refino do aço, foram adotados como fonte de magnésio para a formação de reação ácido-base no sistema ligante.

Foram utilizados dois tipos de resíduos. O primeiro proveniente de peças quebradas geradas no processo de produção, fornecidos por uma empresa situada no Estado de Minas Gerais. O segundo, originado do tijolo refratário depois de sua utilização em aciarias, após remoção dos fornos, foram fornecidos por uma empresa situada na cidade de Charqueadas – RS.

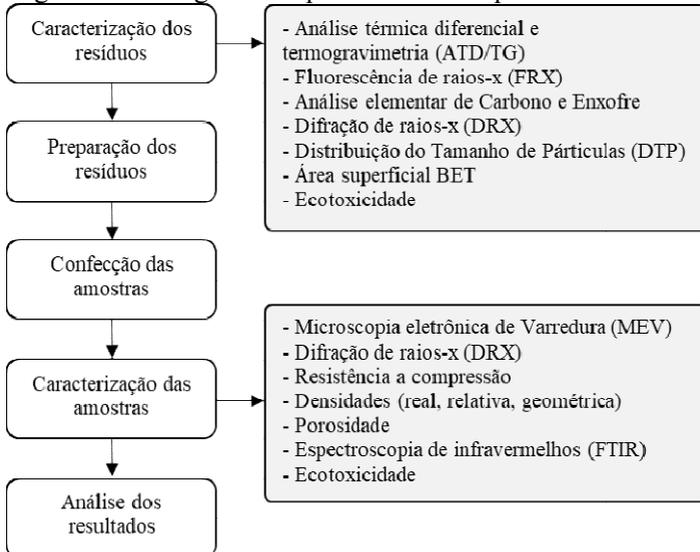
Para compor o sistema ligante da reação ácido-base, utilizou-se um fosfato monopotássico (KDP) de fórmula molecular  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com teor mínimo de 99%, peso molecular de 136,09 g/mol, adquirido da empresa Meta Química de Jaraguá do Sul – SC.

Ao término da pesquisa, substituiu-se o resíduo por  $\text{MgCO}_3$  com pureza de 75% fornecido por uma empresa de coloríficos cerâmicos da região sul de Santa Catarina, a fim de se estabelecer comparativos gerais.

### 4.2 MÉTODOS

Os procedimentos adotados para a realização do trabalho estão descritos a seguir e apresentados de forma resumida no fluxograma da figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: O autor, 2019.

#### 4.2.1 Caracterização dos resíduos

As caracterizações dos resíduos foram realizadas nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, com exceção da análise química, que foi realizada em uma empresa de colorifícios cerâmicos da região sul, da análise elementar de enxofre e carbono, realizada no Laboratório de Análises e Ensaios de Carvão da SATC, e das análises de difratometria de raios X - DRX, realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Para os resíduos, foram realizadas análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (ATD/TG, SDT Q600) com taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera ar sintético e cadinho de alumina vazio como referência, análise química por fluorescência de raios X (FRX, Panalytical Axios Max), análise elementar de Enxofre e Carbono (CHNS-O, 2400 Series Perkin Elmer), determinação de fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000), distribuição do tamanhos de partículas por difração a laser (DTP, Cilas 1064) com capacidade de medição de partículas entre 0,4 µm e 500 µm. Área

superficial (BET, Quantachrome) por meio de adsorção de nitrogênio em tratamento térmico de 300 °C por 3 horas.

A análise dos corpos de prova desenvolvidos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Zeiss EVO MA10), determinação de fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX, Philips X'Pert MDP), utilizando um tubo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 5 a 75°, com passo de 0,05°). A resistência à compressão das amostras foi determinada aplicando-se uma carga uniforme, contínua e sem choque com velocidade de 1 mm/min nos corpos de prova confeccionados com uso de moldes com diâmetro de 25 mm e altura de 50 mm, sendo 5 amostras por mistura (EMIC DL 10000), enquanto que a estrutura foi avaliada por meio da espectroscopia de infravermelho (FTIR, Shimadzu IR Prestige-21).

Os resíduos e as amostras foram avaliadas através do bioensaio de ecotoxicidade

## **4.2.2 Obtenção de cerâmica quimicamente ligada**

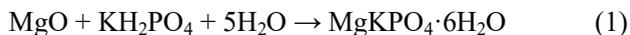
### **4.2.2.1 Preparação e formulação**

Para padronizar os dois resíduos a serem incorporados, o material proveniente da aciaria do Rio Grande do Sul (Resíduo B), sendo este resíduo das painéis de fundição, passou por uma etapa de pré-moagem em um britador de mandíbulas (Marconi MA4080), com intuito de se reduzir as partículas em granulometria inferior a 5 mm. Tal critério se estabeleceu devido ao fato que o material proveniente de quebra do processo de produção de tijolos refratários de MgO-C, fornecidos por uma empresa de Minas Gerais (Resíduo A), ter sido fornecido com esta mesma granulometria.

Após a padronização da granulometria inicial, lotes de 3 kg de cada material foram separados e secos em estufa laboratorial (CIENLAB – CE 220/100) a  $110 \pm 5$  °C por 24 h para realização da moagem a seco.

O fosfato monopotássico (KDP) foi utilizado conforme se apresenta comercialmente, assim como o  $\text{MgCO}_3$  fornecido e que substituiu o resíduo no sistema ligante.

Para estabelecer as composições das amostras, foi avaliada a mistura com massa definida a partir da relação estequiométrica da fase isomorfa da K-estruvita, visto na equação 1:



Entretanto, houve visível saturação de KDP na composição. Então, baseando-se em estudo anterior (LUZA, 2017), alguns testes preliminares foram realizados com a finalidade de se definir os parâmetros para a pesquisa, onde corpos de prova formados por granulometrias inferiores a 250 µm e relação de 20/80 (m%) para KDP/Resíduo apresentaram, qualitativamente, melhores resistências mecânicas e acabamento superficial. Foram testadas variações de KDP de 20 a 50%, resíduo com granulometria inferior a 250, 300 e 710 µm.

As proporções de água foram fixadas em 30% em sobrecarga, já que quantidades maiores não apresentaram consistência após a cura para realização dos pré-testes e teores menores impossibilitavam a trabalhabilidade da mistura.

Diante dos fatores evidenciados, observou-se que a granulometria e o teor de KDP na mistura provocam alteração nas propriedades da amostra; então, definiu-se intervalos de variação.

Conforme a tabela 1, estabeleceu-se intervalos de granulometria em faixas de peneiras.

Tabela 1 - Distribuição de peneiras.

Faixas	Intervalos de Granulometria
1	$x > 250 \mu\text{m}$
2	$250 \mu\text{m} > x > 180 \mu\text{m}$
3	$180 \mu\text{m} > x > 150 \mu\text{m}$
4	$150 \mu\text{m} > x > 105 \mu\text{m}$
5	$105 \mu\text{m} > x > 90 \mu\text{m}$
6	$90 \mu\text{m} > x > 45 \mu\text{m}$
7	$45 \mu\text{m} > x$

Fonte: O autor, 2019.

Os materiais passaram por uma moagem a seco em moinho girarros, que estavam devidamente calibrados com elementos moedores do tipo bolas de alumina de alta densidade, com diâmetros entre 13-23 mm, com peso total de 500 g e tempos de moagem variando em 2, 5 e 10 min.

O material retido na faixa 1, retornava ao processo de moagem a fim de que não se reduzissem os teores de determinados constituintes na mistura.

A fim de se estabelecer maior abrangência de faixas granulométricas, foram selecionadas faixas intercaladas. As faixas 2, 4 e 6 serão chamadas de faixas 1, 2 e 3 na sequência da pesquisa, respectivamente.

#### 4.2.2.2 Planejamento Experimental

O planejamento experimental adotado foi do tipo fatorial  $2^2 + 1$ , ou seja, 2 níveis com 2 fatores e 1 ponto central com 1 réplica, apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Planejamento experimental.

Exp.	Granulometria	Teor de KDP
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
C <sub>1</sub>	0	0

Fonte: O autor, 2019.

Foi adotada uma aleatoriedade para execução das amostras.

Determinou-se a elaboração de amostras em 4 composições distintas, variando-se as granulometrias e o teor de KDP com ponto central replicado uma vez. O planejamento foi utilizado para os dois resíduos adotados na pesquisa em separado.

Com base na análise química dos resíduos, definiu-se diferentes teores de KDP para as amostras A e B, conforme tabelas 3 e 4.

Como a amostra A apresenta teores mais elevados de MgO, buscou-se teores mais elevados de KDP na mistura com o intuito de se provocar maior reatividade do MgO presente.

A água de amassamento foi mantida em 30% para todas as situações.

Tabela 3 - Composições definidas e preparadas com a amostra A.

Formulação	Teor de KDP (%)	Teor de resíduo (%)
A1-30%	30	70
A3-50%	50	50
A2-40% C	40	60

Fonte: O autor, 2019

Tabela 4 - Composições definidas e preparadas com a amostra B.

Formulação	Teor de KDP (%)	Teor de resíduo (%)
B1-20%	20	80
B3-40%	40	60
B2-30% C	30	70

Fonte: O autor, 2019

Após a obtenção dos corpos de prova, observou-se que as amostras A, com exceção da formulação A3-30%, apresentaram elevada expansão no momento da mistura, com aparente saturação de KDP após o período de cura, sem resistência e impossibilitando a análise das propriedades do material; com isso, foi preparada uma amostra adicional, A3-20%, onde se manteve a granulometria e se reduziu o KDP a fim de se verificar a influência desta variável com este resíduo.

A amostra que substituiu o resíduo por  $MgCO_3$  foi feita em proporção KDP/Resíduo de 20/80, e definiu-se o teor de água em 50%, já que o teor de 30% não era suficiente para dar trabalhabilidade à mistura, devido à baixa granulometria do pó e consequente maior consumo de água. Variou-se o teor acrescentando-se 5% até atingir o teor usado.

#### 4.2.2.3 Confecção dos Corpos de Prova

O material apresenta como comportamento uma expansão volumétrica durante o processo de mistura; com isso a sua desmoldagem em moldes padrão se tornava prejudicada.

A fim de resolver esse problema, foi desenvolvido um molde com possibilidade de abertura lateral após as 24 h de preenchimento, conforme mostrado na figura 6.

Os moldes foram feitos com tubos de PVC fixados em base acrílica, com fendas laterais lacradas com abraçadeiras plásticas, confeccionado com diâmetro de 25 mm e altura de 50 mm.

Definiu-se 30 g de material seco por amostra, além dos 30% de água em sobrecarga.

Os materiais foram pesados em balança laboratorial (MARTE modelo BL 3200H, com precisão de 0,1 g). Após pesagem, o KDP e o resíduo foram misturados a seco em embalagem plástica com inserção de ar e agitação manual por 30 s a fim de homogeneizar a mistura. Após a mistura, o material foi depositado em um copo béquer de vidro de 250 mL e na sequência foi adicionada a água, mineral com pH a 25°C de 8,56.

Figura 6 – Fotografia mostrando o molde para os corpos de prova.



Fonte: O autor, 2019

Com auxílio de haste metálica, o material foi misturado durante 5 s, devido sua rápida pega, e foi depositado no molde. O processo foi realizado para todas as amostras, sendo produzidas 5 amostras por condição, além da réplica do ponto central.

Os corpos de prova foram desmoldados após 24 h e ficaram para cura em temperatura ambiente.

Devido ao processo de expansão durante sua formação, algumas amostras necessitaram de uma regularização de face, realizada por intermédio de cortadeira de precisão (BUEHLER IsoMet 1000), eliminando-se aproximadamente 4 mm da face superior.

Como critério de dimensionamento, buscou-se atender os requisitos segundo a NBR 5738 (ABNT, 2016) para corpos de prova cilíndricos, onde a altura deve ter duas vezes o diâmetro.

Os corpos de prova foram ensaiados por resistência à compressão aos 7 dias de cura em ar ambiente, de acordo com a NBR 5739 (ABNT, 2007).

## 4.2.3 Caracterização dos Corpos de Prova

### 4.2.3.1 Densidades

As densidades foram avaliadas nos corpos de provas obtidos, com o objetivo de se calcular a porosidade do material obtido.

#### 4.2.3.1.1 Densidade Geométrica

A densidade geométrica ( $\rho_g$ ) foi determinada a partir das medidas de volume e massa dos corpos de prova após a regularização das faces, utilizando-se a equação 2. Para a realização das medidas de volume, foi utilizado um paquímetro digital (Mitutoyo, precisão de 0,01 mm) e as de massa foi utilizada uma balança (MARTE modelo BL 3200H com precisão de 0,1 g).

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Em que  $\rho_g$  é a densidade geométrica ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m$  é a massa da amostra (g) e  $V$  é o volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ).

#### 4.2.3.1.2 Densidade Real

A densidade teórica ou real ( $\rho_{real}$ ) foi obtida por meio do método de picnometria a hélio em um equipamento Quantachrome Ultrapyc 1200, tendo como material de ensaio o pó moído.

#### 4.2.3.1.3 Densidade Relativa

A razão entre a densidade geométrica e a densidade real determina a densidade relativa, conforme mostrado na equação 3:

$$\rho_{relativa} (\%) = \frac{\rho_g}{\rho_{real}} \times 100 \quad (3)$$

Em que  $\rho_g$  é a densidade geométrica ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\rho_{real}$  é a densidade real ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4.2.3.2 Porosidade

A parcela de vazios ou porosidade ( $\varepsilon$ ) das amostras produzidas foi calculada por meio da equação 4.

$$\varepsilon = \left[ 1 - \left( \frac{\rho_g}{\rho_{real}} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

Em que  $\varepsilon$  é a porosidade.

#### 4.2.3.3 Resistência à Compressão

O ensaio foi realizado nas amostras com dimensões nominais de 20 mm x 40 mm, a fim de se verificar as cargas necessárias para ruptura por compressão, sendo realizado em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC modelo DL 10000, aplicando-se uma carga uniforme, contínua e sem choque com velocidade de 1 mm/min nos corpos de prova, sem uso de elastômero devido a planicidade das faces.

#### 4.2.3.4 Análise Microestrutural

A análise foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss modelo EVO MA10, com o intuito de se avaliar aspectos microestruturais dos materiais obtidos. Foi realizado na superfície de fratura recobertas com ouro.

#### 4.2.3.5 Análise Mineralógica

A análise foi feita em um difratômetro de raios X Philips modelo X'Pert MDP, com material em forma de pó, utilizando um tubo de cobre com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 5 a 75°, com passo de 0,05°.

#### 4.2.3.6 Ensaios de Ecotoxicidade

A avaliação da toxicidade do material se deu por intermédio de bioensaios, onde as amostras foram preparadas conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004).

As amostras ensaiadas foram dos resíduos A e B, além das formulações A3-30% e B3-20%, que foram limitadas pelo esgotamento de material.

Os bioensaios servem como instrumento auxiliar na avaliação da potencial toxicidade de resíduos para o meio ambiente. Técnicas que utilizam organismos bioindicadores inteiros, células ou macromoléculas isoladas, organelas e sistemas enzimáticos para avaliar potenciais tóxicos, citotóxicos e genotóxicos (BORTOLOTTO *et al.*, 2017).

Vários estudos comprovaram a eficiência do uso de plantas superiores para avaliação da contaminação do ar, solo e águas superficiais como um bioensaio, fazendo-se uso de *Allium cepa L.* (cebola), e *Lactuca Sativa L.* (alface) como organismos bioindicadores para avaliação ecotoxicológica de ambientes contaminados (BORTOLOTTO *et al.*, 2009, GEREMIAS *et al.*, 2012, RODRIGUES *et al.*, 2013).

As artemias contêm espécies que se reproduzem de forma distinta, incluindo diploides sexuais, assexuais diploides e assexuais. Tal condição os torna ideais para avaliar a vulnerabilidade a substâncias tóxicas (SUKUMARAN e GRANT, 2013).

As técnicas adotadas se basearam em estudo realizado anteriormente (BORTOLOTTO *et al.*, 2017), cujos procedimentos são apresentados a seguir.

#### 4.2.3.6.1 Ensaio de toxicidade aguda utilizando *Artemia sp.* como bioindicador

Em um erlenmeyer de 250 mL de volume foi adicionado 100 mL de água salina sintética (30 g/L). Os cistos de *Artemia sp.* foram inseridos na solução de salina com agitação leve. Cortou-se uma folha de papel alumínio e foi envolvido o erlenmeyer, deixando apenas a boca do frasco aberta. Mergulhou-se uma bomba submersa de aquário na solução salina e submeteu-se o frasco a uma lâmpada incandescente a uma distância de 10 cm por um período de 16 h. Foi preparada 20 mL de efluente para as amostras citadas, utilizando água salina como diluente. Transferiu-se 5 mL das diluições da amostra para poços em placa de plástico e foi adicionado com auxílio de uma pipeta, 10 indivíduos de *Artemia sp.* por poço armazenando a placa em local

fechado e ao abrigo da luz por 24 h. Após o período de exposição, foi contado o número de indivíduos imóveis/mortos e calculado a taxa de letalidade.

#### *4.2.3.6.2 Ensaio de toxicidade subaguda utilizando Allium cepa L. como bioindicador*

Com o auxílio de um bisturi foi removido o material constituído de raízes velhas que estavam presas ao prato do bulbo das cebolas. Foram preparadas 6 unidades de *Allium cepa* L. por amostra de efluente a ser avaliado. Preparou-se 50 mL de efluente das amostras determinadas e preencheu-se o béquer até a borda superior. Para um grupo de controle, foi utilizado água mineral no lugar do efluente. Posicionou-se em cada recipiente uma unidade com o bulbo limpo em contato com a amostra, sendo preenchidos em volume até o sexto dia de exposição, a cada 24 h. Após sete dias, com auxílio de bisturi, removeu-se todas as raízes novas, registrando assim o número de raízes, o tamanho da maior raiz e a massa somada de todas as raízes para posterior análise estatística.

#### *4.2.3.6.3 Ensaio de toxicidade subaguda utilizando Lattuca sativa L. como bioindicador*

Cortou-se um disco de papel filtro com 8 cm de diâmetro para cada concentração do efluente a ser testado. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, transferiu-se para a placa de Petri 2 mL de efluente para cada amostra testada. O disco de papel filtro foi colocado dentro da placa de Petri. Para o grupo de controle, foi utilizado água mineral comercial. Em cada placa foi inserido 10 sementes de alface e cobriu-se a placa de Petri com tampa de vidro, mantendo-as armazenadas em local fechado e ao abrigo de luz por um período de 3 dias. Após esse período, foi registrado o número de sementes germinadas em cada placa para análise estatística.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1 Análise Granulométrica

A distribuição dos tamanhos de partículas é um fator que pode proporcionar maior reatividade; quanto menor for a sua granulometria, maior a área de superfície específica.

##### 5.1.1.1 Granulometria das Amostras A

Conforme pode ser visto na tabela 5, as amostras apresentam, praticamente, o mesmo distanciamento entre os diâmetros médios de partícula, o que favorece a avaliação da influência da granulometria nas demais propriedades do material.

A área superficial específica (BET) mostra que com a diminuição da granulometria há um aumento da área específica, fator que servirá de parâmetro para verificação da reatividade do material em diferentes faixas de tamanhos de partículas.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica da amostra A.

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Amostras		
	A1	A2	A3
10% abaixo de	8,41	7,64	4,32
50% abaixo de	114,37	76,16	23,90
90% abaixo de	248,40	143,19	58,40
Médio	120,49	74,55	28,41
Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	8,033	16,740	18,514

Fonte: O autor, 2019

##### 5.1.1.2 Granulometria das Amostras B

Conforme mostrado na tabela 6, pode-se constatar a mesma situação vista para as amostras A, um decréscimo no diâmetro médio de

forma proporcional ao longo das amostras, o que favorece a análise desta propriedade na reatividade. A área superficial específica também aumenta conforme se reduz a granulometria do material, variando de 6,479 m<sup>2</sup>/g na faixa mais grosseira até 14,358 m<sup>2</sup>/g na faixa mais fina.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica da amostra B.

Diâmetro (µm)	Amostras		
	B1	B2	B3
10% abaixo de	11,40	5,39	3,72
50% abaixo de	165,96	59,48	23,76
90% abaixo de	276,93	135,94	58,92
Médio	155,79	65,13	28,41
Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	6,479	10,087	14,358

Fonte: O autor, 2019

### 5.1.2 Análise Química

A fim de se determinar as variações de KDP no planejamento experimental, foi realizada análise química das amostras, conforme apresentado na tabela 7.

Ambos materiais apresentaram elevados teores de MgO, como previsto, sendo que a amostra proveniente do uso em aciarias (Amostra B) apresentou 58,47% de MgO, com uma margem de diferença em relação a amostra A, que apresentou 70,24%.

A fim de se avaliar as variações composicionais decorrentes das separações granulométricas realizadas nos resíduos estudados, foi realizada análise química nos materiais obtidos em diferentes intervalos de granulometria, para abranger uma maior faixa, conforme apresentado na tabela 8.

Tabela 7 - Análise química dos resíduos.

Óxidos	Composição Química (% em massa)	
	Amostra A	Amostra B
SiO <sub>2</sub>	1,69	4,11
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,63	4,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	5,52
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	0,55
MgO	70,24	58,47
CaO	1,07	7,38
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,08
K <sub>2</sub> O	0,04	0,07
SO <sub>3</sub>	-	0,24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,17
ZnO	-	0,27
Outros	2,44	2,73
Perda ao Fogo	14,70	15,60

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 8 - Análise Química por faixa granulométrica.

Óxidos	Composição Química (% em massa) / Amostras					
	A1	A2	A3	B1	B2	B3
SiO <sub>2</sub>	1,58	1,65	1,41	4,44	4,05	3,97
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,02	0,09	0,08	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,79	5,40	6,40	4,55	4,36	4,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,61	0,71	5,55	5,42	5,33
MnO <sub>2</sub>	0,03	0,02	0,02	0,43	0,48	0,53
MgO	81,78	78,41	83,95	70,06	68,75	58,83
CaO	0,87	0,95	1,01	4,35	4,79	7,20
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,31	0,25	0,20	0,22	0,21
K <sub>2</sub> O	0,06	0,04	0,05	0,09	0,07	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,06	0,09	0,10	0,44	0,10
SO <sub>3</sub>	-	-	-	0,22	0,25	0,27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,20	0,20	0,16
ZnO	-	-	-	0,10	0,10	0,26
Outros	1,25	1,96	1,06	0,67	0,36	1,49
Perda ao Fogo	8,80	10,56	5,03	8,95	10,43	16,54

Fonte: O autor, 2019

Destaca-se, de forma geral, a presença de elevados teores de MgO para todas as amostras e faixas granulométricas. Observa-se que a amostra B apresenta maior teor de óxido de ferro, o que se justifica pelo fato de esta já ter sido utilizada em painéis de fundição, causando contaminação. Outro possível contaminante na amostra B é a presença de sílica, já que o material estava depositado em pátio aberto sobre solo arenoso, favorecendo a presença desse constituinte.

Ambos materiais apresentaram variação nos teores de MgO proporcionalmente aos valores de perda ao fogo. Isso pode estar atribuído a maior presença de carbono em algumas faixas específicas. A amostra B apresenta menor teor de MgO conforme se reduz a granulometria, podendo relacionar-se com a granulometria muito fina da grafita, que se concentrou em maior teor na faixa 3. Como a amostra é de tijolos refratários já deteriorados, o carbono que está aderido nas partículas de MgO se desprende mais facilmente, fato este que não ocorre na Amostra A, pois se trata de um resíduo de quebra no processo produtivo, onde o refratário ainda não sofreu oxidação do grafite e dissolução do magnésio pelo seu uso.

Conforme cita Wang *et al.* (2019), a degradação dos refratários de MgO-C ocorre principalmente pela oxidação do grafite e dissolução do MgO, onde é sabido que o grafite é oxidado por componentes redutíveis da escória ou pelo oxigênio na atmosfera.

A fim de se reduzir a oxidação dos refratários de MgO-C e manter a função do carbono o maior tempo possível na estrutura dos tijolos, alguns antioxidantes, como metais (Al, Si, Mg, Fe), carbonetos ( $B_4C$ , SiC) e óxidos ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) são inseridos, o que justifica a presença desses elementos (ZHANG *et al.*, 2001). O aumento de alumina nas faixas mais finas pode estar relacionada ao maior tempo de moagem e desgaste dos elementos moedores.

Em comparação ao estudo desenvolvido por Conejo (2006), que estudou formas de aumento da vida útil dos tijolos com a injeção do resíduo do refratário na escória, apresentou-se teores semelhantes, conforme mostrado na tabela 9.

Destaca-se, assim, como nas amostras do estudo, uma redução da presença de MgO da amostra nova para amostra usada. O óxido de ferro, diferente das amostras do estudo, apresentou redução. Tal fato se deve a não separação magnética realizada no trabalho, com o intuito de se utilizar o resíduo mais próximo da condição de recebimento possível. Isso também acontece com  $Al_2O_3$ , pois no trabalho desenvolvido por Conejo (2006), buscou-se, apesar da dificuldade, separar alumina devido

sua baixa basicidade. Esta característica não era interessante para sua pesquisa e foi separada através da verificação da sua cor acinzentada coberta de ferrugem e diferentes densidades

Tabela 9 - Composição química de tijolos novos e usados de MgO-C.

Óxidos	Composição Química (% massa) / Amostras	
	Novo	Usado
SiO <sub>2</sub>	0,68	1,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	1,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,45
MgO	90,70	74,21
CaO	1,70	2,83
Outros	5,46	19,63

Fonte: Adaptado de Conejo, 2006

### 5.1.3 Análise Elementar de Carbono e Enxofre

A análise foi efetuada com intuito de se verificar a presença de carbono nas amostras e se estas correspondiam aos teores de perda ao fogo apresentados nas análises químicas.

O enxofre foi avaliado devido à presença de um leve odor gerado durante a mistura, que poderia ser resultado da reação de SO<sub>3</sub> em solução ácida com íons H<sup>+</sup> excedentes do meio aquoso, formando o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) (LUZA, 2017).

Entretanto, conforme se demonstra na tabela 10, os teores de enxofre não são significativos.

Tabela 10 - Análise elementar de carbono e enxofre.

	Teores (%)	
	Enxofre Total	Carbono Total
Amostra A	0,00	14,40
Amostra B	0,06	13,03

Fonte: O autor, 2019

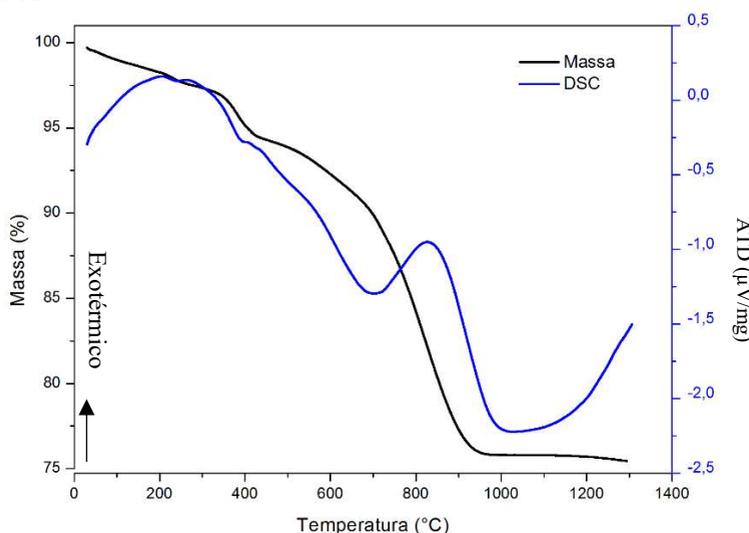
Os resultados comprovaram os elevados teores de carbono no material e se assemelharam com a perda ao fogo apresentada na tabela 3, onde a amostra A apresenta 14,70% e a amostra B apresenta 15,60%.

Em relação ao odor identificado no processo de mistura das amostras, Yue (2013) cita que durante a reação da magnésia e do di-hidrogênio fosfato de amônio, parte da amônia pode ser liberada em forma de gás e gerar um odor desagradável. Por isso, o fosfato de potássio tem sido utilizado como alternativa ao fosfato de amônio, assim como feito neste trabalho. Seria necessária uma análise elementar de outros constituintes para se verificar se, mesmo com a substituição do fosfato, ainda haveria a liberação da amônia em forma de gás.

#### 5.1.4 Análise Térmica

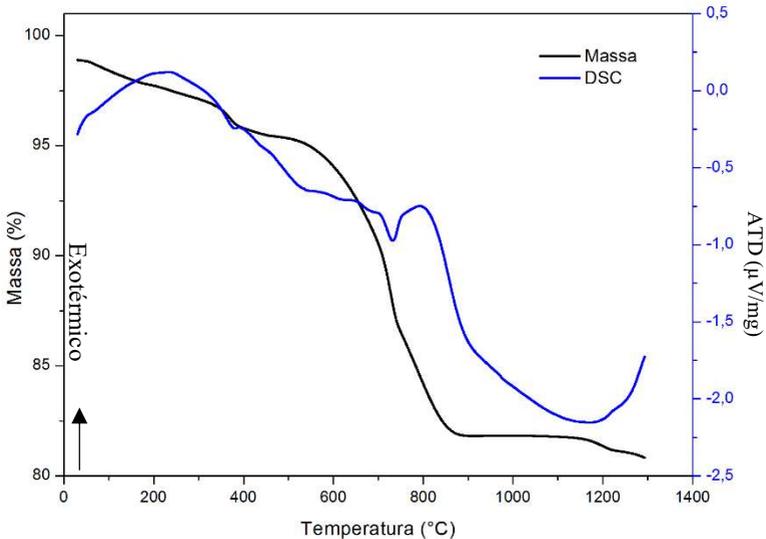
Apesar de a proposta ter o intuito de trabalhar com os resíduos em seu estado de recebimento, torna-se interessante conhecer qual comportamento os resíduos apresentam com uma variação controlada de temperatura, já que existem processos de tratamento térmico para aumento de reatividade. As figuras 7 e 8 mostram os resultados de análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG).

Figura 7 - Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) das amostras A.



Fonte: O autor, 2019

Figura 8 - Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) das amostras B.



Fonte: O autor, 2019

As amostras A e B apresentam comportamentos semelhantes. Assim como na pesquisa realizada por Muthu *et al.* (2019), pode-se observar uma perda de massa inicial a 30-300 °C pela desidratação de água livre e dos carbonatos de magnésio hidratados. Na faixa de 300-480 °C há picos de perda de massa por possível desidroxilação de brucita e carbonato de magnésio hidratado. Após a temperatura de 500 °C, inicia uma acentuada perda de massa decorrente da descarbonatação, sobretudo da magnesita, resultando em uma perda de massa final de 19,17% para amostra B e de 24,54% para amostra A.

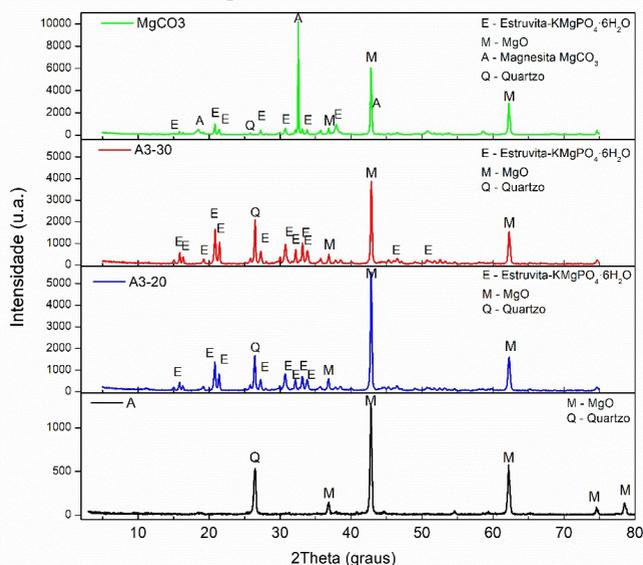
Kusiorowski (2020) relata que para MgO-C há uma mudança de massa significativa entre as faixas de 500-1000 °C, com picos endotérmicos correlacionados com a evolução da descarbonatação.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS

### 5.2.1 Análise Cristalográfica

A figura 9 apresenta as fases cristalinas presentes na amostra A, em condições de recebimento, para comparação com as amostras A3-20% e A3-30%, além da composição utilizando  $MgCO_3$ .

Figura 9 - Difratoograma de raios X do resíduo A, das amostras A produzidas e com uso de  $MgCO_3$ .



Fonte: O autor, 2020

Observa-se que a amostra A apresenta a fase MgO ou periclásio, além da presença de quartzo (SiO<sub>2</sub>). Identificadas utilizando os bancos de dados JCPDS (Periclásio, JCPDS 01-089-4248).

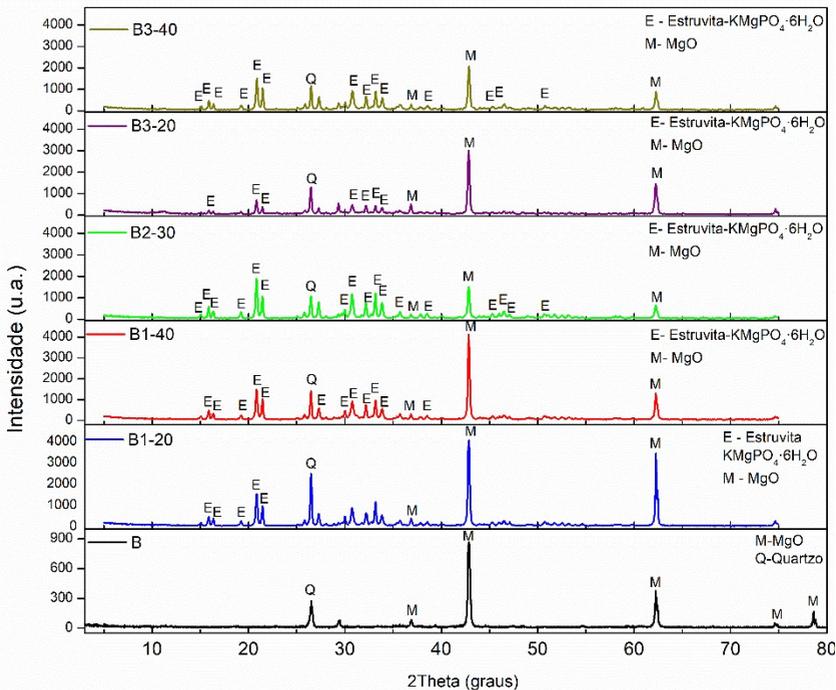
As amostras A3-20% e A3-30% apresentam, como esperado, o surgimento da k-estruvita (JCPDS 00-020-0685).

Fu *et al.* (2016) relatam que as cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas se formam através de reações ácido-base entre magnésia e fosfato ácidos solúveis. O principal constituinte é a estruvita com fórmula  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  ou  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , esta última conhecida como k-estruvita, pela substituição do fosfato de amônio pelo de potássio, já que o primeiro pode liberar a amônia durante a reação.

Para  $MgCO_3$ , além da formação da k-estruvita, observou-se a presença de magnésita (JCPDS 01-086-2344). Conforme cita Hay (2020), o surgimento pode ser confirmado pela redução do pico de intensidade do periclásio. Há maior presença de  $MgCO_3$ , conforme esperado devido a composição do material que não reagiu completamente na mistura.

A figura 10 apresenta os resultados de DRX das amostras B.

Figura 10 - Difratoograma de raios X do resíduo B e das amostras B produzidas.



Fonte: O autor, 2020

Os resultados se assemelham aos das Amostras A, com o surgimento da k-estruvita.

A permanência da fase MgO não reagido (Periclásio) em quantidades elevadas, comparando-se a altura relativa entre os picos, demonstra que por conta da velocidade de reação, não há tempo suficiente para dissociação (YUE, 2013) em razão do maior tamanho de partícula.

Como exemplo, Liu e Chen (2016) descobriram que o uso de alumina, em substituição de parte da magnésia, pode melhorar a resistência à compressão e aumentar o tempo de endurecimento.

Em pesquisa realizada por Lu (2016), a adição de metacaulim (MK) em cimentos de fosfato de magnésio diminuiu gradativamente os picos de MgO não reagidos com aumento da formação de k-estruvita,

fatores ocasionados pelo aumento de tempo no processo de endurecimento que o MK proporciona.

Com isso, pode-se destacar que os elevados picos de MgO nas misturas se justifica pela rápida reação e endurecimento do material.

### 5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

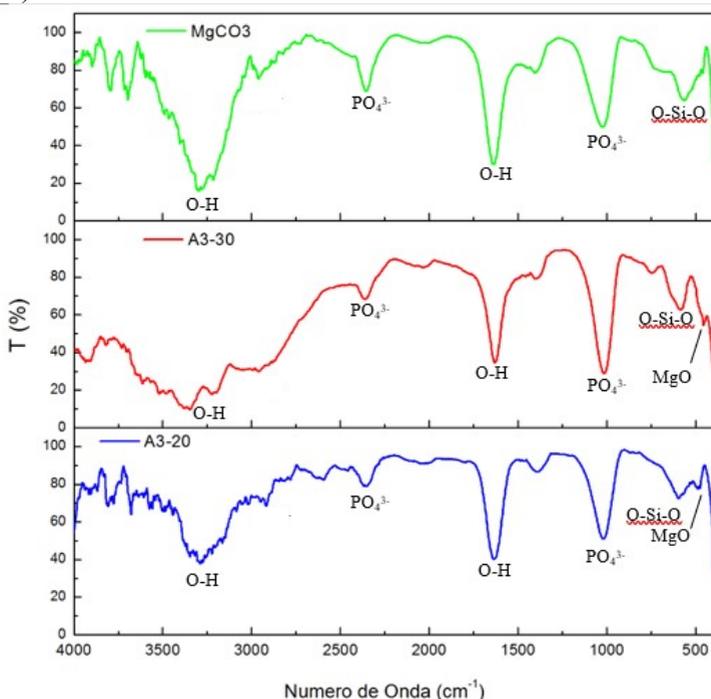
A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é um método físico-químico não invasivo que mede absorção da radiação de ligações químicas em grupos de moléculas. A faixa de frequência de absorção por essas moléculas se correlaciona com a estrutura destas (CHABER *et al.*, 2017). Para Spricigo (2017), esta técnica pode ser utilizada para identificar as ligações químicas presentes nos materiais utilizados e a ligação química após a mistura dos materiais, a fim de se comprovar a formação de cerâmicas quimicamente ligadas. Neste caso, adotado para verificar a consolidação da cerâmica quimicamente ligada de fosfato.

Os resultados de FTIR apresentam semelhança entre todas as formulações, conforme pode ser visto nas figuras 11 e 12.

Apesar do MgO não reativo ser o principal componente em cimentos de fosfato de magnésio, o seu pico de vibração pode ser detectado apenas a  $420\text{ cm}^{-1}$ , como evidenciado nas figuras. Os picos em  $1635\text{ cm}^{-1}$  e  $3410\text{ cm}^{-1}$  representam a vibração de flexão e alongamento da água de ligação. Em  $573\text{ cm}^{-1}$  há vibração de alongamento semelhante ao Si-O (QIN *et al.*, 2020).

Percebe-se na amostra A3-30% e na de  $\text{MgCO}_3$ , bandas com estiramento a  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Tal fato pode comprovar a geração de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que se forma durante a hidratação e causa expansão volumétrica, ocasionando trincas internas e prejudicando o comportamento mecânico do material (LI *et al.*, 2020).

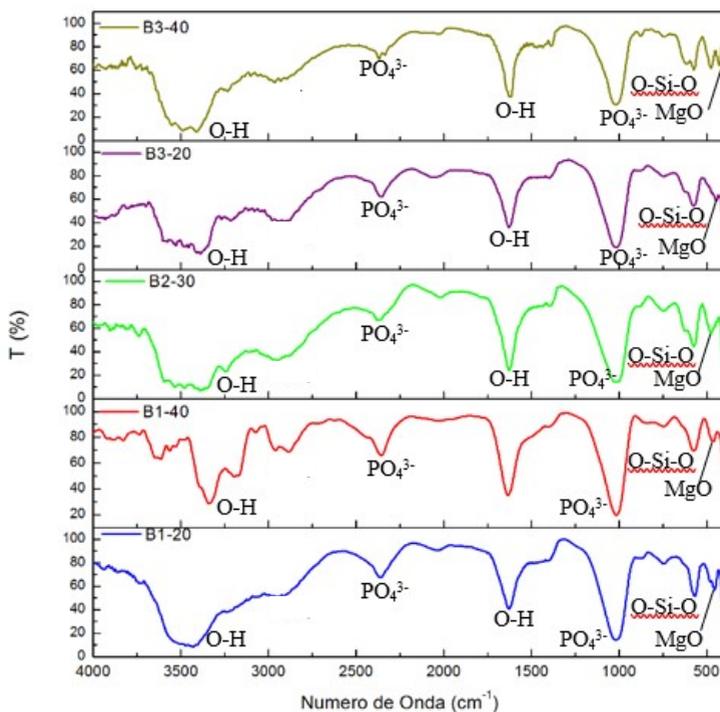
Figura 11 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras A.



Fonte: O autor, 2020

Duarte (2005) lista as bandas do fosfato de magnésio e potássio hidratado ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), tendo como raias do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  as bandas em  $1015 \text{ cm}^{-1}$  e  $2355 \text{ cm}^{-1}$ . As mudanças nas frequências de vibração das moléculas de água são originadas pela anisotropia existente no interior do cristal da *k*-estruvita *versus* vibração em condições mais livres, como na água presente nos poros dos materiais ou umidade.

Figura 12 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras B.



Fonte: O autor, 2020

### 5.2.3 Determinação das Densidades

A tabela 11 apresenta o resultado para as densidades das amostras A.

Tabela 11 - Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras A.

Amostra	$\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{relativa}$ (%)
A3-20%	1,46 ± 0,05	2,39 ± 0,02	61,18 ± 0,02
A3-30%	1,01 ± 0,04	2,35 ± 0,01	43,11 ± 0,02
MgCO <sub>3</sub>	1,48 ± 0,05	2,54 ± 0,01	58,33 ± 0,02

Fonte: O autor, 2019

Para as amostras A, pode-se observar que a densidade real apresenta valores significativamente próximos.

Ao se verificar as densidades geométrica e relativa, observa-se que o aumento no teor de KDP ocasionou redução dos valores de  $\rho_g$  e  $\rho_{relativa}$ . A reação de formação do material apresenta uma leve expansão volumétrica e tem como característica um processo de pega acelerada, que pode aprisionar pequenas bolhas de ar. Essa expansão pode estar relacionada com a diferença de densidade das fases, ou seja, quando ocorre a mudança da forma cristalina da magnésia após as reações SANTOS *et al.*, 2012). Logo, uma maior reatividade, nesse caso causado pelo aumento de KDP, favoreceu maior formação de bolhas aprisionadas na estrutura.

Em comparação, a amostra de  $MgCO_3$  apresenta valor de  $\rho_{relativa}$  semelhante ao da amostra A3-20%.

A tabela 12 apresenta os resultados de densidade para as amostras B.

Tabela 12 - Densidades geométrica ( $\rho_g$ ), real ( $\rho_{real}$ ) e relativa ( $\rho_{relativa}$ ) das amostras B.

Amostra	$\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{real}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{relativa}$ (%)
B1-20%	1,90 ± 0,08	2,42 ± 0,01	78,39 ± 0,03
B1-40%	1,75 ± 0,06	2,28 ± 0,01	76,82 ± 0,03
B2-30% (1)	1,82 ± 0,07	2,34 ± 0,02	77,50 ± 0,03
B2-30% (2)	1,83 ± 0,05	2,34 ± 0,02	78,26 ± 0,02
B3-20%	1,87 ± 0,03	2,49 ± 0,01	75,12 ± 0,01
B3-40%	1,75 ± 0,07	2,04 ± 0,01	85,72 ± 0,03

Fonte: O autor, 2019

As amostras B apresentam, maior nível de densificação do que as amostras A.

Quanto maior a adição de KDP, maior a dissociação da magnésia contida no material para equilibrar o meio ácido, favorecendo a cristalização até a saturação de KDP (SANTOS *et al.*, 2012).

Amaral *et al.* (2011) relataram que o  $MgO$  sofre uma reação expansiva de hidratação como resultado das diferentes densidades entre o óxido de magnésio ( $\rho = 3,5$  g/cm<sup>3</sup>) e o hidróxido correspondente formado ( $\rho = 2,4$  g/cm<sup>3</sup>),  $Mg(OH)_2$ , porém as diferenças na fonte da magnésia, pureza, temperatura, tempo de hidratação e ambiente químico podem alternar esse comportamento.

## 5.2.4 Determinação da Resistência à Compressão e Porosidade

### 5.2.4.1 Resistência à Compressão e Porosidade – Amostra A

Para verificação da resistência mecânica, as amostras A3-20% e A3-30% tiveram condições de serem desmoldadas, regularizadas em sua face superior e ensaiadas pelo ensaio de resistência à compressão.

A velocidade de pega das amostras A foi superior quando comparada com a amostra B, tendo visível superior expansão volumétrica e endurecimento com tempo médio inferior a 5 min. Este fator influencia na formação de fases, como citado anteriormente, e que consequentemente afeta na resistência mecânica do material.

Se o MgO se apresentar mais reativo ou com ambiente propício a hidratação, as reações se assemelham com as aluminas hidratáveis. Entretanto, para MgO menos reativo, a hidratação ocorre pela dissolução e precipitação, comparados aos cimentos de aluminato de cálcio (FRUHWIRTH *et al.*, 1985).

A tabela 13 apresenta a resistência a compressão e porosidade obtidas para as amostras A.

Tabela 13 - Resistência à compressão e porosidade das amostras A.

Amostra	$\varepsilon$ (%)	R <sub>comp</sub> (MPa)
A3-20%	39 ± 2	2,08 ± 0,35
A3-30%	57 ± 1	1,59 ± 0,34
MgCO <sub>3</sub>	42 ± 2	1,74 ± 0,19

Fonte: O autor, 2020

Pode-se observar que embora estatisticamente as amostras ensaiadas tenham a mesma resistência à compressão, há uma tendência que a redução de KDP na amostra A3-20% apresente valores mais elevados (2,08 ± 0,35 MPa) quando comparado com a Amostra A3-30% (1,59 ± 0,34 MPa).

A granulometria A3 apresenta teor de MgO de 83,95%, mas parece que não houve tempo suficiente para o KDP reagir, o que deve ter gerado saturação e redução da resistência para a amostra A3-30%.

Muller *et al.* (2009) citam que as propriedades mecânicas se relacionam com as características de porosidade do material. De fato, neste trabalho há uma correlação entre os resultados de resistência à compressão com a porosidade apresentada na tabela 13; pode-se

destacar que a amostra com maior resistência à compressão foi a que apresentou menor porosidade, com valor médio de  $39 \pm 2\%$ . A amostra comparativa de  $MgCO_3$  apresentou resultados intermediários.

#### 5.2.4.2 Resistência à Compressão e Porosidade – amostra B

A tabela 14 apresenta os resultados de resistência à compressão e porosidade das amostras com resíduo B.

Tabela 14 - Resistência à compressão e porosidade das amostras B.

Amostra	$\varepsilon$ (%)	R <sub>comp</sub> (MPa)
B1-20%	$22 \pm 4$	$2,19 \pm 0,22$
B1-40%	$23 \pm 3$	$5,70 \pm 0,51$
B2-30% (1)	$23 \pm 2$	$4,00 \pm 0,24$
B2-30% (2)	$23 \pm 2$	$4,02 \pm 0,36$
B3-20%	$25 \pm 1$	$2,58 \pm 0,35$
B3-40%	$14 \pm 3$	$7,51 \pm 0,24$

Fonte: O autor, 2020

Observa-se que as amostras B1-20% e B3-20% apresentam resultados semelhantes, mesmo com a redução da granulometria.

A porosidade demonstra proximidade nos resultados para a maioria das amostras, com exceção da amostra B3-40%, que apresentou a menor porosidade ( $14 \pm 1\%$ ). Esta formulação foi a que apresentou maior resistência mecânica à compressão, com valor médio de  $7,51 \pm 0,24$  MPa.

O propósito da pesquisa é a avaliação do resíduo em sua condição de recebimento, logo o material sofre mudanças por conta de seu uso, devido à exposição em altas temperaturas, que podem alterar a reatividade dos elementos presentes.

Apesar disso, pode se destacar resultados de resistência à compressão significativos quando comparados ao uso de  $MgO$  sinterizada para controle de reatividade e de retardadores de endurecimento, que permitem melhor formação da estruvita, como em pesquisa que obteve resistência à compressão média de 27 MPa (DUARTE, 2005).

As cerâmicas quimicamente ligadas de fosfato de magnésio são geralmente compostas pelo uso de magnésia calcinada a  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , fosfato solúvel e retardadores de endurecimento (JIA *et al.* 2019).

Celik e Hay (2020) cita que diferentes graus de reatividade de MgO são produzidos conforme a temperatura de calcinação. As temperaturas de calcinação variam nas faixas de 700-1000 °C, 1000-1500 °C, 1500-2000 °C, além de fundido acima de 2800 °C, o MgO calcinado na faixa de 700-1000 °C tem taxa de reação semelhante a do cimento, eliminando assim uma expansão precoce e tornando-o adequado como ligante.

Para as amostras com resíduo A, observou-se que apenas o material com a granulometria mais fina (A3) em menores teor de KDP possibilitou os ensaios, já que as demais apresentaram elevada reatividade inicial, o que provocou elevada expansão dos corpos de prova, impossibilitando a realização dos ensaios de caracterização. Para estes, verificou-se que o aumento de KDP favoreceu a formação de porosidade, possivelmente pelo curto tempo em que as reações ocorreram. De forma geral, para as amostras B, observou-se que o KDP, dentro dos limites estudados, é o fator de maior relevância para as alterações nas propriedades de resistência mecânica à compressão do material. Apesar de ter sido observada saturação de KDP, possivelmente causada pela rápida reação inicial, o aumento de KDP favoreceu o surgimento de corpos de prova mais resistentes. Avaliando-se diferentes granulometrias em mesmos teores de KDP, a variação não se mostrou significativa. Já para a porosidade, observou-se que a condição com maior teor de KDP e menor granulometria foi a que apresentou menor porosidade, possivelmente causada pela maior reatividade e consequente densificação.

#### *5.2.4.2.1 Análise Estatística*

As amostras B foram submetidas ao planejamento experimental apresentado e tiveram condições de ser avaliadas com as formulações propostas.

A fim de se verificar os efeitos das variáveis nas propriedades do material, fez-se uso de análise estatística, por intermédio do software Statistica. A análise de variância (ANOVA) é uma técnica que auxilia na verificação da influência que os fatores exercem em alguma variável dependente, e se há diferenças significativas entre as médias encontradas.

A tabela 15 apresenta a ANOVA para a resistência à compressão das Amostras B, ensaiadas após 7 dias de cura.

Para o teor de KDP, nota-se significância estatística maior que a granulometria e a interação entre estas duas variáveis, conforme o valor referente ao teste de Fischer (F), com valor de p de 0,017236, o que significa dizer que a confiabilidade nos resultados é de 98,3%.

Tabela 15 - Análise de variância da resistência à compressão das amostras B.

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) KDP	18,44702	1	18,44702	56,52311	0,017236
(2) Granulometria	1,01002	1	1,01002	3,09479	0,220614
KDP x Gran.	0,76562	1	0,76562	2,34593	0,265289
Erro	0,65273	2	0,32636		
SQ Total	20,87540	5			

Onde: SQ = soma dos quadrados; v = variância (graus de liberdade); MQ = média quadrática; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: O autor, 2020

O modelo linear apresentou o valor de  $r^2$  de 0,96873 e o  $r^2_{ajustado}$  de 0,92183. Com isso, pode-se verificar, por meio da tabela 16, que os resultados obtiveram correlação fortíssima.

Tabela 16 - Classificação do coeficiente de determinação ajustado.

Coefficiente	Correlação
$R^2_{ajustado} = 0$	Nula
$0 < R^2_{ajustado} \leq 0,09$	Fraca
$0,09 < R^2_{ajustado} \leq 0,49$	Média
$0,49 < R^2_{ajustado} \leq 0,81$	Forte
$0,81 < R^2_{ajustado} \leq 0,9801$	Fortíssima
$0,9801 < R^2_{ajustado} \leq 1$	Perfeita

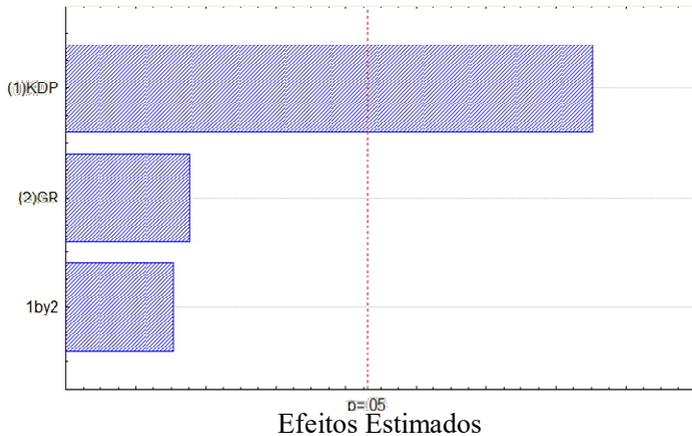
Fonte: Adaptado de Coutinho et al., 2012

O diagrama de Pareto é um recurso que ordena a frequência com que ocorrem os eventos. O benefício está em identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável de resposta (COUTINHO *et al.*, 2012).

A figura 13 mostra que para as situações estudadas, o teor de KDP apresenta elevada significância estatística sobre os resultados de resistência à compressão. Já a granulometria e a interação entre KDP e

granulometria não apresentam significância sobre as variáveis de resposta.

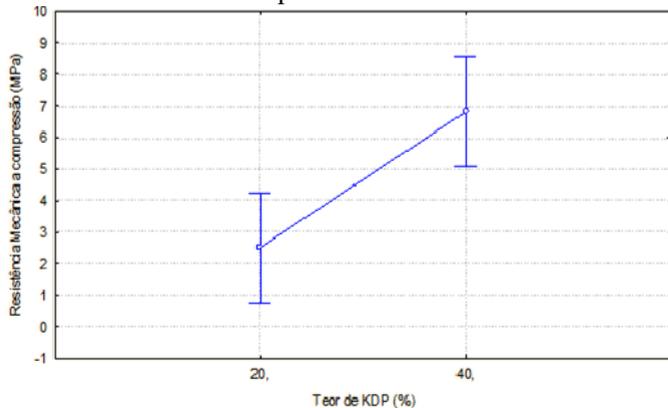
Figura 13 - Diagrama de Pareto da resistência à compressão das amostras B.



Fonte: O autor, 2020

A figura 14 apresenta o gráfico *Means Plot*, que representa a relação entre as médias dos resultados de resistência à compressão e teores de KDP, confirmando a influência como diferentes teores de KDP afetam esta propriedade.

Figura 14 - Resistência à compressão média aos 7 dias das amostras B.



Fonte: O autor, 2020

A análise de variância (ANOVA) para porosidade está apresentada na tabela 17. Para essas condições e com 95% de confiança, o valor de  $r^2$  é de 0,97124 e o  $r^2_{\text{ajustado}}$  é de 0,92811, resultando em uma correlação fortíssima. A interação KDP e granulometria apresenta a maior significância, pois apresenta o maior valor de F, com uma confiabilidade ( $p=0,025$ ) muito alta, 97,5%.

Tabela 17 - Análise de variância da porosidade das amostras B.

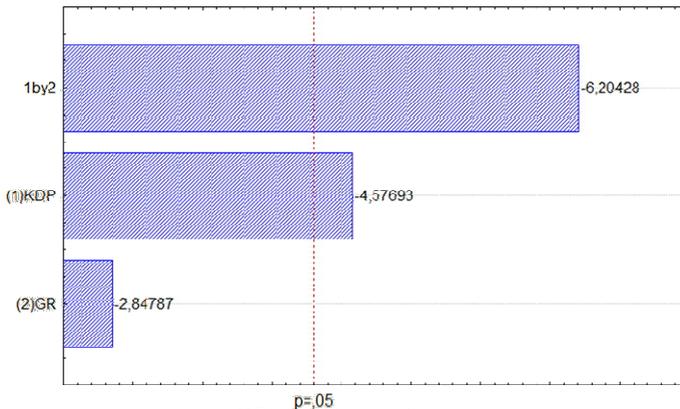
Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) KDP	0,002025	1	0,002025	20,94828	0,044569
(2) Granulometria	0,000784	1	0,000784	8,11034	0,104353
KDP x Gran.	0,003721	1	0,003721	38,49310	0,025008
Erro	0,000193	2	0,000097		
SQ Total	0,006723	5			

Onde: SQ = soma dos quadrados; v = variância (graus de liberdade); MQ = média quadrática; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: O autor, 2020

A figura 15 apresenta o diagrama de Pareto, que demonstra que a interação entre o teor de KDP e a granulometria possui maior significância estatística para porosidade ao nível de 95%. O aumento de KDP tende a reduzir a porosidade do material, porém seu efeito é menor que a interação entre teor de KDP e granulometria.

Figura 15 - Diagrama de Pareto da porosidade das amostras B.



Fonte: O autor, 2020

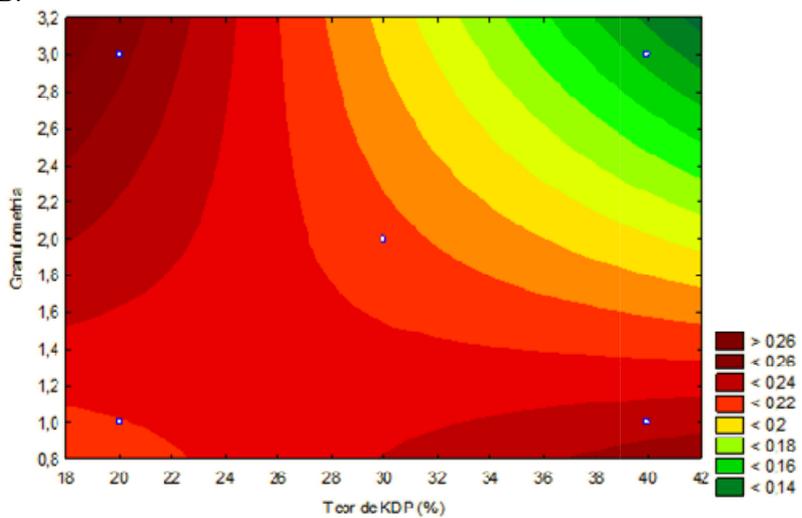
Efeitos Estimados

A figura 16 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a porosidade das amostras desenvolvidas pelo resíduo B. A granulometria varia em uma escala adotada através das faixas que foram utilizadas no trabalho, B1, B2 e B3. O gráfico é obtido quando uma variável de resposta é influenciada por um ou mais fatores do processo.

Conforme pode ser visto, o modelo quadrático é um parabolóide hiperbólico.

O aumento de KDP em granulometrias mais finas (faixas próximas a 3) fornece um material com menor porosidade (valores próximos a 0,14%). À medida que a granulometria se torna mais grossiera, o KDP passa a ter menor efeito na porosidade.

Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta para a porosidade - amostra B.

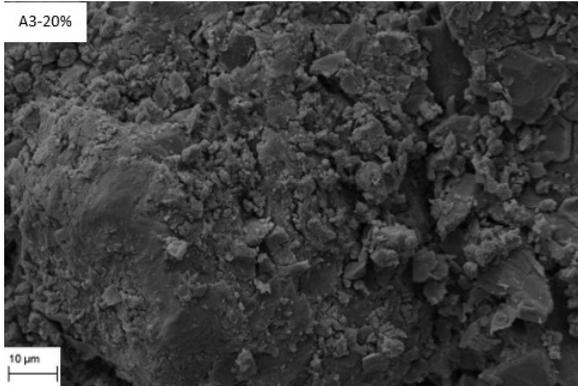


Fonte: O autor, 2020

### 5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 17 apresenta micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra A3-20%, que apresenta microfissuras e formação de porosidade irregular.

Figura 17 - Micrografia de amostra A3-20%.

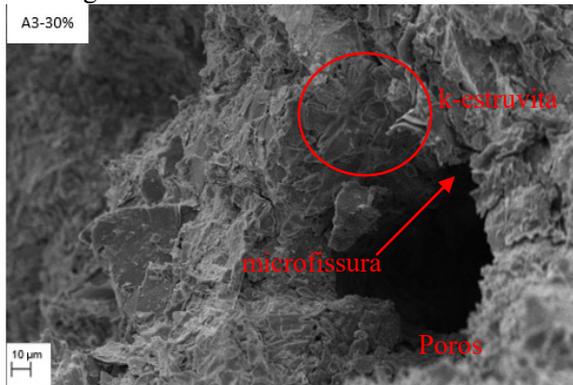


Fonte: O autor, 2020

Liu *et al.* (2020) citam que partículas de magnésia residual apresentam forma quadrada e colunar. Em estruturas com estágio de endurecimento curto, onde ocorrem reações rápidas, tem-se o surgimento de microfissuras e poros na estrutura do material. A formação de k-estruvita pode apresentar forma hexagonal e irregular em volta da magnésia não reativa. Conforme pode ser visto na figura 18, para amostra A3-30%, há poros e microfissuras visíveis, provenientes do processo citado.

Apesar da baixa definição, há áreas que indicam possível formação de k-estruvita.

Figura 18 - Micrografia de amostra A3-30%.



Fonte: O autor, 2020

A figura 19 apresenta micrografia da amostra B1-20%.

Zhenyu *et al.* (2019) encontraram cristais de forma similar ao estudar cimentos de fosfato de magnésio. Mediante espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram detectados os elementos magnésio (Mg), Fósforo (P), Potássio (K) e Oxigênio (O), que são todos os principais elementos da k-estruvita.

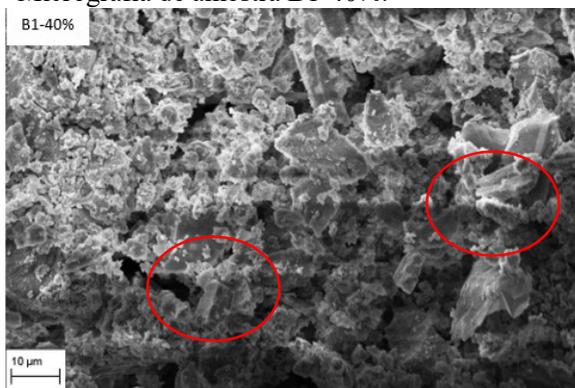
Na Figura 20, para amostra B1-40%, se observa o mesmo efeito da amostra anterior. Algumas formas tubulares indicam a presença de k-estruvita, envolvidos por elementos não reativos na formulação.

Figura 19 - Micrografia de amostra B1-20%.



Fonte: O autor, 2020

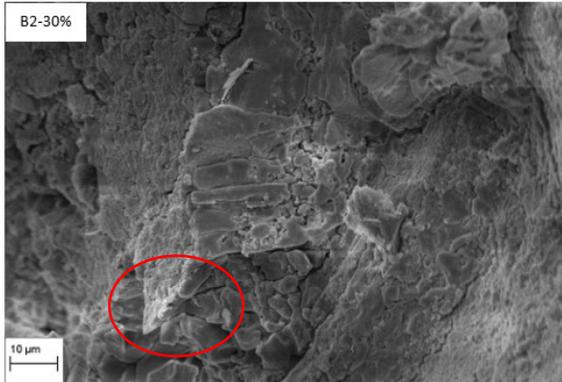
Figura 20 - Micrografia de amostra B1-40%.



Fonte: O autor, 2020

As figuras 21 e 22 apresentam as micrografias das amostras B2-30% e B3-20%. De forma geral, há novamente a presença de magnésia não reativa e algumas regiões que sugerem a presença de cristais.

Figura 21 - Micrografia da amostra B2-30%.



Fonte: O autor, 2020

Figura 22 - Micrografia da amostra B3-20%.

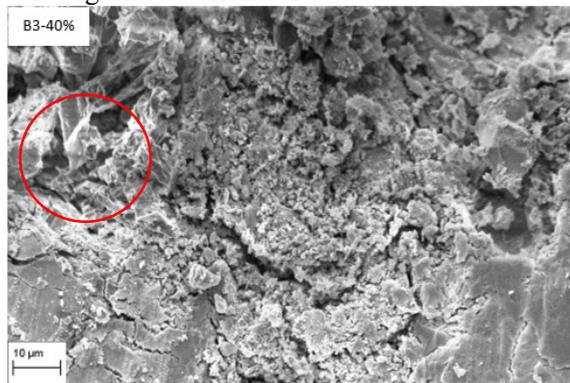


Fonte: O autor, 2020

A amostra B3-40% (figura 23), que obteve os melhores resultados de resistência à compressão, mostra grande quantidade de MgO não reativo presente na mistura, que dificulta a formação dos cristais; entretanto, em forma micronizada e bem distribuída entre os cristais formados, atuam em forma de microagregado, diminuindo a porosidade e aumentando a sua resistência final (LI *et al.*, 2020).

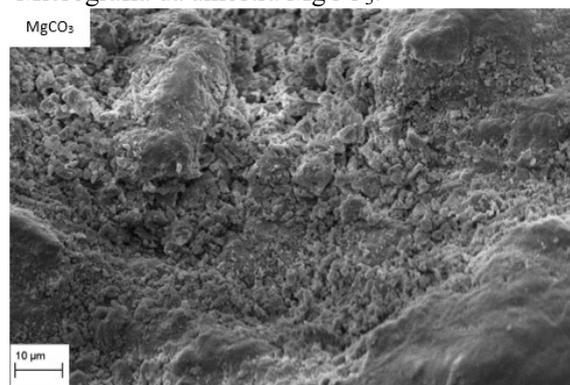
A figura 24 apresenta a micrografia para o carbonato de magnésio utilizado. Não há visibilidade da formação de cristais, que podem estar encobertos pela alta quantidade de magnésio não reativo disperso na matriz.

Figura 23 - Micrografia da amostra B3-40%.



Fonte: O autor, 2020

Figura 24 - Micrografia da amostra  $MgCO_3$ .



Fonte: O autor, 2020

## 5.2.6 Ecotoxicidade

Em estudo anterior (LUZA, 2017), tendo como fonte do estudo o resíduo de refratário de  $MgO-C$ , concluiu-se que todos os parâmetros

ficaram abaixo dos limites especificados por norma, caracterizando o resíduo e a cerâmica formada como não tóxicos e não perigosos.

Os ensaios de ecotoxicidade foram adotados a fim de se avaliar o impacto ambiental, já que se tratava de resíduos, por intermédio dos bioensaios.

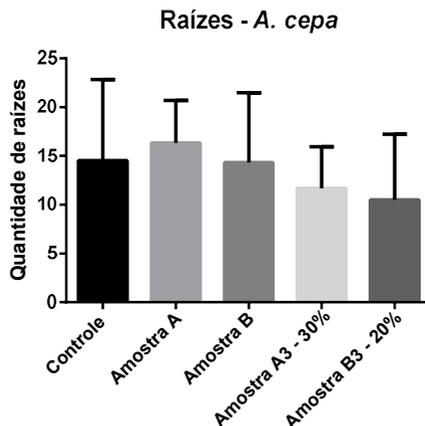
O número de amostras foi de 10 para *L. Sativa*, 6 para *A. Cepa* e 10 artemias por amostra. Todas foram comparadas à amostra controle.

Foi realizada análise estatística utilizando-se a análise de variância (ANOVA) complementada com os pós-testes de Dunnet. As análises foram realizadas com auxílio do software GraphPad Prism 5.0.

A confiabilidade para toxicidade é representada em gráfico e orientada pelo número de asteriscos, onde: \* =  $p < 0,05$  (95% de confiabilidade para toxicidade em relação ao controle – água), \*\* =  $p < 0,01$  (99%), \*\*\* =  $p < 0,001$  (99,9%) e \*\*\*\* =  $p < 0,0001$  (99,99%).

A figura 25 apresenta os resultados para a quantidade de raízes formada em *A. cepa*. Conforme pode ser visto, os resíduos A e B, e as composições A3-30% e B3-20% não apresentaram toxicidade para essa característica.

Figura 25 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de *A. cepa* em termos de quantidade de raízes.

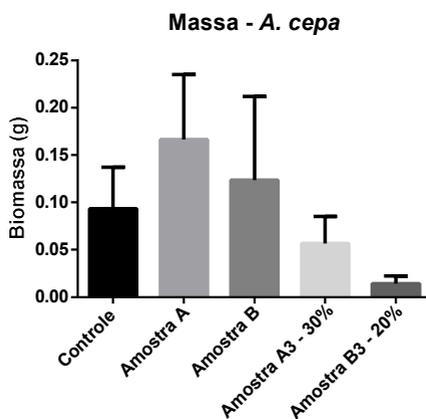


Fonte: O autor, 2020

Para a figura 26, se observa que estatisticamente todas as amostras não comprometem a biomassa para *A. cepa*, tendo resultados

semelhantes. A amostra B3-20% tende a apresentar valor menor, entretanto está dentro da variação aceitável.

Figura 26 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de *A. cepa* em termos de biomassa.



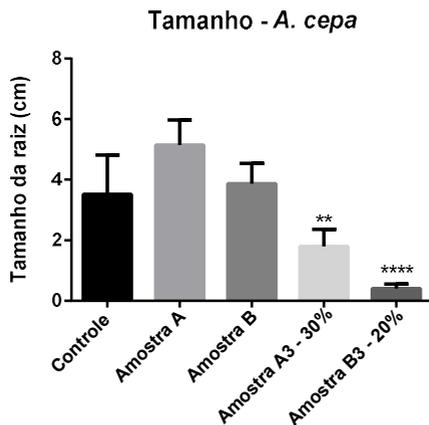
Fonte: O autor, 2020

A figura 27 apresenta toxicidade nas amostras A3-30% e B3-20%, com confiabilidade 99% e 99,99%, respectivamente, representada pelos asteriscos.

D'Aquino *et al.* (2009) citam que o crescimento lento da raiz em contato com o material tóxico está correlacionado com a atividade inibida do meristema apical das pontas das raízes. Essa diminuição do comprimento das raízes da cebola atua como um indicador da natureza do risco ambiental.

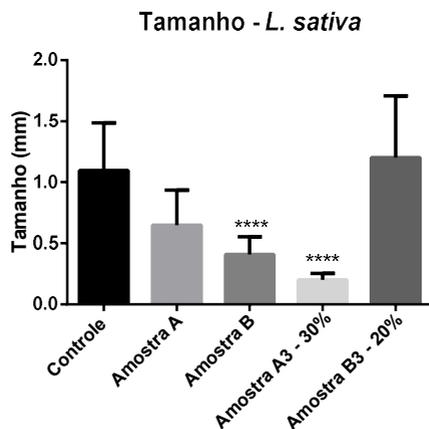
A figura 28 apresenta comportamento tóxico para amostras B e A3-30%.

Figura 27 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em bulbos de *A. cepa* em termos de tamanho de raiz.



Fonte: O autor, 2020

Figura 28 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de *L. sativa* em termos de tamanho.

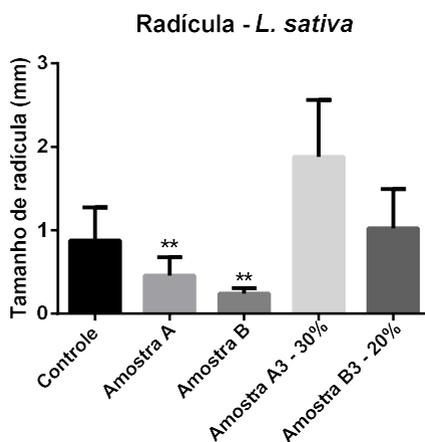


Fonte: O autor, 2020

Para análise em tamanho de radícula, obteve-se os resultados mostrados na figura 29, com toxicidade para as amostras A e B. A elaboração de corpos de prova eliminou esse problema, tendo resultados inclusive superiores ao controle.

Partícula de óxidos de ferro em concentrações baixas têm impacto benéfico na planta e melhoram a germinação (IANNONE *et al.*, 2016). Tal fato pode se justificar pela presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , visto em análise química.

Figura 29 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de *L. sativa* em termos de tamanho de radícula.

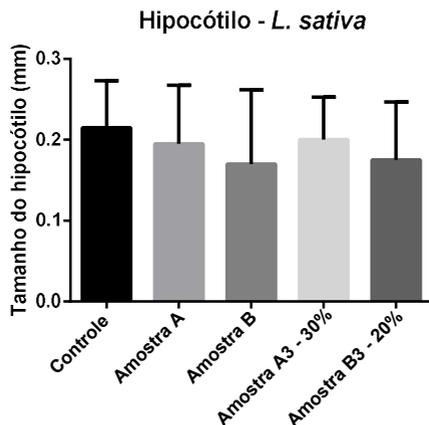


Fonte: O autor, 2020

A figura 30 apresenta resultados para o tamanho do hipocótilo, onde nenhuma das amostras se mostrou tóxica.

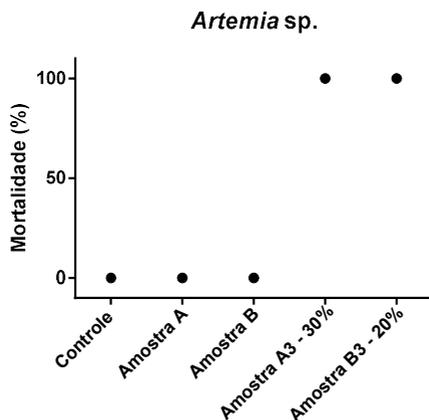
Para as Artemias, conforme figura 31, as amostras A3-30% e B3-20% apresentaram uma mortalidade de 100%, diferentemente das amostras A e B. Uma possível interação dos cristais formados ou do conteúdo de KDP pode ser a razão da toxicidade para esta situação.

Figura 30 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em sementes de *L. sativa* em termos de tamanho do hipocótilo.



Fonte: O autor, 2020

Figura 31 - Efeitos tóxicos dos resíduos de MgO-C e de cerâmica de fosfato quimicamente ligada em *Artemia sp.* em termos de mortalidade



Fonte: O autor, 2020

Poucas informações se têm a respeito do material estudado que tenha sido analisado por meio dos bioensaios de ecotoxicidade. As

referências citadas mostram que diante da parametrização de norma o material apresenta características não tóxica e não perigosa.

A concentração adotada para a elaboração dos dados é certamente superior a uma possível concentração do material caso tenha uma aplicação para fabricação de blocos, por exemplo.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados demonstram a possibilidade de utilização dos resíduos provenientes de refratários de MgO-C na produção de cerâmicas quimicamente ligadas de fosfato de magnésio, podendo ser mais atrativas em alguns casos, que os cimentos comuns, pois não há custos energéticos envolvidos no processo, reduzindo o impacto ambiental e colaborando economicamente.

As análises químicas comprovaram que as Amostras A e B, que apresentaram respectivamente 70,24% e 58,47% de MgO, são potenciais para substituir a magnésia na formação dos cimentos de fosfato de magnésio.

O controle dos teores de KDP demonstrou estatisticamente uma influência fortíssima nos resultados de resistência à compressão para as Amostras B. Para a Amostra B1-20%, de mesma granulometria que B1-40%, o aumento de KDP conferiu um ganho de resistência de  $2,19 \pm 0,22$  MPa para  $5,70 \pm 0,51$  MPa. O mesmo ocorreu em granulometria mais fina, onde B3-20% obteve resultado de resistência à compressão de  $2,58 \pm 0,35$  MPa com aumento para  $7,51 \pm 0,24$  MPa na amostra B3-40%. A granulometria também apresentou influência, porém menos significativa que os teores de KDP.

Para fins práticos, a resistência mecânica já apresenta resultados satisfatórios para aplicações em elementos estruturais e de vedação na construção civil, podendo ser avaliado para outras condições.

Para a porosidade, dentro das variáveis estudadas nas amostras B, verificou-se que o aumento de KDP favorece a redução de porosidade e observou-se através de um modelo quadrático que há uma interação fortíssima entre o teor de KDP e a faixa de granulometria. A Amostra B3-40%, que obteve os maiores valores para resistência à compressão, também apresentou menor porosidade, deferida pela interação da granulometria mais fina (diâmetro médio de  $28,41 \mu\text{m}$ ) e o teor mais elevado de KDP (40%), conferindo maior densidade e consequente maior resistência à compressão.

Todas as amostras apresentaram baixo tempo de pega, principalmente a Amostra A, inviabilizando alguns ensaios de caracterização, causada pela forte reatividade da magnésia. Pode-se avaliar a utilização de inibidores ou retardadores de pega, além da calcinação da magnésia, entretanto isto acarretaria maior consumo energético, não sendo esta proposta inicial.

As análises de microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença de volume elevado de magnésia que não reagiu nas amostras, com alguns indícios da formação da fase k-estruvita, que pode então ser comprovada através da difratometria de raios X.

Diferente do que havia sido visto na bibliografia, foi observada toxicidade para algumas amostras; entretanto, o volume de resíduo solubilizado para ensaio é elevado, o que dependendo da utilização não ocorreria.

Assim, pode-se realizar nova avaliação a respeito do material formado com os controles apresentados da granulometria e teor de KDP, combinado com diferentes inibidores de reação ou fonte de magnésio sinterizado.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir das conclusões obtidas neste trabalho, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- Efetuar calcinação dos resíduos em diferentes temperaturas a fim de se avaliar as diferentes reatividades;
- Verificar a influência para diferentes teores de inibidores de reação;
- Avaliar as propriedades térmicas e acústicas do material para emprego em vedações estruturais.



## REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (Brasil). **Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos: NBR 5739**. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova: NBR 5738**. Rio de Janeiro, 2016.

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

AMARAL, L. F.; OLIVEIRA, I. R.; BONADIA, P.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. **Ceramics International**. v. 37. p. 1537-1542, 2011.

ARIANPOUR, F.; KAZEMI, F.; FARD, F. G. Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates. **Mineral Engineering**. V. 23 (3) p. 273–276, 2010.

BAHTLI, T.; HOPA, D. Y.; BOSTANCI, V. M.; ULVAN, N. S.; YASTI, S. Y. Corrosion behaviours of MgO-C refractories: Incorporation of graphite or pyrolytic carbon black as a carbon source. **Ceramics International**. v. 44, p. 6780-6785, 2018.

BORTOLOTTI, T.; SILVA, J.; SANT'ANA, A. C.; TOMAZI, K. O.; GEREMIAS, R.; ANGIOLETTI, E.; PICH, C. T. Evaluation of toxic and genotoxic potential of a wet gas scrubber effluent obtained from wooden-based biomass furnaces: A case study in the red ceramic industry in southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 143. p. 259-265, 2017.

CAI, W. et al. Developing the ecological compensation criterion of industrial solid waste based on energy for sustainable development. **Energy**. v. 157, p. 940-948, 2018.

CARVALHO, A. C.; RAUPP-PEREIRA, F.; NETO, J. B. R.; OLIVEIRA, A. P. N. A new source for production of ceramic filters. **Materials Letters**. v. 145, p. 250-252, 2015.

CELIK, K.; HAY, R. Hydration, carbonation, strength development and corrosion resistance of reactive MgO cement-based composites. **Cement and Concrete Research**. V. 128. 2020.

CHABER, R. et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of paraffin and deparaffinized bone tissue samples as a diagnostic tool for Ewing sarcoma of bones. **Infrared Physics & Technology**. v. 85, p. 364-371, 2017.

COLORADO, H. A.; HIEL, C.; HAHN, H. T. Chemically bonded phosphate ceramics composites reinforced with graphite nanoplatelets. **Composites: Part A**. v. 42, p. 376-384, 2011.

COLORADO, H. A.; SINGH, D. High-sodium waste streams stabilized with inorganic acid–base phosphate ceramics fabricated at room temperature. **Ceramics International**. v. 40, p. 10621-10631, 2014.

CONEJO, A. N.; LULE, R. G.; LÓPEZ, F.; RODRIGUEZ, R. Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 49, p. 14-31, 2006.

COUTINHO, L. L. et al. Modelagem do tempo de execução de obras civis: estudo de caso na Universidade Federal do Pará. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 1, p. 243-256, 2012.

D'AQUINO, L. et al. Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidant metabolism in *Triticum durum*. **Chemosphere**. v. 75. p. 900-905, 2009.

DEHSHEIKH, H. G.; GHASEMI-KAHRIZSANGI. S. Performance improvement of MgO-C refractory bricks by the addition of Nano-ZrSiO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**. v. 202, p. 369-376, 2017.

DEPARTAMENTO Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2015. In: **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

DING, Z.; DONG, B.; XING, F.; HAN, N.; LI, Z. Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement. **Ceramics International**. v. 38, p. 6281-6288, 2012.

DUARTE, A. K. **Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). 244 p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

FIGUEIREDO, A. et al. Technological evolution of magnesia-carbon bricks for steel ladles in Argentina. **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories**. p. 635-643, 2001.

FRUHWIRTH, O. et al. Dissolution and hydration kinetics of MgO. **Surface Technology**. v. 24. p. 301-317, 1985.

FU, X. et al. Preparation and characteristics of magnesium phosphate cement based porous materials. **Construction and Building Materials**. v. 127. p. 712-723, 2016.

GEREMIAS, R.; BORTOLOTO, T.; WILHELM-FILHO, D.; PEDROSA, R.C.; DE FÁVERE, V.T. Fávere. Efficacy assessment of acid mine drainage treatment with coal mining waste using *Allium cepa* L. as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 79, p. 116-121, 2012.

GONGYI FUHAO METALLURGY MATERIAL. MgO-C Brick. Disponível em: < <http://en.hn-fhyj.com/ProDetail.aspx?ProID=22> >. Acesso em: 20 nov. 2018.

HORCKMANS, L. et al. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation & Recycling**. v. 140, p. 297-304, 2019.

IANNONE, M. F.; GROPPA, M. D.; SOUSA, M. E.; RAAP, M. B. F. V.; BENAVIDES, M. P. Impact of magnetite iron oxide nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) development: Evaluation of oxidative damage. **Environmental and Experimental Botany**. v. 131, 9. 77-78, 2016.

INFORMED. Industrial Mineral Forums & Recherche. **Refractory Raw Material World Sources Map**. Disponível em: <<http://imformed.com/get-imformed/refractory-raw-material-world-sources-map/>>. Acesso em: 15 out. 2016.

INSTITUTO Aço Brasil. Relatório de Sustentabilidade 2018. In: Instituto Aço Brasil. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/A%C3%A7o%20Brasil%20%C2%BB%20Completo.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

JEONG, S. Y.; WAGH, A. S. Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics and cements. **Argonne National Laboratory**, 2002.

JIA, X. et al. Preparation and mechanical properties of magnesium phosphate cement for rapid construction repair in ice and snow. **Construction and Building Materials**. v. 229. 2019.

KINNUNEN, P. et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics - A review. **Journal of Cleaner Production**. v. 174, p. 634-649, 2018.

KUSIOROWSKI, R. MgO-ZrO<sub>2</sub> refractory ceramics based on recycled magnesia-carbon bricks. **Construction and Building Materials**. v. 231, 2020.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, **International Materials**. v. 44, p. 77-104, 1999.

LEITE, F. C.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de placas de aço. **Cerâmica**. v. 60 p. 348-365, 2014.

LI, Z.; LIN, L.; LIU, X.; WAN, C.; LEE, D. Understanding the role of extracellular polymeric substances in the rheological properties of aerobic granular sludge. **Science of The Total Environment**. v. 705, 2020.

LIU, Z. et al. Effect of carbon content on the oxidation resistance and kinetics of MgO-C refractory with the addition of Al powder. **Ceramics International**. v. 46, p. 3091-3098, 2020.

LIU, N.; CHEN. B. Experimental research on magnesium phosphate cements containing alumina. **Construction and Building Materials**. v. 121. p. 354-360, 2016.

LU, X.; CHEN. B. Experimental study of magnesium phosphate cements modified by metakaolin. **Construction and Building Materials**. v. 123. p. 719-726, 2016.

LUZA, A. L. **Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 103 p. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2017

MULLER, D. et al. Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos. **Cerâmica**. v. 55, p. 318-325, 2009.

MUTHU, M. et al. Degradation of carbonated reactive MgO-based concrete exposed to nitric acid. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 36. p. 210-219, 2019.

NAKAMURA, H. et al. Experimental investigation of compressive strength and compressive fracture energy of longitudinally cracked concrete. **Cement & Concrete Composites**. v. 93, p. 1-18, 2018.

NAKAMURA, Y. et al. Recycling of refractories in the steel industry. **Industrial Ceramics**. v. 19 (2), p. 111-114, 1999.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1997.

QIN, D.; XIA, Y.; LI, Q.; YANG, C.; QIN, Y.; LV, K. One-pot calcination synthesis of Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with a step-scheme heterojunction structure. **Journal of Materials Science & Technology**. 2020.

RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramics International**, v. 32, n.2, p. 173-179, 2006.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 267 p. Universidade de Aveiro. Portugal, 2006.

RIBEIRO, D. V.; AGNELLI, J. A. M.; MORELLI, M. R. Study of mechanical properties and durability of magnesium phosphate cement matrix containing grinding dust. **Materials Research**. v. 16, n. 5, p. 1113-1121, 2013.

RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. 1. ed. **New York: Academic Press**. p. 961, 1995.

RODRIGUES, L.C.A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B.S.; BEIJO, L.A.; KUMMROW, F. Phytotoxicity and cytogenotoxicity of water and sediment of urban stream in bioassay with *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira De Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, p. 1099-1108, 2013.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**. v. 52, p. 213-219, 2006.

SANTOS, A. M. et al. Modificando a hidratação do MgO por meio da ação de sais solúveis. **Anais 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2012.

SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 315-321, 2000.

SPRICIGO, L. P. **Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero**. 2017. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. Criciúma, 2017.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SUKUMARAN, S.; GRANT, A. Multigenerational demographic responses of sexual and asexual *Artemia* to chronic genotoxicity by a reference mutagen. **Aquatic Toxicology**. v. 144-145, p. 66-74, 2013.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes. **Cement and Concrete Research**. v. 58, p. 56-66, 2013.

VINOKUROV, S. E. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices. **Journal of Nuclear Materials**. v. 385, p. 189-192, 2009.

XU, B. et al. Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio. **Cement and Concrete Research**. v. 108, p. 140-151, 2018

WAGH, A. S.; SING, D.; JEONG, S. Y. Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 86, p. 1838-1844, 2003.

WANG, W. et al. Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO-rich slag. **Ceramics International**. v. 28, 2019

YUE, L.; BING, C. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**. v. 47. p. 977-983, 2013.

ZHANG, S. W. et al. Thermochemistry and microstructures of MgO–C refractories containing various antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 1037-1047, 2001

ZHANG, B. et al. Financial benefits from corporate announced practice of industrial waste recycling: Empirical evidence from chemical industry in China. **Resources, Conservation & Recycling**. v. 139, p. 40-47, 2018.

ZHENYU, L. et al. Rapid solidification of Highly Loaded High-Level Liquid Wastes with magnesium phosphate cement. **Ceramics International**. v. 45. p. 5050-5057, 2019.

ZHU, T. et al. Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content. **Ceramics International**. v. 43, p. 7177-7183, 2017.