



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

SUELY ALVES SILVA

**ESTUDO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL E DA
BORRA BRANCA DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

FORTALEZA

2013

SUELY ALVES SILVA

**ESTUDO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL E DA
BORRA BRANCA DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- S583e Silva, Suely Alves.
Estudo dos produtos da combustão do carvão mineral e da borra branca de alumínio para aplicação na Construção Civil / Suely Alves Silva. – 2013.
81 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.
1. Ciência dos Materiais. 2. Resíduos industriais. I. Título.



Universidade Federal do Ceará

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SUELY ALVES SILVA

Estudo dos produtos da combustão do carvão mineral e da borra branca de alumínio para aplicação na construção civil e materiais cerâmicos

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores, Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Enio Pontes de Deus, da Universidade Federal do Ceará e Divanira Ferreira Maia, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, considera a candidata:

APROVADA

NÃO APROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 26 de julho de 2013.


Prof. Ricardo Emílio F. Q. Nogueira

Presidente e Orientador


Prof. Enio Pontes de Deus

Membro


Profª. Divanira Ferreira Maia

Membro

À **Deus**.

À **Nossa Senhora das Graças**.

Aos meus pais, **Jose** e **Socorro**.

Aos irmãos, **Susi** e **Adson**.

E ao meu namorado **Márcio**.

Pelo amor, carinho, compreensão e incentivo transmitidos em todos os momentos.

Essa conquista é nossa!

AGRADECIMENTO

À Deus, por me conceder a realização de mais um sonho, muito obrigada Senhor, sem você, eu não seria ninguém!

À Nossa Senhora das Graças, por ouvir minhas preces e interceder por mim junto ao seu filho, durante os quatro semestres. Obrigada minha Nossa Senhora, por mais essa Graça recebida!

Aos meus pais Jose Silva e Socorro, meus irmãos Susi e Adson. Pelo imenso amor que vocês me transmitem, pelas orações, pelas promessas, pela paciência, pelo o grande apoio nas minhas decisões e por me aguentar nos momentos de estresse, tristeza e choro (muito choro). Se hoje estou onde estou, foi por ter sempre vocês comigo. Sem vocês eu não conseguiria. Meu amor por vocês é incondicional!

Ao meu amor, amigo e namorado Márcio. My love, muito obrigada pelo imenso apoio, por sempre acreditar no meu sonho, por não deixar eu desistir jamais e por me ensinar que devo ser mais forte. Te amo muito!

À minha Tia Lourdes, pelas suas poderosas orações e por me ensinar que Jesus nunca me abandona.

Aos meus cunhados, Emanuel e Eliza, por sempre torcer pelas minhas conquistas. Obrigada El e Liza.

À minha fiel cadela e filhinha Bolinha, por sempre prestar atenção nos meus ensaios, mesmo acabando dormindo de tanto eu repetir. Pelo seu carinho nos momentos de choro, por dizer na expressão do seu olhar. – Mãe, vai dar certo, fica calma!

À amiga Joelane, pelos diversos momentos de alegria, pela paciência na hora das minhas inúmeras lágrimas, pelos conselhos e ensinamentos, pela companhia nas madrugadas no laboratório e principalmente, por não me deixar desistir nas vésperas de defesa. Amiga, muito obrigada por tudo, estou aprendendo muito com contigo. Jamais vou esquecer que no momento mais difícil do mestrado você estava ao meu lado, me dando forças quando eu achava que não tinha mais. Saiba que sempre pode contar com sua amiga chorona. Te adoro!

Ao Prof. Dr. Ricardo Emílio, por sempre acreditar que eu conseguiria, por não me deixar desistir, pelos ensinamentos, pela humildade e pelo exemplo de pessoa que ele é. Muito obrigada, por tudo, meu Querido Orientador e Amigo!

Aos amigos, Halisson, Iguinho e Renanzim, pelos momentos de alegria, tristezas, companheirismo e respeito.

À colega que se tornou amiga, Gislânia, por nossas conversas e conselhos.

A Raquel Argonz, pelos seus conselhos e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Biomateriais em especial ao Sílvio, pelos seus ensinamentos e valiosas correções.

Ao professor Dr. Igor Frota, Coordenador do Programa e do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, por sua acessibilidade e por sempre autorizar o uso do moinho de alta energia.

Ao Laboratório de Raios-X, coordenado pelo professor Dr. Sasaki, e aos técnicos Edipo e Tereza, por suas atenções para com minhas amostras.

Ao Laboratório da Engenharia Civil, coordenado pelo professor Aldo e o técnico Helano, pela grande contribuição para os ensaios físicos.

Aos professores participantes da banca examinadora Dra. Divanira Ferreira Maia e Dr. Enio Pontes de Deus, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

À Secretária de Pós-Graduação, em especial ao Lucivaldo, pelo atendimento sempre solícito e paciente desde o dia da inscrição no mestrado até a defesa.

Aos colegas do mestrado e doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação, por acreditar na minha pesquisa.

À CNPQ, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé
sobre ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

RESUMO

O aumento da produção de resíduos gera a necessidade de tratá-los e/ou armazená-los de forma adequada, minimizando ou eliminando os prejuízos ambientais. Nesta pesquisa, foram estudados os Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs) e borra branca de alumínio. Os PCCs foram obtidos durante a queima do carvão mineral em uma usina termoelétrica e a borra branca foi obtida durante o processo de recuperação de alumínio. Com o objetivo principal de produzir um cimento a partir da moagem de alta energia, os resíduos foram caracterizados quimicamente por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho (INFRA) e fisicamente por Tempo de Pega e Resistência à Compressão. As análises químicas mostraram a presença de uma das fases que constitui o cimento Portland, e outras duas fases semelhantes. No entanto, ao realizar as caracterizações físicas, os resultados mostraram a não formação de cimento. Por outro, foi observado que é possível formar mulita a temperaturas mais baixas que a apresentada na literatura, utilizando moagem de alta energia e sinterização a 1200°C. A formação de mulita a temperaturas mais baixas a partir de resíduos apresenta grande potencial de utilização dos materiais estudados, na indústria cerâmica.

Palavras-chave: Resíduos. Produtos da Combustão do Carvão. Cimento. Mulita.

ABSTRACT

The increased production of waste generates the need to treat them and / or store them appropriately, minimizing or eliminating environmental damage. In this research, we studied the Coal Combustion Products (CCPs) and white aluminum dross. The CCPs were obtained during the burning of coal in a power plant and the white dross was obtained during the recovery process of aluminum. With the main objective of producing cement using high-energy milling, the residues were chemically characterized by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Infrared Spectroscopy (INFRA) and physically by determination of Setting Time and Compressive Strength. Chemical analysis showed the presence of a phase which is observed in Portland cement, and two other similar phases. However, when performing physical characterizations, the results showed no formation of cement. On the other hand, it was observed that it is possible to form mullite at lower temperatures than the one presented in the literature using high energy milling and sintering at 1200°C. The formation of mullite from waste at lower temperatures presents great potential for use of CCPs and white aluminum dross in the ceramic industry.

Keywords: Residues. Coal Combustion Products. Cement. Mullite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Processo de obtenção das borras de alumínio	18
Figura 2.2 –	Representação do impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó	30
Figura 2.3 –	Representação das diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia: (a) impacto sobre o núcleo, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos	30
Figura 2.4 –	Figura 2.4 – (a) Moinho de bola Planetário da marca Fritsch Pulverisette, modelo P-5. (b) Representação do movimento de esferas dentro do moinho	31
Figura 2.5 –	Etapas do processo de sinterização: a) Partículas de pó; b) Estágio inicial; c) Estágio intermediário; d) Estágio final	34
Figura 2.6 –	Aparelho de Vicat	39
Figura 2.7 –	Mesa para ensaio de consistência de pasta	41
Figura 3.1 –	Produtos da combustão do carvão mineral (a) in natura e (b) peneirada	42
Figura 3.2 –	Borra de alumínio (a) in natura e (b) peneirada	43
Figura 3.3 –	Moinho de alta energia	43
Figura 3.4 –	Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento da pesquisa	45
Figura 3.5 –	Equipamento utilizado para análise química de fluorescência de raios-X	46
Figura 3.6 –	Difratômetro de Raios-X	47
Figura 3.7 –	Equipamento de infravermelho	47
Figura 3.8 –	Recipiente de porcelana, utilizado para mistura do material com água destilada	49
Figura 3.9 –	Aparelho de Vicat	49
Figura 3.10 –	Molde do corpo de prova	50
Figura 3.11 –	Misturador mecânico	51

Figura 4.1 –	Difratograma de raios-X da borra de alumínio	55
Figura 4.2 –	Difratograma de raios-X dos PCCs	56
Figura 4.3 –	Difratograma de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio	57
Figura 4.4 –	Espectroscopia de Infravermelho da borra de alumínio	58
Figura 4.5 –	Espectroscopia de Infravermelho dos PCCs	58
Figura 4.6 –	Análise por difração de raios-X da mistura entre borra de alumínio e os PCCs após as moagens de 5, 10, 15 e 24 horas	60
Figura 4.7 –	Análise química por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com 1%, 3% e 5% de carbonato de cálcio e magnésio	61
Figura 4.8 –	Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio com os PCCs após as moagens e sinterização a 1200°C	63
Figura 4.9 –	Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com adições de carbonato de cálcio e magnésio (CaMgCO_3), após a moagem e sinterização a 1200°C	64
Figura 4.10 –	Mistura de borra de alumínio, PCCs e 5% de carbonato de cálcio e magnésio (CaMgCO_3), após a sinterização de 1200°C.....	66
Figura 4.11 –	Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com 5% de carbonato de cálcio e magnésio, após a moagem e sinterização a 1000°C e 1170°C	67
Figura 4.12 –	Mistura da amostra com água para obter a pasta de consistência normal	68
Figura 4.13 –	(a) Corpo de prova do cimento de referência moldado e (b) corpo de prova do material produzido moldado.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 –	Composição química dos principais tipos de escória	20
Tabela 3.1 –	Quantidades de materiais	50
Tabela 4.1 –	Análise por fluorescência de raios-X da borra branca de alumínio	52
Tabela 4.2 –	Análise por fluorescência de raios-X dos PCCs	53
Tabela 4.3 –	Análise por fluorescência de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Reciclagem dos Resíduos Industriais	17
2.2	Borras de Alumínio	18
2.3	Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs)	21
2.4	Calcários	23
2.5	Cimento Portland	24
2.6	Moagem de Alta Energia	29
2.7	Sinterização	34
2.8	Técnicas de Caracterização dos Materiais Cerâmicos	35
2.8.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	35
2.8.2	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	36
2.8.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	37
2.9	Ensaio Físico do Cimento	38
2.9.1	<i>Tempo de Pega</i>	38
2.9.2	<i>Resistência à Compressão</i>	40
3	MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1	Matéria-Prima	42
3.2	Procedimento Experimental	42
3.3	Caracterização dos Materiais	46
3.3.1	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	46
3.3.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	46
3.3.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
3.4	Caracterização Física do Cimento	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Caracterização Química das Matérias-Primas	52
4.1.1	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	52
4.1.1.1	<i>Borra Branca de Alumínio</i>	52
4.1.1.2	<i>Produtos da Combustão do Carvão Mineral</i>	53

4.1.1.3	<i>Carbonato de Cálcio e Magnésio</i>	54
4.1.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	54
4.1.2.1	<i>Borra de Branca Alumínio</i>	54
4.1.2.2	<i>Produtos da Combustão do Carvão Mineral</i>	56
4.1.2.3	<i>Carbonato de Cálcio e Magnésio</i>	57
4.1.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	58
4.2	Caracterização Química das Amostras após as Moagens em Moinho de Alta Energia	59
4.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	59
4.3	Caracterização por Difração de Raios X das Amostras após as Moagens e Sinterizações	62
4.4	Caracterização Física da Amostra Após a Moagem e Sinterização	68
4.4.1	<i>Tempo de Pega</i>	68
4.4.2	<i>Resistência à Compressão</i>	68
5	CONCLUSÃO	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland e o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC) em todo Brasil, a cada ano, são gerados cerca de 200 milhões de toneladas de resíduos, dos quais cerca de três milhões são altamente poluentes, incluindo restos de tintas, plásticos, solventes e pneus usados (ABCP, 2012).

O aumento da produção de resíduos gera a necessidade de tratá-los e/ou armazená-los de forma adequada, minimizando ou eliminando os prejuízos ambientais. Desta forma, além de evitar a degradação das áreas onde estes resíduos normalmente são depositados, a valorização dos subprodutos tem por efeito a redução do consumo de matérias primas virgens (LUZ, *et al.*, 2005).

A indústria de cimento aparece como uma das soluções para esse questionamento, empregando o coprocessamento, que utiliza resíduos de outras indústrias, tais como a borra de alumínio, borra de petróleo, solventes, plásticos, borrachas, pneus e até mesmo solos contaminados para fabricar cimento (ABCP, 2012).

Nesta pesquisa, foram usadas borra branca de alumínio, os produtos da combustão do carvão mineral e o carbonato de cálcio e magnésio para produção de cimento.

A borra branca de alumínio é o principal subproduto de todos os processos que envolvem o alumínio fundido. Ela é formada na superfície do metal fundido em uma reação com a atmosfera do forno. Menos de 5% do metal fundido se transforma em borra. Ela pode conter até 75% de alumínio livre em forma de gotículas muito pequenas aprisionadas nos óxidos de alumínio (TONTON, 2003).

Alguns trabalhos realizados utilizando a borra de alumínio mostram que os resultados são bastante promissores no desenvolvimento de produtos para a indústria cerâmica:

- Na pesquisa de Nechoetko (2006), foram obtidas cerâmicas refratárias a partir de um resíduo rico em alumina, proveniente da reciclagem de alumínio em forno de plasma térmico existente na Escola Politécnica da USP;

- No trabalho de Yoshimura (2008), as principais fases da borra de alumínio foram $MgAl_2O_4$ e AlN , esse material foi testado para substituir alumina calcinada em argilas refratárias e em refratários fundidos.

O processo de queima do carvão mineral em usinas termoelétricas gera os chamados Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs) que são resíduos classificados como escórias, cinzas de fundo (pesadas) e cinzas volantes (leves) (ROHDE *et al.*, 2006). O aumento no uso de matéria prima energética intensifica o problema de gestão desses resíduos gerados em várias partes do mundo (BASU *et al.*, 2009).

Segundo Butalia e Wolfe (2000), podem existir algumas desvantagens e limitações técnicas, ambientais e econômicas para a utilização dos produtos da combustão do carvão mineral, como por exemplo:

- Os custos para os transportes dos produtos, alguns com alto teor de umidade, desde o local da produção;
- A viabilidade dos produtos, vinculada ao tipo de carvão, tipo de caldeira, fase da combustão e reagente do processo;
- A responsabilidade potencial da empresa geradora dos PCCs que continua nos produtos que utilizam a matéria prima reciclada e a durabilidade desses produtos gerados.

No entanto, Butalia e Wolfe (2000) ao mesmo tempo identificam os benefícios econômicos, ambientais e tecnológicos para os produtores, comerciantes e usuários finais de PCCs que são:

- Aplicação em novas tecnologias e produtos, sobretudo quando os custos decorrentes são menores que os de armazenamento e monitoramento;
- A lixiviação dos PCCs geralmente não gera produtos perigosos ou tóxicos.

Muitas aplicações dos PCCs resultam em produtos melhores e mais baratos do que os similares sem PCCs, como, por exemplo, o uso de cinzas leves

em concreto, que apresenta maior resistência, menor permeabilidade e maior resistência às reações com álcalis e sulfatos.

Além disso, contribui para: a diminuição de espaços para o aterro dos produtos; a conservação dos recursos naturais, pela substituição dos produtos por cascalho, areia e argila, principalmente nas regiões que fazem uso de pedreiras para a obtenção de matérias-primas usadas na construção civil e a diminuição da degradação ambiental.

Com os resultados obtidos, os pesquisadores têm se tornado cada vez mais favoráveis ao uso dos PCCs e, ao mesmo tempo, têm contribuído com informações que diminuem as dúvidas quanto às restrições e aumentam o rol dos benefícios. Vários estudos indicam o potencial para o uso das cinzas em:

- Aditivos em cimento e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos (CALARGE *et al.*, 2000; CHIES *et al.*, 2003);
- Ladrilhos e refratários (SILVA *et al.*, 1999);
- Produtos cerâmicos especiais (OZDEMIR *et al.*, 2001).

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Estudar a viabilidade da produção de cimento a partir dos produtos da combustão do carvão mineral e da borra branca de alumínio através de diferentes tempos de moagens, utilizando moinho de alta energia.

Objetivos Específicos

- a) Caracterizar a borra branca de alumínio e os produtos da combustão do carvão mineral antes e após a moagem de alta energia.
- b) Sinterizar as misturas dos resíduos após a moagem de alta energia
- c) Estudar a ativação química no processo de síntese do cimento por meio de sinterização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reciclagem dos Resíduos Industriais

Reciclagem é um procedimento de modificação de materiais previamente separados para utilização futura que envolve a economia de energia, na qual o resíduo que seria descartado será novamente utilizado como matéria prima. Suas maiores vantagens são a diminuição da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis e a redução da quantidade de resíduos que necessita de tratamento final como aterramento ou incineração (REIJNDERS, 2000).

As motivações para o uso da reciclagem em geral são:

- Esgotamento das matérias-primas não renováveis;
- Redução do consumo de energia;
- Menores emissões de poluentes;
- Redução de custos;
- Melhoria da saúde e segurança da população.

A Associação Brasileira de Empresas de Tratamento estima que, dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas (22%) recebem tratamento adequado. Os 78% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento. Dos resíduos industriais tratados adequadamente, 72% vão para aterros, 4% são incinerados e os 24% restantes são coprocessados, ou seja, transformam-se, por meio de queima, em parte de matéria-prima para a fabricação de cimento (ABETRE, 2012).

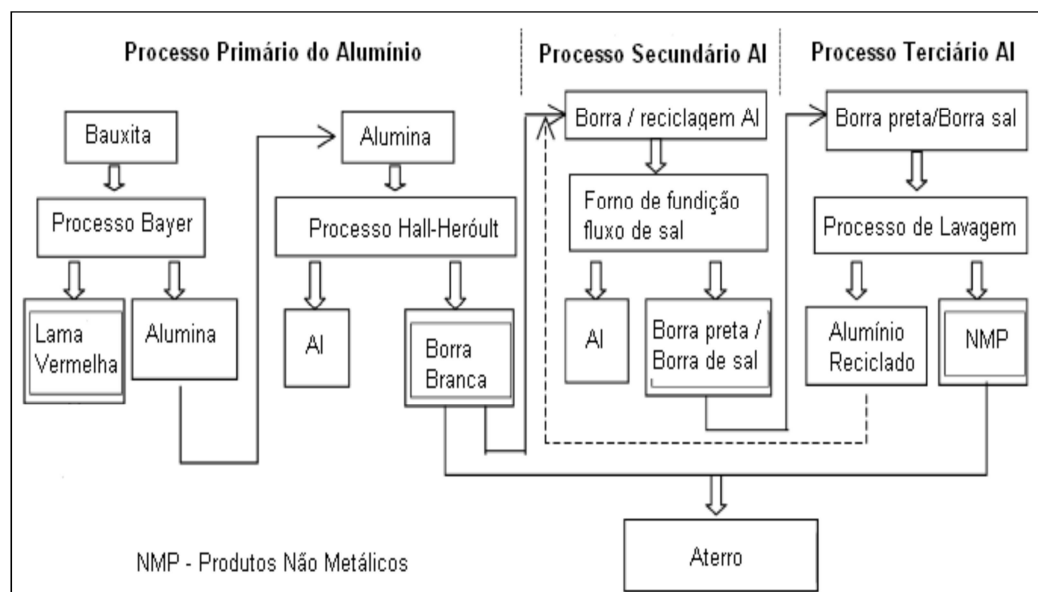
Os resíduos industriais são colocados em locais distantes da área industrial, visto que não existe preocupação com seu destino final. Se os resíduos fossem recuperados através de uma série de operações, isso permitiria que materiais já processados fossem aproveitados como matéria prima (PELIZER, PONTIERI e MORAES, 2007).

2.2 Borrás de Alumínio

De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), os países que mais produzem alumínio, atualmente, são os Estados Unidos e o Canadá. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, o alumínio pode ser encontrado no sudeste do Brasil, na região de Poços de Caldas e Cataguases em Minas Gerais.

A bauxita é o principal minério para produção de alumínio. Ela é formada basicamente por óxidos de alumínio hidratado contendo óxido de ferro, entre outras impurezas. A Figura 2.1 mostra o processo de obtenção das borras de alumínio.

Figura 2.1 – Processo de obtenção das borras de alumínio.



Fonte: Shinzato (2004).

O processo Bayer é um dos principais e mais econômico para a produção de alumina, ele acontece da seguinte forma: a bauxita é moída e digerida a 170°C em autoclave sobre pressão de 5-7 atm em solução de soda cáustica. A suspensão e o rejeito, denominado lama vermelha, após a digestão e resfriamento, são separados por sedimentação e filtração. Segue então a precipitação do hidróxido de alumínio pela mudança de pH através da passagem de CO₂ pela solução. Em

seguida, o hidróxido de alumínio formado é aquecido a 1200°C para a formação de α -alumina (DORRE, 1984).

O processo de fundição de alumínio gera uma escória, denominada borra, que contém grande quantidade de óxidos de alto ponto de fusão que a convertem num forte potencial de matéria prima para a fabricação de produtos refratários e cimentos industriais.

Outro processo de produção de alumínio é o eletrolítico, onde o óxido de alumínio (p.f. 2000°C) é dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6) e transformado em metal por eletrólise. Este processo primário foi patenteado há mais de cem anos e ainda é, praticamente, o único método utilizado em escala industrial (COLOMBRINI & SPADACCIA, 1989). O resíduo (borra) desse processo ainda é rico em alumínio metálico, mas é considerado escória para a indústria primária. A indústria secundária da reciclagem trata esse resíduo junto com sucatas de alumínio, como latas de cerveja, refrigerante e outras bebidas.

Da atividade de indústria secundária, aparece outro tipo de resíduo menos rico em alumínio, que vai ser tratado na indústria terciária. Esse resíduo é chamado de borra preta. Ele é moído e lavado para separar a parte metálica que ainda existe. A desvantagem desse procedimento é a poluição, que em geral, é direcionada para as lagoas usadas pela indústria terciária em dois momentos: na hora da lavagem e depois como depósito da água usada, o efluente. Quando o resíduo entra em contato com a água gera calor e, além da solução ficar bastante quente, libera dois gases tóxicos, o metano e o hidróxido de amônio. O hidróxido de amônio provoca a morte de peixes e de plantas aquáticas. Além disso, os gases existentes desequilibram o ambiente aquático sejam lagoas próximas ao local de estocagem da escória, rios e lençóis d'água subterrâneos (MOTA, 2010).

Esse alumínio que foi recuperado volta para o processo de produção e o resíduo sólido fica guardado, muitas vezes, no próprio terreno da empresa, a céu aberto e no solo nu, sem ao menos uma lona para impermeabilização. Os elementos químicos desse material se infiltram no subsolo, contaminando as águas subterrâneas. A degradação é ainda maior quando chove, porque a água solubiliza as substâncias químicas presentes no resíduo (MOTA, 2010).

A borra ou escória na indústria do alumínio é classificada em três tipos: borra branca, borra preta e borra salina conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição química dos principais tipos de escória.

Tipo de borra	% de Alumínio	% de óxidos	% de sais
Borra Branca	25 – 80	20-85	0-1
Borra Preta	7-50	30-50	30-50
Borra Salina	3-10	20-60	20-80

Fonte: Elaborada pela autora.

A borra branca é uma mistura de óxido de alumínio e alumínio metálico com conteúdo metálico variando de 25 a 80%, e é gerada durante a fusão do alumínio primário, no transporte de alumínio das cubas eletrolíticas para cadinhos/fornos, e na fundição de alumínio primário, de resíduos extremamente puros, e apresenta um teor de até 70% de alumínio. Nesse caso, o fundente é quase inexistente e a cor da borra escumada é cinza ou branca metálica (TENÓRIO, 2001; SHINZATO, 2004).

A borra preta é gerada da fundição secundária, utilizando fornos de revérbero, que utilizam pequenas quantidades de sais como camada protetora à oxidação e também com o objetivo de eliminar inclusões no metal líquido. Os fundentes são compostos de misturas de cloretos de sódio e potássio, podendo ainda conter pequenas quantidades de fluoretos. Em elevadas temperaturas, ocorre à volatilização de impurezas onde o fundente torna-se escuro. Portanto, a borra preta é uma mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico (7 a 50%), óxidos (30 a 50%) e mistura salina variando de 30 a 50% (SHINZATO, 2004).

A borra salina constituída da mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico e grande quantidade de sais, é gerada em fornos rotativo/estacionários que utilizam sais como camada protetora/fundente, com conteúdo metálico variando de 3 a 10% (TENÓRIO, 2001; SHINZATO, 2004).

2.3 Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs)

O processo de combustão do carvão mineral em usinas termoeletricas gera subprodutos classificados como Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs). Nesses produtos estão as cinzas volantes ou leves, as cinzas pesadas ou de fundo, a escória da caldeira e o gesso do sistema de *Flue Gas Desulfurization* (FGD) – Sistema de Dessulfurização de Gases (BROWN, 2011).

As cinzas volantes, ou leves, são resíduos da combustão do carvão que entra no fluxo do gás da chaminé podendo ser coletado nos precipitadores eletrostáticos ou em filtros mecânicos, ou ainda, serem exaladas para a atmosfera, podendo ter um rendimento teórico entre 95 a 99% das cinzas produzidas. Essas cinzas são leves e possuem partículas menores que 0,15mm (MARTINS, 2001).

A cinza leve é um material heterogêneo, constituído tanto de fases amorfas como cristalinas. É considerado um alumino-silicato com alumínio, silício, ferro, cálcio, potássio e sódio e enriquecida com elementos traços (CARLSON e ADRIANO, 1993). As cinzas leves com teor de carbono orgânico total menor que 7% apresentam propriedades pozolânicas que vem das pozolanas artificiais que segundo a norma (ABNT, NBR 12653. Materiais pozolânicos, 1992) são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica, podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais.

Segundo Rissato e Souza (1985) as cinzas leves são utilizadas como:

- Aditivo em argamassas e cimentos;
- Obtenção de agregados leves para concreto;
- Estabilização de solos visando à construção de estradas;
- Fabricação de concreto celular;
- Produção de materiais construídos à base de cinza-cal (tipo tijolos e blocos);
- Utilização na agricultura.

As cinzas de fundo são pesadas e possuem de granulometria média que caem no fundo da fornalha de queima de carvão pulverizado ou de leito fluidizado, podendo ser retiradas secas ou hidraulicamente, por fluxos de água. Geralmente contêm teores de carbono/material orgânico não queimado de 1 a 5%. Representam

de 15 a 20% das cinzas produzidas (NAIK, VANIKER e SIDDIQUE, 2002). As cinzas pesadas atualmente no Brasil não têm aplicação industrial ou comercial, e são depositadas em aterros ou simplesmente abandonadas (BROWN, 2011).

As escórias são originadas durante a combustão de carvão granulado em grelhas móveis. São geralmente retiradas pelo fundo da fornalha, após serem apagadas em água. Apresentam granulometria grosseira e blocos sinterizados, contendo teores significativos de 5 a 20% de carbono/material orgânico incombusto.

A combustão do carvão com calcário produz o resíduo da dessulfurização do gás da chaminé – FGD. São produzidos passando-se os gases por meio aquoso alcalino, resultando numa combinação de cinza volante, sais de Ca-S (sulfito e/ou sulfato de cálcio), sendo que o tamanho das partículas varia normalmente entre 5 a 50 μm (ELRASHIDI *et al.*, 1999). A cinza do FGD é rica em CaSO_3 , a qual, logo que é aplicada ao solo ácido decompõe-se em SO_2 e, no decorrer do tempo, vai se oxidando e se transformando em CaSO_4 (RIETCHEY, *et al.*, 1995).

As técnicas mais empregadas para a captura dos produtos da combustão do carvão mineral são:

- Precipitadores eletrostáticos;
- Filtros de manga;
- Lavadores úmidos;
- Coletadores mecânicos.

De acordo com Belz e Caramuscio (2012), as cinzas são o produto de transformação de impurezas minerais, tais como, quartzo, feldspato, pirita, argila, calcita, carbonatos e sulfatos que estão presentes no pó de carvão, ou seja, são compostas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores de ferro e menores quantidades de magnésio, cálcio, titânio, fosforo, enxofre, sódio e potássio. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita e illita), dos óxidos (quartzo e alumina) e dos silicatos (cloritas e mulita). O ferro é derivado principalmente dos sulfatos como pirita e outros. O cálcio e o magnésio dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos (WARPECHOWSKI *et al.*, 1999).

O pH das cinzas pode variar, dependendo do conteúdo de enxofre de carvão, ou melhor, carvão com alto teor de enxofre produz cinza ácida e o carvão com baixo teor, cinza alcalina. Já a cinza oriunda de processo de dessulfurização com calcário é geralmente alcalina, com pH podendo alcançar valores superiores a

12. As cinzas que recém saíram dos queimadores possuem uma alta concentração de sais solúveis, no entanto, este nível de sais vai diminuindo à medida que a cinza vai sofrendo a ação do tempo (MARTINS, 2001).

2.4 Calcários

Calcários são rochas sedimentares, constituídas essencialmente, de carbonato de cálcio (DA COSTA, 1998; BLYTH, 1967). Dependendo da sua origem geológica podem conter várias impurezas, como magnésio, silício, alumínio ou ferro.

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland, materiais carbonáticos são rochas moídas tendo em sua constituição principal o carbonato de cálcio. Sua adição no cimento confere ao concreto e a argamassa, maior facilidade durante o manuseio, isto porque, os grãos destes materiais possuem dimensões adequadas para se alojar entre os grãos dos demais componentes do cimento (ABCP, 2002).

As determinações das quantidades das matérias-primas que vão constituir os diversos tipos de cimento Portland são determinadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que no país é o órgão responsável para estabelecer padrões de referência para as adições de materiais no cimento, na argamassa e em outros materiais da construção civil.

O elemento cálcio, que abrange 40% de todo o calcário, é o quinto mais abundante na crosta terrestre, após o oxigênio, silício, alumínio e o ferro.

De acordo com o teor de Magnésio o calcário se classifica em:

- Calcário Calcítico (CaCO_3): o teor de MgO varia de 0 a 4%. Devido à maior quantidade de cálcio a pedra quebra com maior facilidade e em superfícies mais uniformes e planas. Este calcário, também por ter menor quantidade de carbonato de magnésio exige maior temperatura para descarbonatar.
- Calcário Dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$): o teor de MgO é acima de 18% e por isso possui uma temperatura de descarbonatação ainda menor do que o calcário magnesiano.

- Calcário Magnesiano (CaMgCO_3): O teor de MgO varia de 4 a 18%. A presença maior de carbonato de magnésio faz com que este calcário tenha características bem diferentes do calcítico. É uma pedra mais dura, quebrando sempre de forma irregular, formando conchas de onde vem o nome de pedra cascuda. O calcário magnesiano necessita de menos calor e uma temperatura menor para descarbonatar do que o calcítico. É ideal para fabricação de cal.

2.5 Cimento Portland

O cimento surgiu há cerca de 4.500 anos. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin percebeu que da combustão de pedras calcárias e argila se obtinha uma mistura que, após secar, apresentava uma dureza equivalente as das pedras empregadas nas construções e essa combinação não se dissolvia em água. Logo, no mesmo ano, o construtor patenteou com o nome de cimento Portland. Recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2012).

O cimento Portland é constituído basicamente de:

- Cal (CaO);
- Sílica (SiO_2);
- Alumina (Al_2O_3);
- Óxido de ferro (Fe_2O_3);
- Certa proporção de óxido de magnésio (MgO);
- Uma pequena porcentagem de anidrido sulfúrico (SO_3), que é adicionado após a calcinação para retardar o tempo de pega do produto (PETRUCCI, 2005).

Existem ainda, como constituintes menores, as impurezas: óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e outras substâncias. Os óxidos de potássio e sódio constituem os denominados álcalis do cimento.

Cal, sílica, alumina e óxido de ferro são os componentes essenciais do cimento Portland eles constituem, na maioria das vezes, 95 a 96% do total na análise de óxidos (GOBBO, 2009). A magnésia está usualmente presente na

proporção de 2 a 3%, limitada, pelas especificações, a um máximo permissível de 5%. No Brasil, esse limite é um pouco superior (6,4%). Os óxidos menores compõem em proporção inferior a 1%, excepcionalmente 2%.

O cimento Portland é um material obtido pela pulverização de clínquer constituído essencialmente de silicatos hidráulicos de cálcio, com certa proporção de sulfato de cálcio natural, contendo, adições de certas substâncias que modificam suas propriedades ou facilitam seu emprego. O clínquer é um produto de natureza granulosa, resultante da calcinação de uma mistura entre sulfato de cálcio, calcário e/ou escória siderúrgica, conduzida até a temperatura de sua fusão elementar (BAUER, 1992).

Durante o processo de clínquerização ocorrem combinações químicas, principalmente no estado sólido, que acarretam à formação dos seguintes constituintes do cimento Portland:

- Silicato tricálcico: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$;
- Silicato bicálcico: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$;
- Aluminato tricálcico: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$;
- Ferro aluminato tetracálcico: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AFe}$.

O conhecimento das proporções dos compostos que constituem o cimento consiste na correlação existente entre esses compostos e suas propriedades finais (SILVA, 2005).

O silicato tricálcico (C_3S) é o maior responsável pela resistência em todas as idades especialmente até o fim do primeiro mês de cura (BERNARDO, 2009).

O Silicato bicálcico (C_2S) adquire maior importância no processo de endurecimento em idades mais avançadas, sendo largamente responsável pelo ganho de resistência (LODI, 2006).

O aluminato tricálcico (C_3A) também contribui para a resistência, especialmente o primeiro dia. Possui reação rapidíssima (controlada pelo gesso), e calor de hidratação muito alto (TENORIO, *et al.*, 2003).

O ferro aluminato tetracálcico (C_4AFe) em nada contribui para a resistência. Possui reação muito rápida, calor de hidratação alto e resistência desprezível (GIAMMUSSO, 1992).

As propriedades físicas do cimento Portland são analisadas em três aspectos: propriedades do produto em sua condição natural, em pó, da mistura de cimento e água e proporções convenientes de pasta e, finalmente, da mistura da pasta com agregado padronizado como as argamassas.

Entre as propriedades físicas do cimento estão:

- Densidade: usualmente considerada como 3,15, ainda que, possa variar para valores ligeiramente inferiores (BAUER, 1992). O proveito do conhecimento dessa densidade esta nos cálculos de consumo do produto nas misturas geralmente feitas com base nos volumes específicos dos constituintes.
- Finura: relacionada com o tamanho dos grãos do material. É frequentemente definida de duas maneiras: pelo tamanho máximo do grão, quando as especificações estabelecem uma proporção em peso do material retido na operação de peneiramento em malha de abertura definida, e, alternativamente, pelo valor da superfície específica (soma das superfícies dos grãos contidos em um grama de cimento). As especificações brasileiras NBR 5732 - EB-1 (Norma Brasileira de Cimento Comum, 1991) e NBR 5733 - EB-2 (Norma Brasileira de Cimento Portland de Alta Resistencia Inicial, 1991) prescrevem uma granulometria de 200 mesh que equivale a 75 micrometros.
- Tempo de pega: está entre a evolução das propriedades mecânicas da pasta no início do processo de endurecimento, propriedades basicamente físicas, até um processo químico de hidratação (JOHN, 1995). É um fenômeno definido como o momento em que a pasta adquire certa consistência. Essa conceituação serve tanto para a argamassa quanto para os concretos nos quais a pasta de cimento está presente. A caracterização da pega dos cimentos é feita pela determinação de dois tempos distintos: o tempo de início e o tempo de fim de pega (PETRUCCI, 2005). Os ensaios são feitos com uma pasta de consistência normal, e, geralmente, com o aparelho de Vicat. Nesse aparelho mede-se, a resistência à penetração de uma agulha na pasta de cimento.
- Resistência: determinada pela ruptura à compressão de corpos de prova realizados com argamassa (LODI, 2006). A forma do corpo de prova, suas dimensões, o traço da argamassa, sua consistência e o tipo

de areia empregado são definidos nas especificações correspondentes, e constituem características que variam de um país para outro.

- Exsudação: um fenômeno de segregação que ocorre nas pastas de cimento (BAUER, 1992). Os grãos de cimento, sendo mais pesados que a água que os envolve, são forçados por gravidade, a uma sedimentação, quando possível. Resulta dessa tendência de movimentação dos grãos para baixo um afloramento do excesso de água, expulso das porções inferiores. Esse fenômeno ocorre, antes do início da pega. A água que se acumula superficialmente é chamada exsudação. É uma forma de segregação que prejudica a uniformidade, a resistência e a durabilidade dos concretos.

As propriedades químicas do cimento Portland estão diretamente ligadas ao processo de endurecimento por hidratação (GOBBO, 2009). Entre elas estão:

- A estabilidade: uma característica ligada à ocorrência de expansões volumétricas indesejáveis, posteriores ao endurecimento do concreto e resulta da hidratação de cal e magnésia livre nele presentes (PEREIRA, 2001). O cimento ao conter proporções de óxido de cálcio livre (CaO), e se hidratar posteriormente ao endurecimento, aumentando seu volume, cria tensões internas que conduzem a microfissuração, podendo terminar na desagregação mais ou menos completa do material. Isso pode ocorrer quando prevalecem temperaturas superiores a 1900°C no processo de fabricação do clínquer.
- O calor de hidratação: é a quantidade de calor, em calorias por grama de cimento anidro, desenvolvida depois da completa hidratação, a uma dada temperatura (PETRUCCI, 2005). A energia térmica produzida é de grande interesse, principalmente pela elevação de temperatura, a qual conduz ao aparecimento de trincas de contração ao fim do resfriamento da massa. O desenvolvimento de calor varia com a composição do cimento, especialmente com as proporções de silicato e aluminato tricálcicos.
- Os fenômenos de agressividade: podem surgir do contato com a água e com a terra (BAUER, 1992). A água e a terra podem conter substâncias químicas suscetíveis a reações com certos constituintes do cimento

presentes nos concretos. Os silicatos de cálcio mais ou menos hidratados e principalmente a cal hidratada, presentes no cimento hidratado, são os elementos submetidos a ataque químico.

- A reação álcali-agregado: é observada na formação de produtos gelatinosos acompanhada de dilatação de volume e pela combinação dos álcalis do cimento com a sílica ativa dividida, presente nos agregados (TIECHER, 2006).

No Brasil são produzidos vários tipos de cimento, oficialmente normalizados, entre eles estão:

- Cimento Portland comum;
- Cimento Portland comum com adição;
- Cimento Portland composto com escória e pozolana;
- Cimento Portland de alto forno;
- Cimento Portland pozolânico;
- Cimento Portland de alta resistência inicial;
- Cimento Portland resistente aos sulfatos;
- Cimento Portland de baixo calor de hidratação;
- Cimento Portland branco estrutural.

De acordo com a composição mineralógica dos cimentos, estes podem apresentar propriedades específicas, favorecendo a adequação do cimento ao local de aplicação (BERNARDO, 2009).

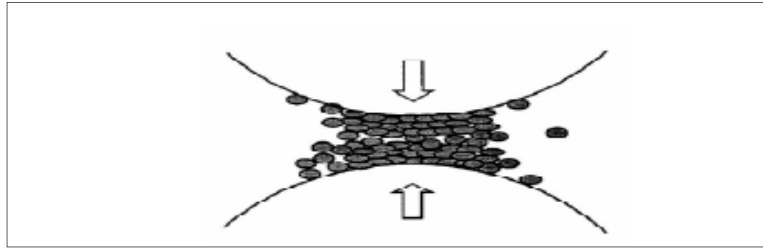
2.6 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de materiais homogêneos partindo da mistura de pós elementares (ZHANG, WANG e ZHU, 2003). Desenvolvida a partir da década de 1960, é utilizada para obter materiais nanoestruturados, reações no estado sólido, materiais amorfos, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas.

O processo de moagem de alta energia começa com a mistura, em proporções adequadas dos pós de partida. Em seguida, essa mistura é colocada no recipiente de moagem e então são adicionadas as esferas, numa relação de proporção em massa de esferas e da amostra. Depois o recipiente de moagem é fechado, acoplado no moinho e inicia o processo de moagem, no qual alguns parâmetros são previamente definidos, tais como, tempo, velocidade, energia e temperatura.

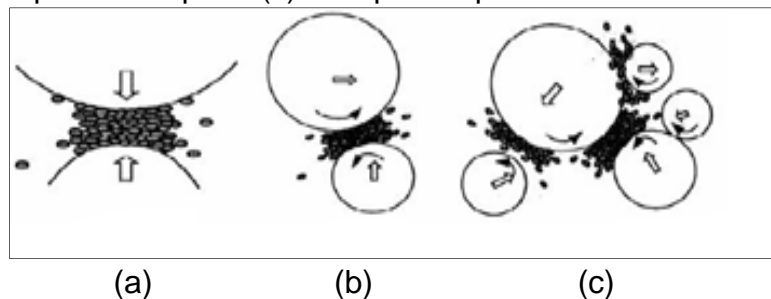
No processo de moagem de alta energia os movimentos das esferas causam colisões entre elas e os pós (Figuras 2.2 e 2.3), compactando o material. À medida que o tempo de moagem aumenta, tende a haver um aumento desses compactados, ou seja, a soldagem das partículas dos pós. Juntamente a soldagem, devido a repetição dos impactos, ocorre a deformação plástica nos compactos, com o passar do tempo esses se tornam encruados, dessa forma, são levados ao fenômeno de fratura frágil e ou falha por fadiga. Os fragmentos gerados por estes mecanismos continuam a terem seus tamanhos reduzidos, chegando a um tamanho intermediário, entre as partículas refinadas e os compactos. Neste estágio a tendência à fratura é maior que a soldagem. Com o aumento do tempo de moagem, é atingido o equilíbrio forma e estado, quando é alcançado um balanço na taxa de soldagem e de fragmentação (ZHANG, 2004), ou até que seja atingido um tamanho tão pequeno, que não permita mais a nucleação e propagação da trinca. Neste momento, pode se dizer que o equilíbrio entre soldagem e fratura foi alcançado e que, dependendo do tempo de moagem, as partículas podem estar na escala nanométrica (ZHANG, WANG e ZHU, 2003).

Figura 2.2 - Representação do impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó.



Fonte: Zhang (2004).

Figura 2.3 – Representação das diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia: (a) impacto sobre o núcleo, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos.



Fonte: Zhang (2004).

A moagem de alta energia é um processo dinâmico, tornando-se um grande desafio estabelecer modelos matemáticos que descrevam exatamente os vários mecanismos neste processo (ZHANG, 2004).

Os tipos de materiais que podem ser moídos por esta técnica são os mais variados possíveis, como por exemplo, metais puros, materiais refratários, carbetos, nitretos e óxidos.

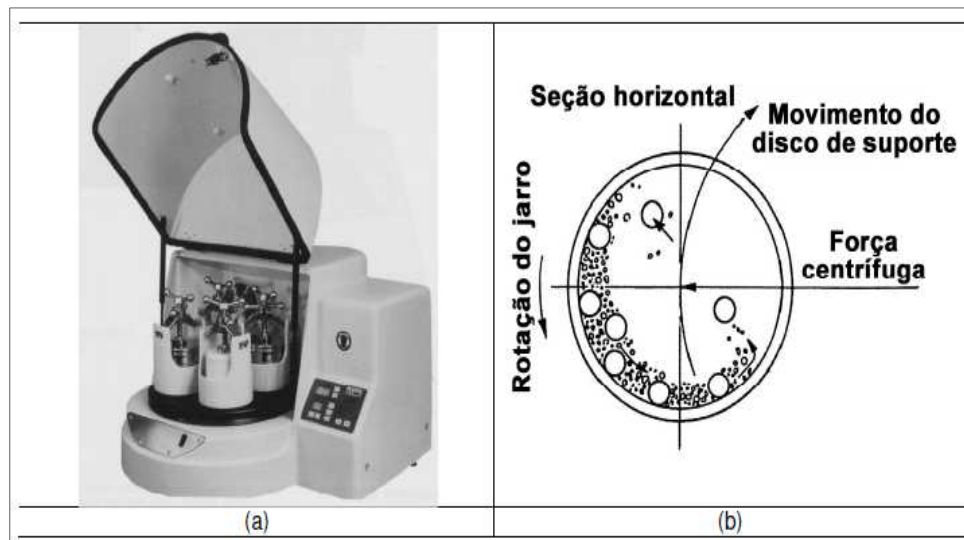
A moagem de alta energia é um processo que envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e a microestrutura desejada para o produto final (SURYANARAYANA, 2001). Alguns dos parâmetros mais importantes que têm efeito direto na construção do produto final são: tipo de moinho, recipiente, velocidade, tempo, tipo, tamanho e distribuição das esferas, relação entre a massa de bolas para massa do pó, porcentagem de volume ocupado do recipiente, atmosfera de moagem, agentes de controle de processo e temperatura.

Existem diferentes tipos de equipamento para moagem de energia. Eles diferem em sua capacidade, eficiência, sistemas de resfriamento e aquecimento.

Dentre eles podem ser citados, o moinho do tipo Spex, Planetário, Attritor, entre outros (YONEKUBO, 2010).

O moinho planetário (Figura 2.4) é um dos modelos mais utilizado para moagem de alta energia, tendo capacidade de moer pequenas quantidades de pó a cada moagem.

Figura 2.4 – (a) Moinho de bola Planetário da marca Fritsch Pulverisette, modelo P-5. (b) Representação do movimento de esferas dentro do moinho.



Fonte: Suryanarayana (2001).

Os moinhos planetários receberam esse nome devido ao movimento do recipiente, muitas vezes chamado de jarras, que realizam o movimento de rotação em torno do seu próprio eixo e o movimento de translação em torno do eixo do moinho.

A jarra é colocada sobre um suporte giratório, o movimento do suporte faz a jarra girar em torno do seu próprio eixo, então é gerada uma força centrípeta, a qual atua nas esferas fazendo que as mesmas colidam. Como a jarra e o suporte giratório têm movimentos contrários, a força centrípeta atua da mesma maneira e em direções opostas. Este movimento faz com que as esferas permaneçam na parte inferior da jarra, onde elas se movimentam livremente, provocando colisões tanto entre as esferas como também contra a parede interna da jarra, estes impactos promovem a moagem do material, como mostrado na Figura 2.4 (b) (SURYANARAYANA, 2001).

O material da jarra é um aspecto que deve ser dado importância, pois a parede do recipiente é submetida a um atrito constante e pode se desprender, incorporando na amostra. Isso pode contaminar o material ou alterar a composição química do pó.

Outro parâmetro importante é a velocidade escolhida, visto que, quanto maior a velocidade do moinho maior será a energia aplicada na moagem do pó, no entanto existe uma velocidade crítica para a realização da moagem, tendo o cuidado de não escolher uma velocidade muito alta que as esferas não mais exerçam impacto entre elas e o material, e sim fiquem grudadas na parede da jarra. Outro cuidado é com o aumento da temperatura provocada pelo aumento da velocidade, isso é um benefício quando se deseja promover difusão, homogeneização e ou formar ligas. Em outros casos esse aumento de temperatura é indesejável, pois pode acelerar as transformações no processo e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturada ou formação de fases metaestáveis durante a moagem.

A temperatura de moagem é um parâmetro importante na constituição do produto final, uma vez que, a difusão está diretamente ligada ao processo de formação de ligas. Durante a formação de fases nanocristalinas as deformações no material são menores e os tamanhos de partículas são maiores feitas a altas temperaturas. Nestas mesmas condições também se relatam a redução da faixa onde ocorrem soluções sólidas. Este efeito é explicado com base no aumento da difusividade e efeitos de equilíbrio na moagem a alta temperatura. A temperatura máxima atingida é diferente nos diversos tipos de moinho e seus valores são amplamente variados (SURYANARAYANA, 2001).

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes de ser controlado. Normalmente o tempo de moagem é definido de modo a alcançar um estado estável entre fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó. O tempo depende do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da relação em massa de esferas para massa de pó e da temperatura de moagem. É importante ressaltar que para longos tempos de moagem, o teor de contaminação pode aumentar e existir a formação de fases indesejáveis, então é recomendável que o material seja moído em tempos curtos e suficiente para chegar o estado final desejado (KUBASKI, 2010).

A razão entre as massas das bolas para massa do material (conhecida pela sigla BPR – *Ball-to-powder weight ratio*) são valores usados desde 1:1 até 220:1. Com o aumento da BPR o número de bolas aumenta a quantidade de colisões entre as bolas e conseqüentemente a energia de colisão disponível é maior, tornando o processo mais rápido. Com mais energia disponível, mais calor é gerado e mais forte são as interações entre o meio de moagem e amostra. Esses fatores podem modificar a constituição do produto final (SURYANARAYANA, 2001).

No interior do recipiente de moagem, deve haver espaço suficiente para o movimento das esferas. Tendo em vista que as interações entre as partículas do pó ocorrem quando as esferas exercem impacto sobre as partículas. Assim as esferas e as partículas de pó devem movimentar-se livremente no interior do recipiente. Recomenda-se que aproximadamente 50% do espaço do recipiente de moagem sejam mantidos vazios. O maior efeito da atmosfera de moagem diz respeito à contaminação do produto final. Logo, é desejável que os pós sejam moídos em recipientes nos quais tenha sido realizado um vácuo prévio ou preenchidos com gases inertes (FOGAGNOLO, 2000).

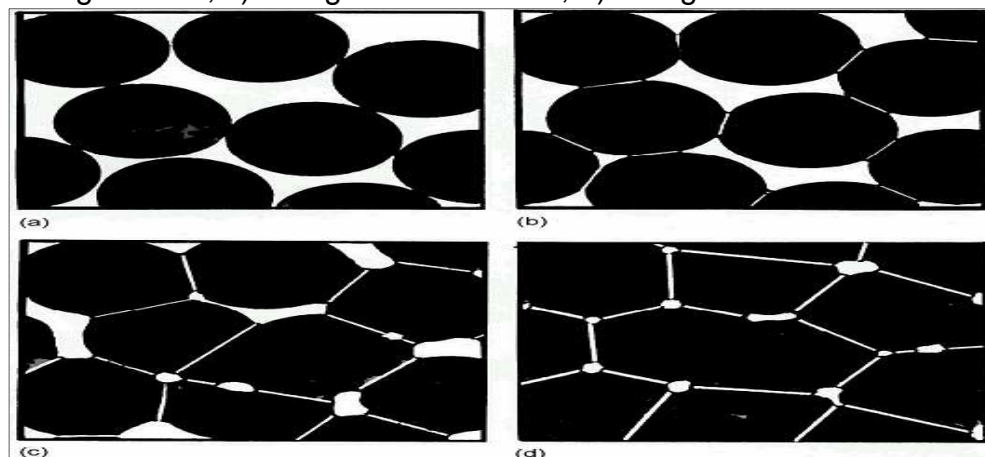
Os agentes para o controle do processo são, em geral, materiais orgânicos e podem estar na forma de sólidos, líquidos ou gases, que são usados com intenção específicas tais como, lubrificantes, que reduzem a soldagem a frio entre as partículas dos pós, além de inibir a aglomeração que mantém o interior do recipiente de moagem resfriado e influem na formação da fase final do composto, modificando os níveis de solução sólida. A quantidade e o tipo dos agentes para controle de processo dependem basicamente das características das partículas do pó, da estabilidade química e térmica do agente para controle e da quantidade de material e meio de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

2.7 Sinterização

A sinterização é um processo muito conhecido na produção de materiais (EROL, KUÇUKBAYRAK e MERIÇBOYU, 2008). Quase sempre é a última etapa no processamento cerâmico, e é uma das mais importantes. Segundo Moraes (2004) a sinterização é um processo no qual, pequenas partículas são ligadas por difusão no estado sólido.

A difusão é termicamente ativada de tal maneira que há um mínimo de energia necessário para movimento atômico e deve também haver locais disponíveis. Para ocorrer essa difusão os átomos ou os íons têm que obter energia necessária para pular de seu local para outros locais vagos. A Figura 2.5 mostra as etapas do processo de sinterização.

Figura 2.5 - Etapas do processo de sinterização: a) Partículas de pó; b) Estágio inicial; c) Estágio intermediário; d) Estágio final.



Fonte: Félix (2001).

A sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio. O agregado de pó ou compactado adquire uma estrutura sólida coerente, por meio da redução da área superficial específica e contração volumétrica (ALBUQUERQUE, 2004).

Para Salles (2008) sinterizar significa ligar as partículas gerando uma força atrativa necessária para aglomerar um pó. Na sinterização, a peça compactada apresenta uma contração em volume e uma redução em sua porosidade, juntamente com a melhoria de sua integridade mecânica, formam uma massa mais densa, através da união das partículas do pó. As reações de sinterização ocorrem quando a

temperatura de queima aplicada ao sistema alcança uma faixa entre um meio e dois terços da temperatura de fusão do material.

Antes do início do processo de queima do material muitas das partículas do pó apenas tocam umas nas outras. Durante o processo inicial da sinterização, ocorre a formação de “pescoços” ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes. O crescimento do gargalo através do transporte de massa para essa região é bastante desejável, pois haverá uma redução da energia superficial devido ao decréscimo da área superficial total.

Ao continuar a sinterização, um contorno de grão se forma dentro de cada pescoço, e cada interstício entre as partículas se formará em um poro. Na última parte da sinterização, ocorrerá o crescimento do grão, no qual os poros formam uma forma esférica e isolada. O estágio final da queima ocorre quando os poros esféricos se contraem de forma lenta pela difusão de vacâncias para os contornos de grãos. (MORAES, 2004).

2.8 Técnicas de Caracterização dos Materiais Cerâmicos

2.8.1 Difração de Raios-X (DRX)

Por volta de 1912, Max Von Laue sugeriu que os cristais, por estarem organizados em forma de arranjos atômicos regulares, poderiam servir como redes de difração de raios-X. Isto só seria possível, pois os raios-X têm comprimento de onda da ordem das dimensões interatômicas dos átomos em um cristal (CALISTER, 2002).

As observações realizadas, em 1913, por Laue, Sir William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, desenvolveram a teoria da difração de raios-X em cristais. Nesta teoria, eles demonstraram que um plano de átomos em um cristal denominado plano de Bragg, reflete radiação de maneira exatamente igual ao que ocorre com a reflexão da luz em um espelho plano.

Considerando a radiação que é refletida por sucessivos planos paralelos de Bragg separados por uma distância d , os feixes refletidos de cada plano podem sofrer interferência construtiva entre si, produzindo então um feixe refletido de maior

intensidade.

Para existir interferência construtiva, a diferença de caminho percorrido entre os feixes precisa ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda (GOBBO, 2009). Assim, os máximos e mínimos das ondas, que sofrem interferência coincidem e o feixe refletido resultante apresentará maior intensidade. Dessa maneira, é possível representar essa condição na forma de uma equação dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde n representa um número inteiro e d a distância interplanar. Sendo os parâmetros n e d conhecidos, o comprimento de onda pode ser determinado por meio de medições do ângulo de espalhamento, 2θ , entre os feixes transmitido e difratado. Nos cristais, podem ser formadas muitas famílias de planos de Bragg, por meio de cortes apropriados do cristal, cada um deles com seu próprio espaçamento (SANTOS, *et al.*, 2011).

A equação acima é denominada na física como lei de Bragg. À distância interplanar em um determinado cristal é representado pela seguinte equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde a é o parâmetro de rede e h , k e l são os índices de Miller dos planos cristalográficos com maior intensidade de difração (picos de difração).

2.8.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-X é fundamentada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada.

É um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (BUENO, NAGATA e ZAMORA,

2001). Os raios-X emitidos por tubos de raios-X ou gama, excitam os elementos que constituem, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X (MAI, 2011).

2.8.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é um método analítico que permite a identificação de grupamentos funcionais na superfície dos materiais. Esta técnica fundamenta-se nas vibrações moleculares, acompanhada por mudanças no momento bipolar na região de maior interesse para a espectroscopia que é de 400 e 4000 cm^{-1} (SANTOS, 2006).

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é baseada na medida do comprimento de onda absorvido por uma molécula quando convertida em energia vibracional. Os diferentes modos de vibração da molécula dão origem ao espectro vibracional, cujas bandas são características dos grupos funcionais da molécula (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL, 1994, JEFFERY *et al.*, 1992).

Para que haja absorção da radiação infravermelha, é necessária que a energia de radiação coincida com a diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental da molécula e que a vibração origine uma modificação no momento dipolar elétrico da espécie envolvida (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL, 1994). A absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e

vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais: estiramento, no qual os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta e diminui, e deformação, pela qual as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Quando a radiação infravermelha de mesma frequência de vibração de estiramento, ou de deformação, incide na amostra a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele comprimento de onda (SANTOS, 2006).

2.9 Ensaio Físicos do Cimento

2.9.1 Tempo de Pega

O tempo de pega do cimento compreende a evolução das propriedades mecânicas da pasta no início do processo de endurecimento, propriedades físicas, entretanto, a um processo químico de hidratação. É um fenômeno artificialmente definido como o momento em que a pasta adquire certa consistência que a torna imprópria a um trabalho. Tal conceituação se estende, tanto à argamassa quanto aos concretos nos quais a pasta de cimento está presente (SILVA, 2005).

No processo de hidratação, os grãos de cimento que inicialmente se encontram em suspensão vão-se aglutinando paulatinamente uns aos outros, conduzindo à construção de um esqueleto sólido, finalmente responsável pela estabilidade da estrutura geral. O prosseguimento da hidratação em subseqüentes idades conduz ao endurecimento responsável pela aquisição permanente de qualidades mecânicas, características do produto acabado. A pega e o endurecimento são dois aspectos do mesmo processo de hidratação do cimento, vistos em períodos diferentes, a pega na primeira fase do processo e o endurecimento na segunda e última fase do mesmo (SOUZA, 2007).

A caracterização da pega dos cimentos é feita pela determinação de dois tempos distintos: o tempo de início e o tempo de fim de pega. O tempo de pega do

cimento é determinado por ensaio do aparelho de Vicat. A pasta é misturada em proporção que conduz a uma consistência denominada normal. Essa consistência normal é verificada no mesmo aparelho de Vicat, utilizando-se a chamada sonda de Tetmajer, um corpo cilíndrico, metálico, liso de 10 mm de diâmetro como determinado na norma NBR NM 65 (Cimento Portland – Determinação do tempo de pega, 2003) da ABNT. A sonda é posta a penetrar verticalmente em pasta fresca por ação de um peso total (incluindo a sonda) de 300g. Na Figura 2.6 está representado o aparelho de Vicat.

Figura 2.6 – Aparelho de Vicat.



Fonte: Solotest (2013).

No ensaio de consistência da pasta, a sonda penetra e estaciona a uma certa distancia do fundo do aparelho. Essa distancia, medida em milímetros, é denominada índice de consistência. A pasta, preparada para ensaios de tempo de pega, deve ter uma consistência normal de 6 mm, isto é, a sonda de Tetmajer deve estacionar à distância de 6 mm do fundo da amostra. Essa amostra de consistência normal é ensaiada nesse mesmo aparelho à penetração de uma agulha de corpo cilíndrico circular, com 1mm^2 de área. A amostra é ensaiada periodicamente à penetração pela agulha de Vicat, determinando-se o tempo de início da pega quando esta deixa de penetrar até o fundo da pasta, ou melhor, ao ficar distanciada do fundo 1 mm. Os ensaios são prosseguidos até a determinação do tempo de fim de pega, quando a agulha não penetra mais na amostra, deixando apenas uma imperceptível marca superficial como descrito na norma NBR NM 43 (Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal, 2003).

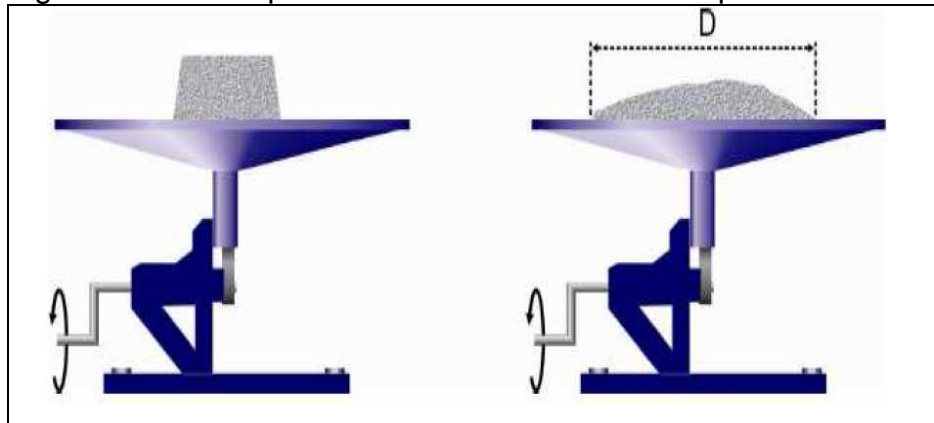
A ocorrência da pega do cimento deve ser regulada tendo-se em vista os tipos de aplicação do material, devendo-se processar ordinariamente em períodos superiores a uma hora após o início da mistura. Nesse prazo são desenvolvidas as operações de manuseio do material, mistura, transporte, lançamento e adensamento. Há casos, entretanto, em que o tempo de pega deve ser diminuído ou aumentado. Nas aplicações em que se deseja uma pega rápida, como, por exemplo, nas obturações de vazamentos, são empregados aditivos ao cimento, conhecidos como aceleradores de pega, entre eles estão: o cloreto de cálcio e o silicato de sódio. Contrariamente, em outros processos tecnológicos, ressalta-se a conveniência de um tempo de pega mais longo, como, por exemplo, nas operações de injeção de pastas e argamassas e nos lançamentos de concretos sob água, quando então se empregam aditivos denominados retardadores. Entre estes, citam-se os açúcares ordinários, a celulose e outros produtos orgânicos (GARCIA, OLIVEIRA e PANDOFFI, 2007).

2.9.2 Resistência à Compressão

A resistência mecânica dos cimentos é determinada pela ruptura à compressão de corpos de prova realizados com argamassa. A forma do corpo de prova, suas dimensões, o traço da argamassa, sua consistência e o tipo de areia empregado são definidos nas especificações correspondentes, e constituem características que variam de um país para outro. Quase todos adotam cubos de arestas de 5 a 7 cm, predominando esta última dimensão (PINTO, 2012).

No Brasil, o corpo-de-prova é um cilindro de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro. A consistência da argamassa é determinada pelo ensaio de escorregamento da argamassa normal sobre mesa (Figura 2.7). O processo é descrito na norma NBR 7215 (Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, 1996) da ABNT. Molda-se com argamassa um corpo de prova de formato tronco de cone, tendo como diâmetros das bases 125 e 80 mm e com altura de 65 mm sobre uma plataforma lisa de um mecanismo capaz de promover quedas de 14 mm de altura. No ensaio são executadas trinta quedas em trinta segundos (Figura 2.7).

Figura 2.7 - Mesa para ensaio de consistência de pasta.



Fonte: Silva (2006).

A base inferior do cone moldado espalha-se, e a medida do diâmetro final é definida como índice de consistência da argamassa. A consistência é normal quando esse diâmetro alcança 165 mm. A argamassa é constituída pela mistura de cimento e três tipos de areia nas proporções exigidas pela norma.

A areia utilizada nesse ensaio é a chamada areia normal, definida na norma NBR 7215 (Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, 1996) da ABNT. Os corpos de prova são imersos em água com cal até a data do rompimento. Este se processa, geralmente durante as curas de 1, 3, 7 e 28 dias, para o cimento Portland.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria-Prima

a) Borra branca de alumínio (fornecida pela Indústria Mateus, Jonatas e Quesia – MAJOQ), localizada no município de Maracanaú – Ceará.

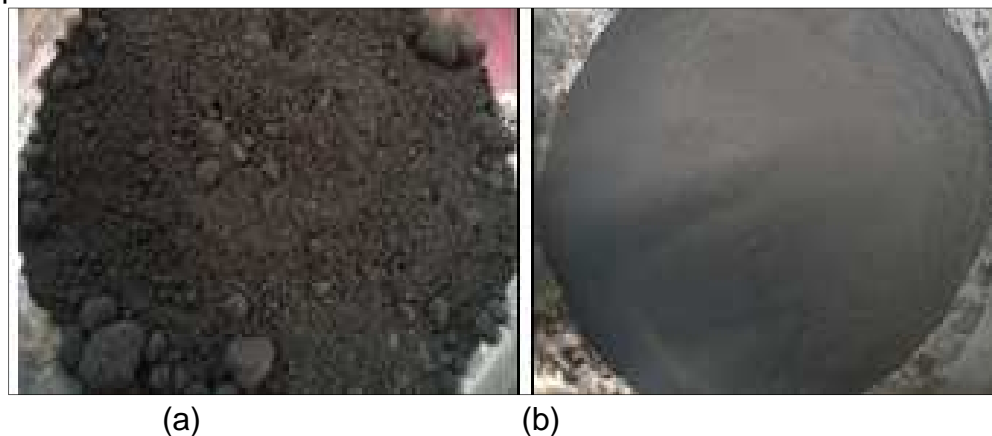
b) Produtos da combustão do carvão mineral (PCCs) fornecidos pela empresa MPX – Estados Unidos da América - EUA.

c) Carbonato de cálcio e magnésio fornecido pelo laboratório de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará

3.2 Procedimento Experimental

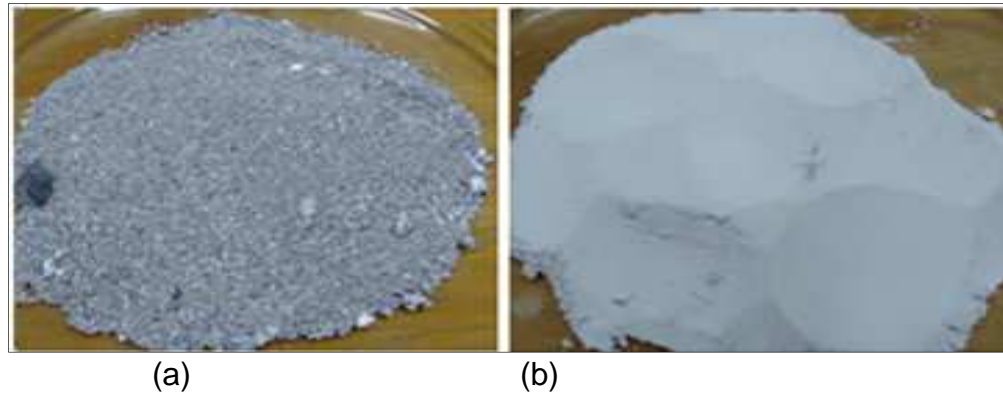
Os resíduos foram peneirados a seco (Figura 3.1 e 3.2) obtendo-se uma granulometria de 200 mesh que equivale a 75 micrometros. Depois de peneirada, a borra branca de alumínio foi submetida a um tratamento térmico para eliminação de impurezas a uma temperatura de 600°C durante uma hora, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Foi utilizado um forno mufla do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Figura 3.1 – Produtos da combustão do carvão mineral (a) in natura e (b) peneirada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 3.2 – Borra de alumínio (a) in natura e (b) peneirada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após o peneiramento e calcinação a borra de alumínio e os PCCs foram moídos em um moinho de alta energia (Fritsch modelo Pulverisette 6 – Figura 3.3), com o objetivo de tornar o material mais reativo e diminuir o tempo de sinterização para formação do cimento. Os resíduos foram misturados na proporção de 50% da borra de alumínio e 50% de PCCs. Os tempos de moagem foram de 5 horas, 10 horas, 15 horas e 24 horas, com paradas a cada 20 minutos, por um intervalo de 10 minutos para evitar o superaquecimento. Inicialmente, as amostras foram submetidas à velocidade de rotação de 300 rpm. Após a obtenção dos primeiros resultados, constatou-se a necessidade de se aumentar essa velocidade para 600 rpm. Essa faixa de valores de velocidade está de acordo com a revisão da literatura.

Figura 3.3 – Moinho de alta energia.



Fonte: Elaborada pela autora.

Posteriormente, os resíduos peneirados foram misturados na proporção de 1:1, com adições, em peso, de 1%, 3% e 5% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

O tempo de moagem foi de 1 hora e 20 minutos, com pausa de 20 minutos após 40 minutos de moagem e com velocidade de 600 rotações por minutos. A massa de mistura colocada na jarra era de 6g mais as adições de carbonato de cálcio e magnésio. Após cada moagem se obtinha cerca de 5g de material, pois parte do material se perdia nas esferas e nas paredes da jarra. Como eram utilizadas duas jarras ao mesmo tempo, o total de material por moagem era de 10g, aproximadamente.

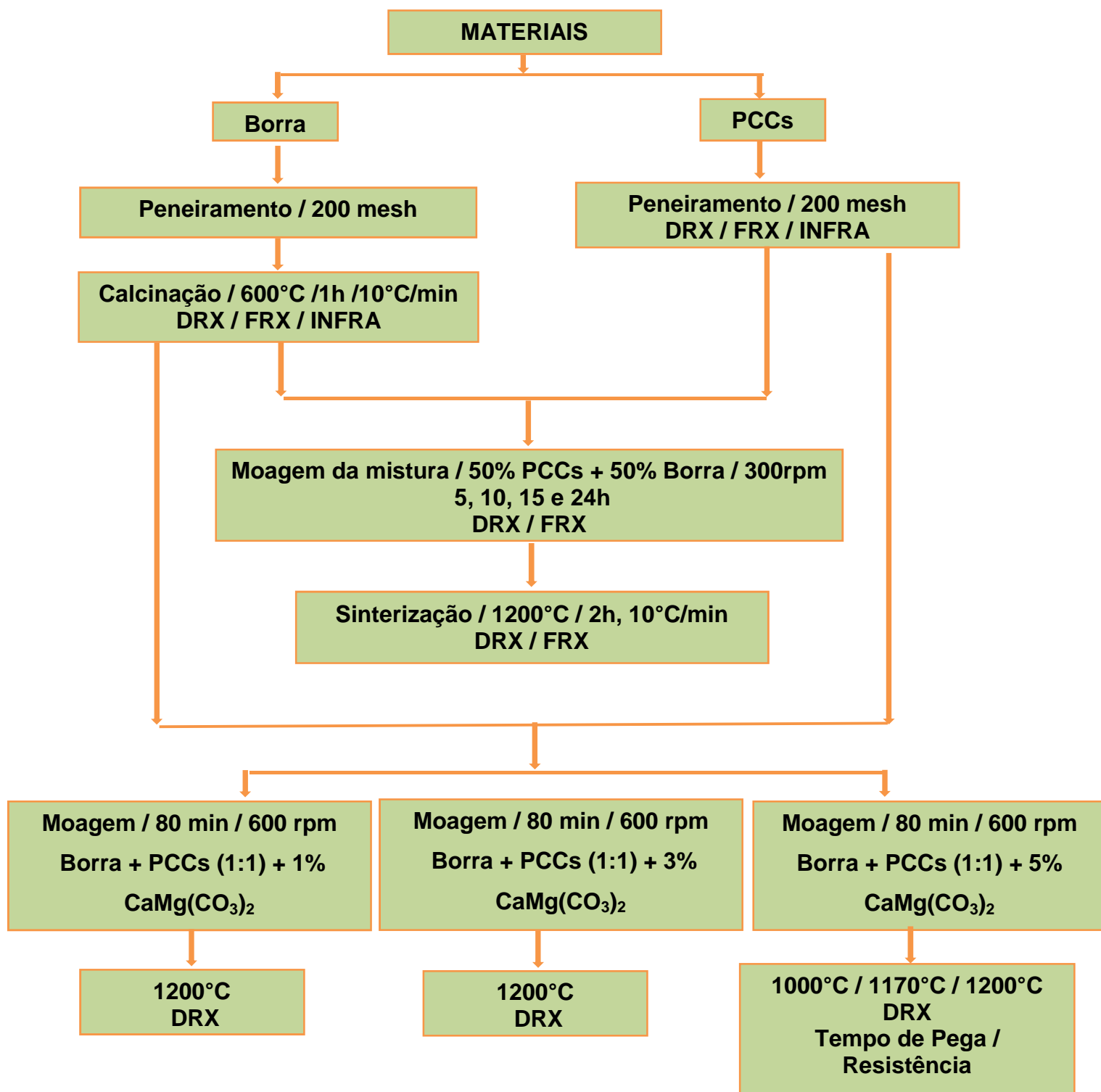
A jarra utilizada na moagem foi de poliacetal (volume útil de 50mL) e as esferas, de zircônia com 2,73 mm de diâmetro. A relação entre a massa das amostras e a massa das esferas foi de 1:10. Os parâmetros de tempo e velocidade foram submetidos a mudanças, de acordo com os resultados de cada moagem.

A moagem foi realizada no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Após cada moagem era realizada a caracterização química do material, por espectrometria de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

Em seguida o material era sinterizado em um forno mufla, ao ar, nas temperaturas de 1000°C, 1170°C por 1 hora e 1200°C durante 2 horas. Logo após as amostras eram novamente caracterizadas. A Figura 3.4 mostra o fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento da pesquisa.

Figura 3.4 – Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento da pesquisa.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 Caracterização dos Materiais

Para caracterização química e física dos materiais foram feitas as seguintes análises:

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para identificar a composição química dos PCCs, borra de alumínio e carbonato de cálcio e magnésio, foi utilizada a análise de Fluorescência de Raios-X (FRX). Os materiais foram analisados no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em um equipamento *Rigaku* (Figura 3.5), modelo ZSX Mini II, operando em 40 kV x 1,2 mA, através de tubo com alvo de paládio (Pd).

Figura 3.5 – Equipamento utilizado para análise química de fluorescência de raios-X



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise foi realizada no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará com o uso do difratômetro (Figura 3.6) da marca *Panalytical* modelo *XPERT Pro MPD*, operando em 40kV x 40mA, equipado com um tubo de cobalto. A intensidade foi medida em função do ângulo de varredura 2θ , coletada no intervalo angular de 10 a 90 graus.

Figura 3.6 – Difratorômetro de Raios-X



Fonte: Elaborada pela autora.

A identificação de fases presentes na borra, nos PCCs e no carbonato de cálcio e magnésio, antes e após as moagens e sinterizações, foram realizadas com o uso do programa *X'Pert High Score Plus*.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação de grupamentos funcionais na superfície dos materiais foi utilizada a espectroscopia de infravermelho (Figura 3.7) que é uma técnica fundamentada nas vibrações moleculares, acompanhada por mudanças no momento bipolar na região de maior interesse para a espectroscopia.

Figura 3.7 – Equipamento de infravermelho.



Fonte: Elaborada pela autora.

A espectroscopia de infravermelho foi realizada em um espectrômetro ABB (Figura 3.7), modelo FTLA2000 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

3.4 Caracterização Física do Cimento

Para a caracterização tecnológica do cimento foram realizadas as seguintes determinações com as referidas normas:

- Determinação da pasta de consistência normal: NM 043 (ABNT, 2002).
- Determinação do tempo de pega: NBR 65 (ABNT, 2003);
- Determinação da resistência à compressão: NBR 7215 (ABNT, 1996).

As normas foram adaptadas, devido à pequena quantidade de material produzida pelas moagens. De acordo com as normas seriam necessários 2400 gramas de material para realizar as caracterizações, uma vez que cada moagem produzia, no máximo, apenas 10 gramas.

A caracterização foi realizada no laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal do Ceará.

Para determinar a pasta de consistência normal foi utilizado um recipiente de porcelana (Figura 3.8) para misturar o material, obtido após a sinterização, com água destilada. Foram utilizadas 20 gramas do material produzido após a moagem e sinterização, adicionando água, até conseguir a consistência da pasta. De acordo com a norma NM 043 a pasta é considerada como tendo consistência normal quando a sonda se situa a uma distância de (6 ± 1) mm da placa base após 30 segundos do instante em que foi solta a sonda de Tetmajer (utilizada para determinação de consistência normal).

Figura 3.8 – Recipiente de porcelana, utilizado para mistura do material com água destilada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após a preparação da pasta de consistência normal, os tempos de início e fim de pega do cimento formado devem ser determinados utilizando o aparelho de Vicat (Figura 3.9).

Figura 3.9 – Aparelho de Vicat



Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de início de pega é determinado como o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa da base. De acordo com a norma NM 65 o resultado de tempo de início de pega em cimento é expresso em horas e minutos, com uma aproximação de 5 minutos.

O tempo de fim de pega é determinado como o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta, que de acordo com a norma NM 65 o resultado para

tempo de início de pega em cimento é expresso em horas e minutos, com uma aproximação de 15 minutos.

Para determinar a resistência à compressão foram confeccionados um corpo de prova do cimento formado e outro do cimento de referência (Cimento Portland Composto com Pozolanas e Resistência aos Sulfatos – CPIIZ32RS).

Os corpos de provas foram elaborados com argamassa composta de uma parte de cimento, quatro de areia normalizada em massa, e água. As quantidades de materiais estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidades de materiais

Material	Massa para mistura (g)
Cimento	156 g
Água	75 g
Areia Normal	-----
- Fração grossa	117 g
- Fração média grossa	117 g
- Fração média fina	117 g
- Fração fina	117 g

Fonte: Elaborada pela autora.

Os moldes dos corpos de provas são de forma cilíndrica e base, rosqueada, ambas de metal não corrosível (Figura 3.10), com diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm.

Figura 3.10 – Molde do corpo de prova



Fonte: Elaborada pela autora.

A mistura mecânica dos materiais se iniciou colocando toda quantidade de água e cimento no misturador mecânico (argamassadeira) de eixo vertical com capacidade de 5 litros, da marca PAVITEST (Figura 3.11) na velocidade baixa, durante 30 segundos. Após esse tempo, e sem paralisar a operação de mistura, foram adicionadas quatro frações de areia, aumentando a velocidade para alta, deixando por mais 30 segundos. Em seguida, o misturador ficou em pausa durante 1 minuto e 30 segundos, depois foi ligado por mais 1 minuto na velocidade alta. Após a mistura mecânica foi feita a modelagem dos corpos de prova.

Figura 3.11 – Misturador mecânico



Fonte: Elaborada pela autora.

Depois da modelagem os corpos de provas foram submetidos a um período de cura, ficando em repouso por 24 horas até ser desmoldado e submetido à compressão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados para caracterização das matérias-primas e dos produtos das moagens e sinterizações.

4.1 Caracterização Química das Matérias-Primas

A caracterização química foi realizada empregando-se as análises de espectroscopia de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

4.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

4.1.1.1 Borra Branca de Alumínio

Para a análise de fluorescência e difração de raios-X, a borra branca foi calcinada a 600°C por 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, ficando nas mesmas condições em que foi utilizada no restante do trabalho.

A Tabela 4.1 lista os principais elementos (apresentados como óxidos) encontrados na análise química por Fluorescência de Raios-X (FRX) da borra branca de alumínio, em percentual mássico.

Tabela 4.1 – Análise por fluorescência de raios-X da borra branca de alumínio

Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	CaO	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	K_2O	ZnO	CuO
63.162	6.191	5.971	5.532	5.184	3.865	3.126	2.507	1.441	1.121

Fonte: Elaborada pela autora.

Os óxidos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e SiO_2 podem ser matérias-primas auxiliares para a fabricação do cimento Portland (LODI, 2006). O Cloro pode reagir com o CaO, formando CaCl_2 , a reação também pode ocorrer com o K_2O formando os cloretos alcalinos que podem volatilizar durante a produção de cimento (CARVALHO, SILVA e MENON, 2013). O óxido de potássio é encontrado em

pequena quantidade na matéria prima dos cimentos. Segundo Maringolo (2001) ocorre volatilização durante a queima e as cinzas da obtenção do cimento são ricas em álcalis.

4.1.1.2 Produtos da Combustão do Carvão Mineral

A Tabela 4.2 apresenta os principais óxidos encontrados na análise química de fluorescência de raios-X dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs), em percentual mássico.

Tabela 4.2 – Análise por fluorescência de raios-X dos PCCs.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	CaO	TiO₂	SO₄
41.648	22.166	16.733	7.722	6.481	3.492	1.589

Fonte: Elaborada pela autora.

Os PCCs são compostos essencialmente por: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O e TiO₂. Possuem basicamente os mesmo óxidos da borra de alumínio, portanto os PCCs e a borra possuem composições químicas similares. Em tese, poderiam ser utilizados como precursores para a fabricação de cimento (LODI, 2006).

4.1.1.3 Carbonato de Cálcio e Magnésio

A Tabela 4.3 apresenta os principais óxidos encontrados na análise química por fluorescência de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio, em percentual mássico.

Tabela 4.3 – Análise por fluorescência de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio.

CaO	MgO	SiO ₂
76.447	18.278	3.808

Fonte: Elaborada pela autora.

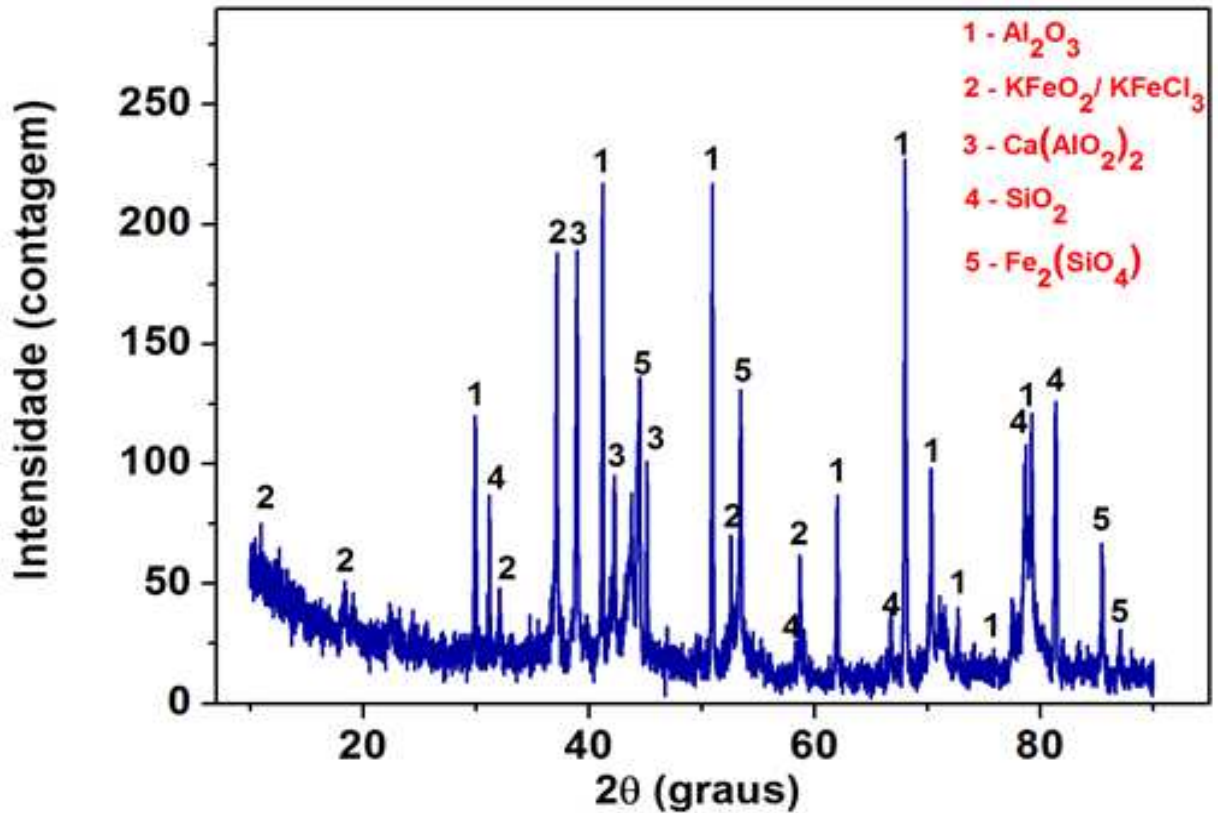
O principal uso dos calcários é na construção civil, como agregado ou na produção do cimento. O alto teor de cálcio (CaO) garante um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta característica é desejável, tendo em vista que quanto menor a temperatura de processamento, menor será o consumo energético e, conseqüentemente, menor o custo de fabricação (CABRAL, 2009).

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

4.1.2.1 Borra de Branca Alumínio

Na amostra de borra de alumínio submetida à análise de DRX foram encontradas cinco fases. Durante a identificação das fases, foi observado que mais de uma fase contribuiu para um mesmo pico, o que significa existirem fases que possuem famílias de planos cristalinos, na mesma posição de outras fases. A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios-X da borra de alumínio.

Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da borra de alumínio.

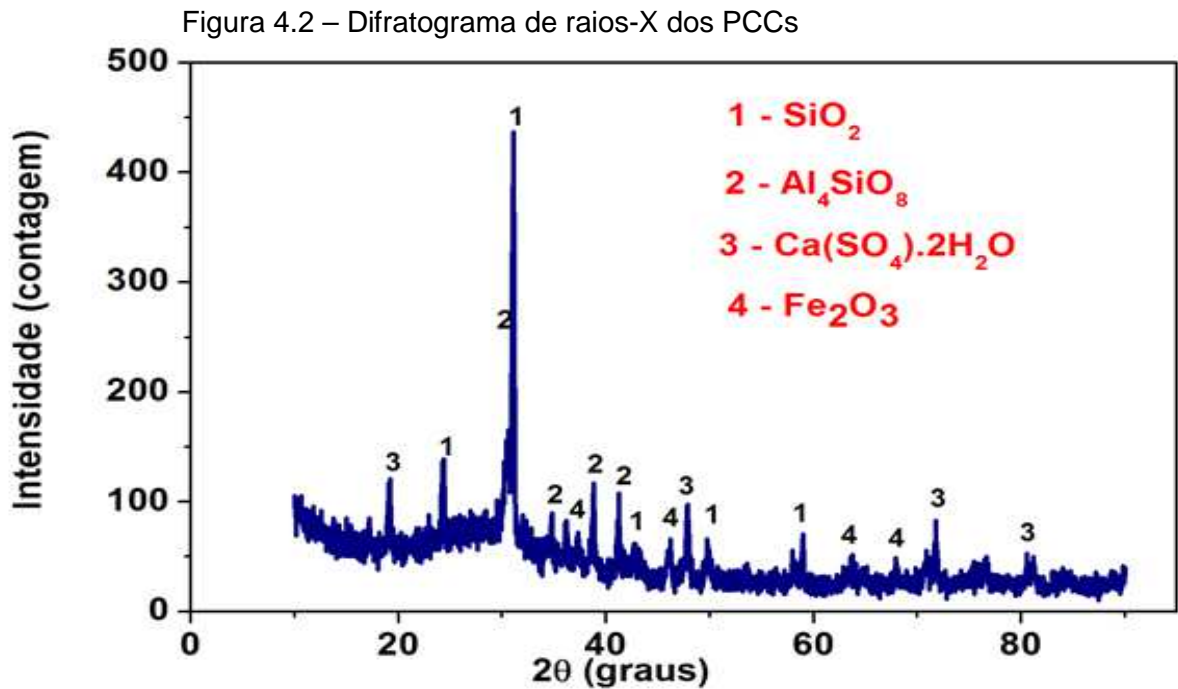


Fonte: Elaborada pela autora.

Os picos mais intensos foram os das fases 1, 2 e 3 representados na Figura 4.1, evidenciando uma presença maior de óxido de alumínio, óxido de potássio e ferro e óxido de alumínio e cálcio que de acordo com o resultado da fluorescência são os compostos químicos predominantes da borra de alumínio. O óxido de alumínio e o óxido de silício são alguns dos principais constituintes do cimento Portland, o óxido de potássio é considerado como constituinte menor e impureza no cimento (PETRUCCI, 2005).

4.1.2.2 Produtos da Combustão do Carvão Mineral

A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios-X dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs). Foram encontradas quatro fases: SiO_2 , Al_4SiO_8 , $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Fe_2O_3 .



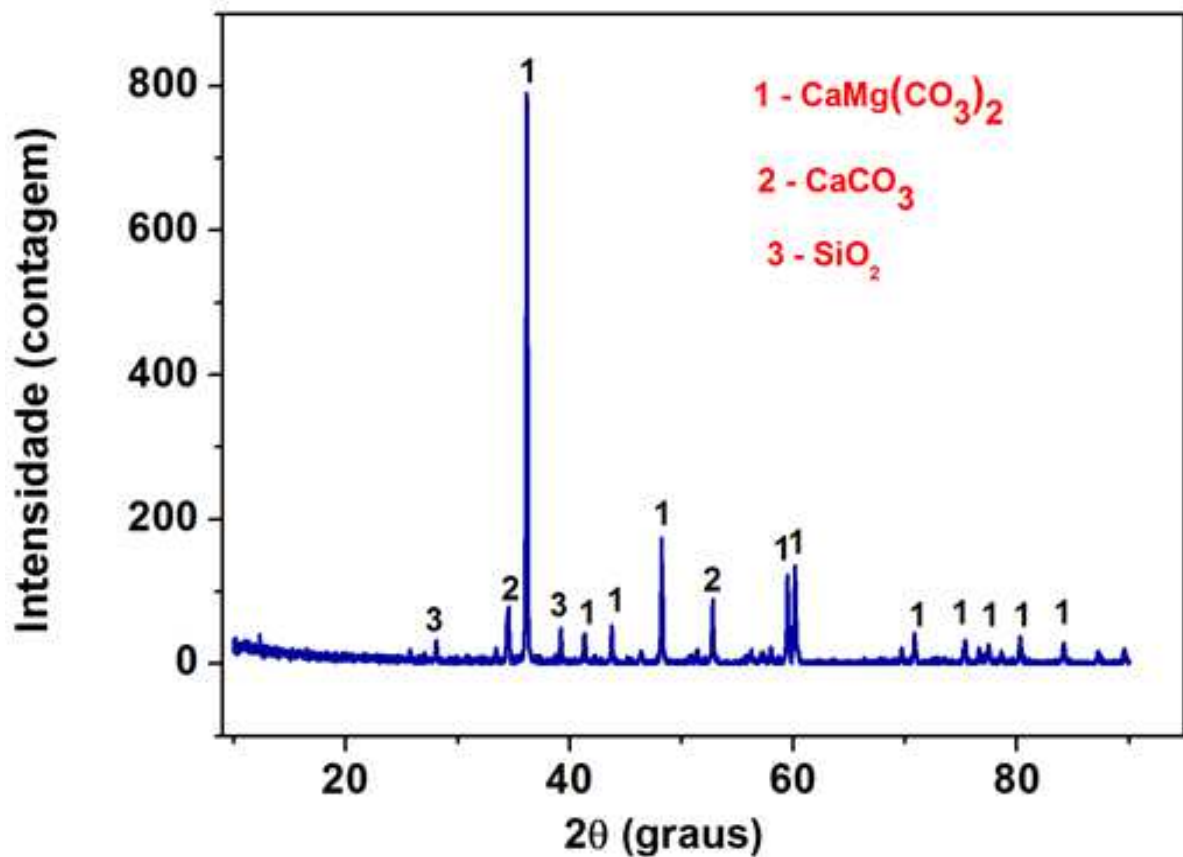
Fonte: Elaborada pela autora.

O óxido de silício é o composto químico mais presente nos PCCs, e essa identificação confirma o resultado da fluorescência. Ele é usado em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção (FANGMEIER e HOEHNE, 2012). A presença do óxido de alumínio e silício (Al_2SiO_5 , ou mulita 2:1) é bastante interessante, pois indica a possibilidade de utilização desse material como fonte de uma matéria-prima cerâmica que tem importantes aplicações industriais. Outra fase de interesse, com vistas à produção de cimento é o sulfato de cálcio hidratado (gipsita), que é um dos constituintes do cimento Portland. Já o óxido férrico, também conhecido como hematita é precursor do carvão mineral que não funde durante a combustão.

4.1.2.3 Carbonato de Cálcio e Magnésio

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio. Foram encontradas três fases cristalinas: carbonato de cálcio e magnésio, carbonato de cálcio e óxido de silício.

Figura 4.3 – Difratograma de raios-X do carbonato de cálcio e magnésio.



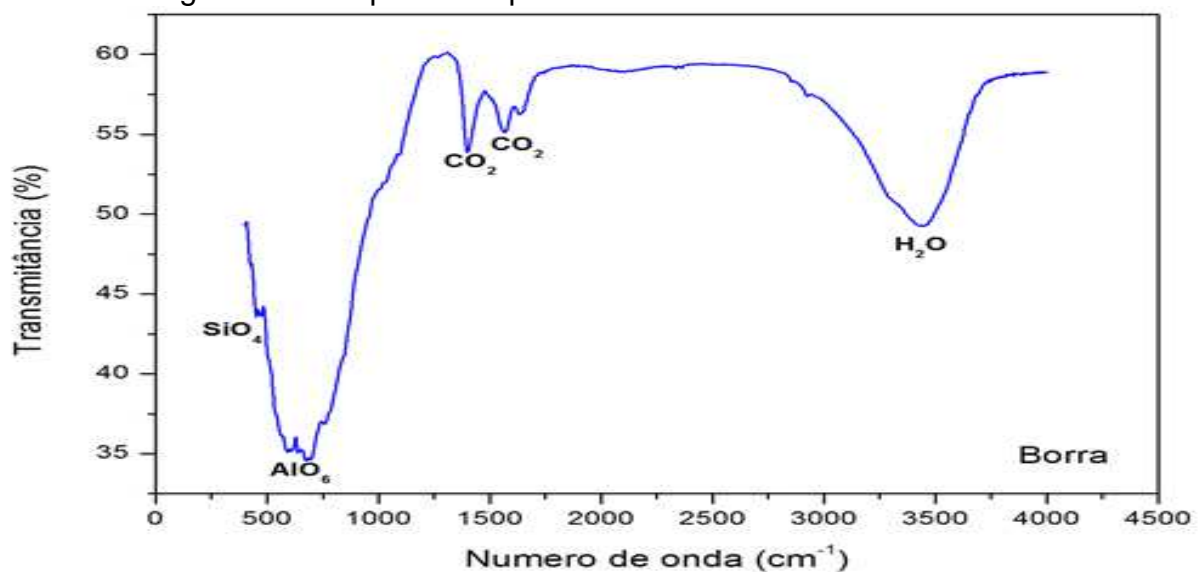
Fonte: Elaborada pela autora.

O pico mais intenso é o da fase cristalina do carbonato de cálcio e magnésio, representado na Figura 4.3, evidenciando uma presença maior do óxido de cálcio e magnésio que está em acordo com o resultado da espectroscopia de fluorescência de raios-X.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

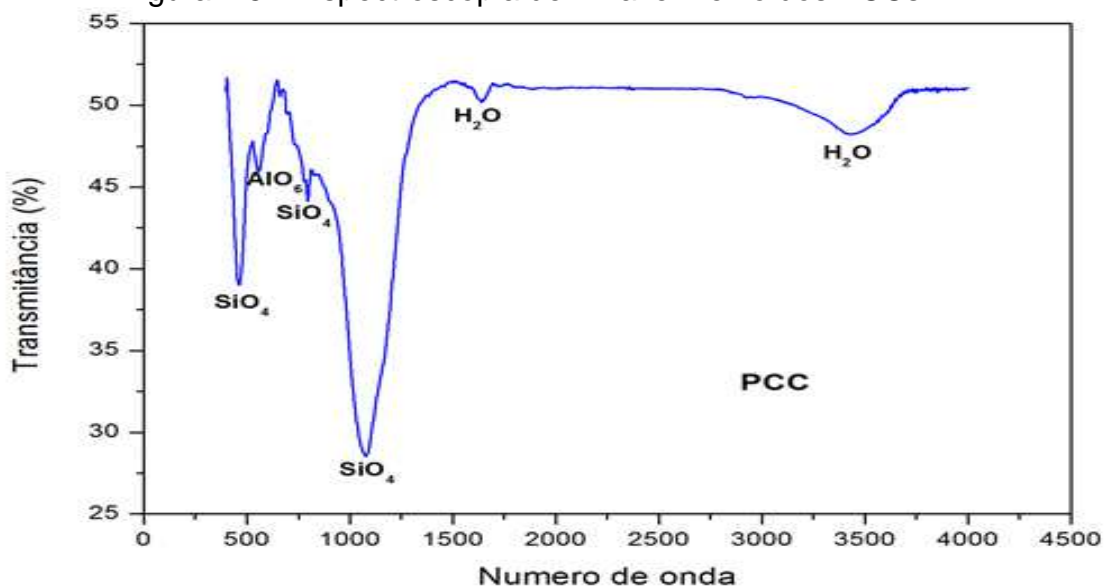
A análise complementar com a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier feita na região do infravermelho intermediário, ou seja, de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} identificou as bandas mais significativas em relação à borra de alumínio e aos PCCs, como indicado nas Figuras 4.4 e 4.5.

Figura 4.4 – Espectroscopia de Infravermelho da borra de alumínio



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.5 – Espectroscopia de Infravermelho dos PCCs



Fonte: Elaborada pela autora.

Nos espectros da borra de alumínio e dos produtos da combustão do carvão mineral foram identificadas as bandas de absorção de SiO_4 e AlO_6 características dos resíduos já identificados na FRX e DRX. O grupo funcional OH e grupos funcionais relativos ao CO também estão presentes nas amostras, indicando a presença de moléculas de H_2O e CO_2 que podem ter sido originadas do ambiente atmosférico e/ou absorvidas na superfície do material (ALBUQUERQUE, 2012).

4.2 Caracterização Química das Amostras após as Moagens em Moinho de Alta Energia

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados para caracterização da mistura entre a borra de alumínio e os Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs), obtidos após as moagens para tempos diferentes.

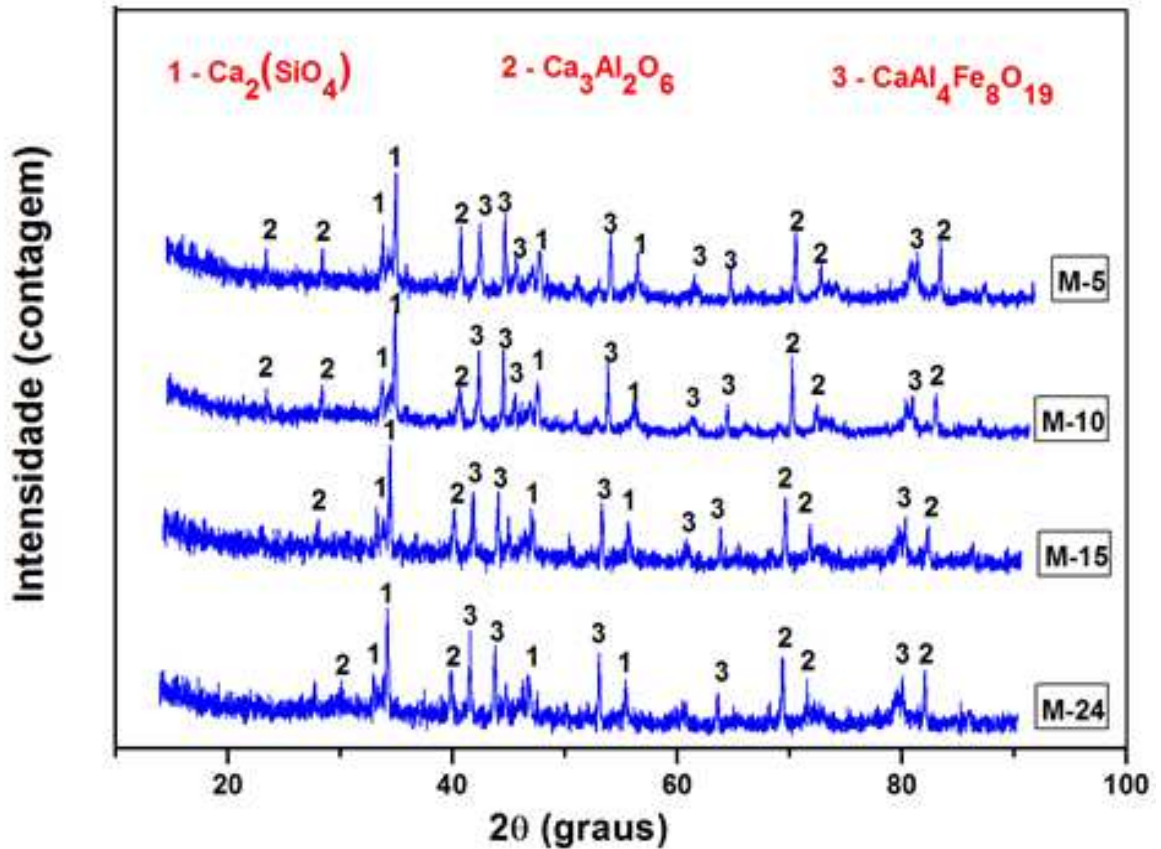
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.6 mostra os resultados da análise química por DRX nas misturas de 50% de borra de alumínio com 50% de PCCs após a moagem de alta energia para tempos de 5, 10, 15 e 24 horas com velocidade de 300 rotações por minuto.

As misturas estão descritas da seguinte forma:

- **M-5:** mistura durante cinco horas;
- **M-10:** mistura durante dez horas;
- **M-15:** mistura durante quinze horas;
- **M-24:** mistura durante vinte e quatro horas.

Figura 4.6 – Análise por difração de raios-X da mistura entre borra de alumínio e os PCCs após as moagens de 5, 10, 15 e 24 horas.



Fonte: Elaborada pela autora.

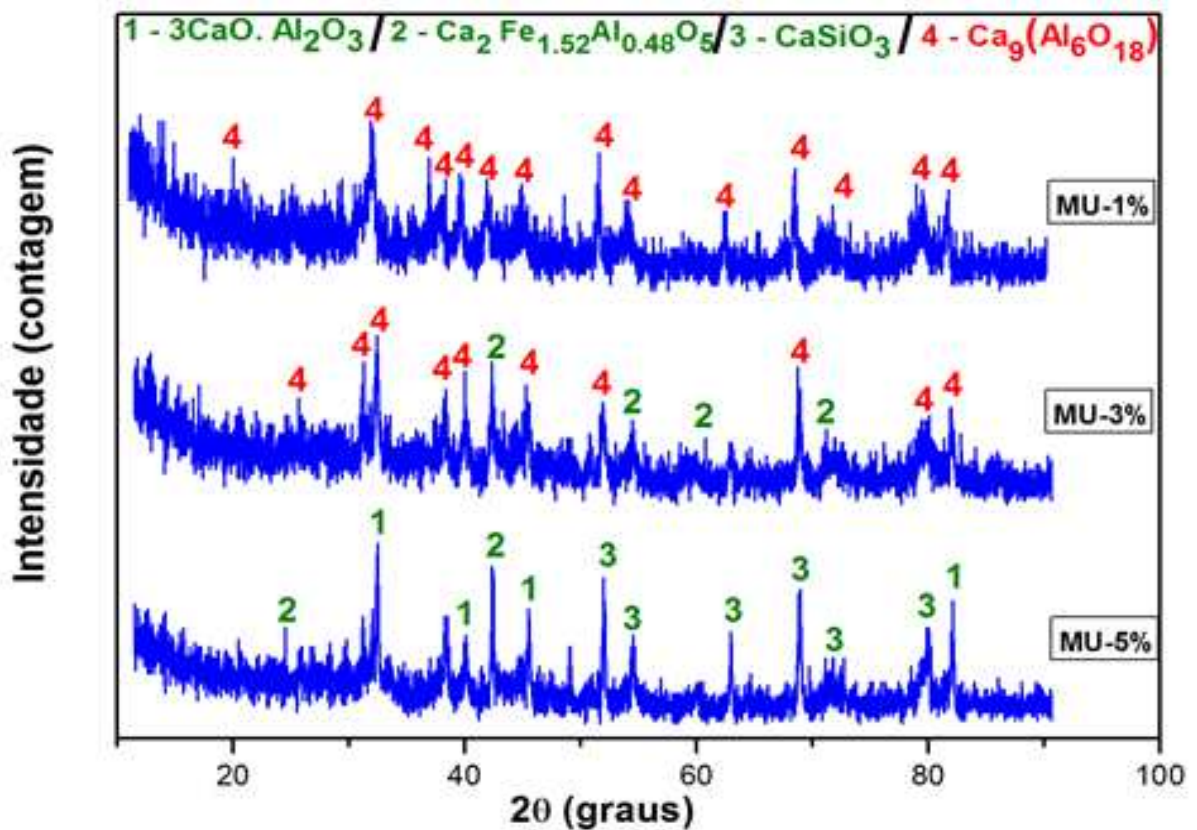
As fases identificadas foram: silicato de cálcio, óxido de cálcio e alumínio e por último o óxido de cálcio alumínio e ferro. O silicato de cálcio (Ca_2SiO_4) é um dos constituintes do cimento Portland, no entanto é encontrado na forma de silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ou tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). O óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) também faz parte da composição química do cimento, porém é encontrado na forma de aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). O óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{CaAl}_4\text{Fe}_8\text{O}_{19}$) é encontrado no cimento Portland como ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Diante desses resultados foram adicionadas proporções de 1%, 3% e 5% de carbonato de cálcio e magnésio (CaMgCO_3) em peso, aumentada a velocidade de rotação por minuto de 300rpm para 600rpm e diminuído o tempo de moagem a fim de se obterem as condições adequadas à formação de cimento, tendo como referência o cimento Portland.

A Figura 4.7 mostra os resultados da análise química por DRX nas misturas de borra de alumínio e PCCs com adições de CaMgCO_3 , após a moagem de alta energia para tempo de 80 minutos e velocidade de 600 rotações por minuto.

Todas as misturas contêm borra e PCCs na proporção de 1:1, com adições, em peso, de 1%, 3% e 5% de CaMgCO_3 :

- **MU-1%:** Borra + PCCs, com adição de 1% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;
- **MU-3%:** Borra + PCCs, com adição de 3% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;
- **MU-5%:** Borra + PCCs, com adição de 5% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Figura 4.7 – Análise química por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com 1%, 3% e 5% de carbonato de cálcio e magnésio.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise mostrou que após a adição de 1% de carbonato de cálcio e magnésio e mudança nos parâmetros de moagem, a fase encontrada foi o óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$).

Com a adição de 3% de carbonato de cálcio e magnésio as fases encontradas foram: óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$) e óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$), que se assemelha à fase ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), do cimento Portland.

Após adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio as fases encontradas foram:

- Aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) que é a mesma encontrada no cimento Portland, e que contribui para a resistência do cimento. Possui reação química rápida e calor de hidratação alto (GIAMMUSSO, 1992);
- Óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$), que se assemelha à fase ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), do cimento Portland; e
- Silicato de cálcio (CaSiO_3) que é um dos constituintes do cimento Portland, no entanto é encontrado na forma de silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ou tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

A análise de difração de raios-X mostrou que, com a adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio, foi obtida uma das fases do cimento Portland antes da sinterização. Isso deve ter ocorrido, provavelmente, devido à moagem de alta energia que tem como objetivo ativar o material e diminuir seu tempo de sinterização.

Em virtude dos resultados apresentados por essas análises, as amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas, visto que o cimento é um material obtido pela sinterização de uma mistura entre sulfato de cálcio, calcário e/ou escória siderúrgica, conduzida até a temperatura de fusão elementar (BAUER, 1992).

4.3 Caracterização por Difração de Raios-X das Amostras após as Moagens e Sinterizações

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos na difração de raios-X realizados para caracterização da mistura entre borra de alumínio, PCCs e carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, após as moagens e sinterizações de 1000°C , 1170°C e 1200°C .

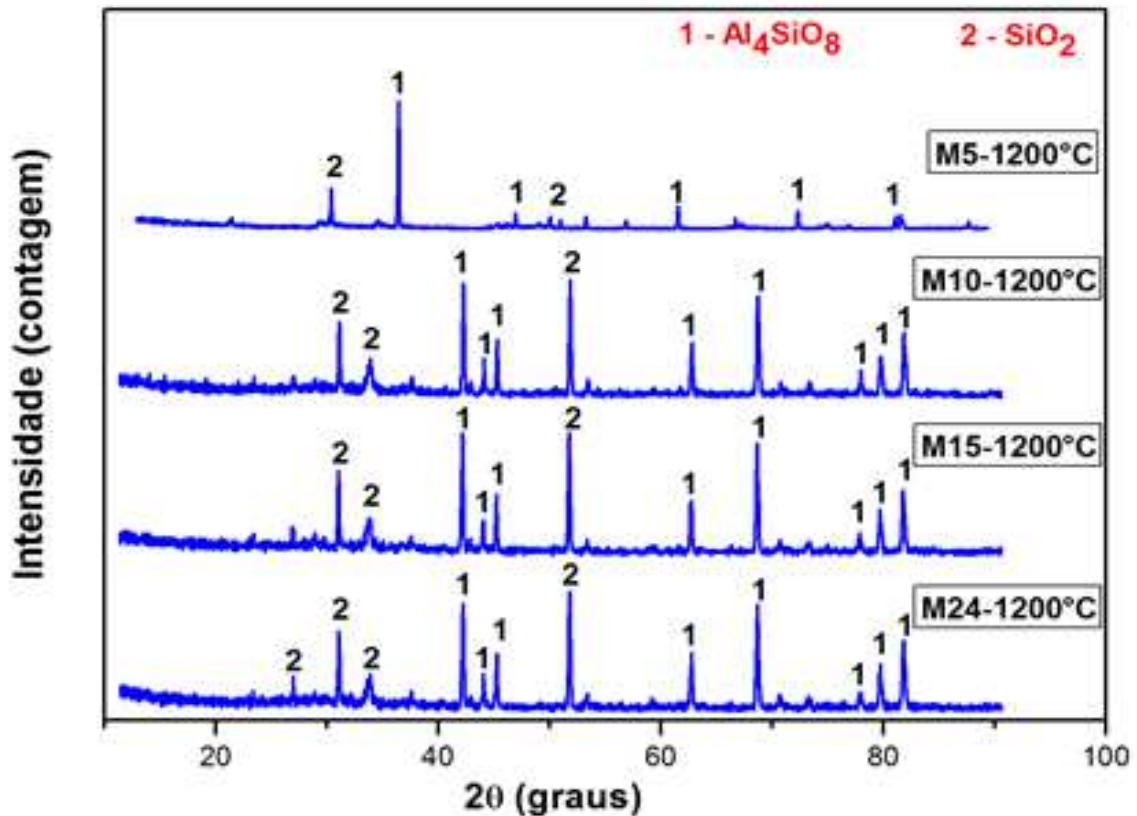
A Figura 4.8 mostra os resultados da análise química por DRX nas misturas de 50% de borra de alumínio com 50% de PCCs após a moagem para tempos de 5, 10, 15 e 24 horas com velocidade de 300 rotações por minuto e sinterização a 1200°C .

As misturas estão descritas da seguinte forma:

- **M5-1200°C**: mistura durante cinco horas e sinterização a 1200°C ;

- **M10-1200°C**: mistura durante dez horas e sinterização a 1200°C;
- **M15-1200°C**: mistura durante quinze horas e sinterização a 1200°C;
- **M24-1200°C**: mistura durante vinte e quatro horas e sinterização a 1200°C.

Figura 4.8 – Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio com os PCCs após as moagens e sinterização a 1200°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise mostra a presença de óxido de silício e alumínio (Al_4SiO_8), também conhecida como mulita e óxido de silício (SiO_2), classificado como quartzo. Observa-se pelo difratograma que após a sinterização os picos ficaram mais bem definidos em relação aos anteriores à sinterização, evidenciando o surgimento de duas fases cristalinas (mulita e quartzo). O aparecimento de mulita a 1200°C merece ser destacado, pois a obtenção dessa importante matéria-prima cerâmica a temperaturas abaixo de 1500°C é um objetivo bastante perseguido por pesquisadores da área de materiais cerâmicos (FEITOSA, 2011).

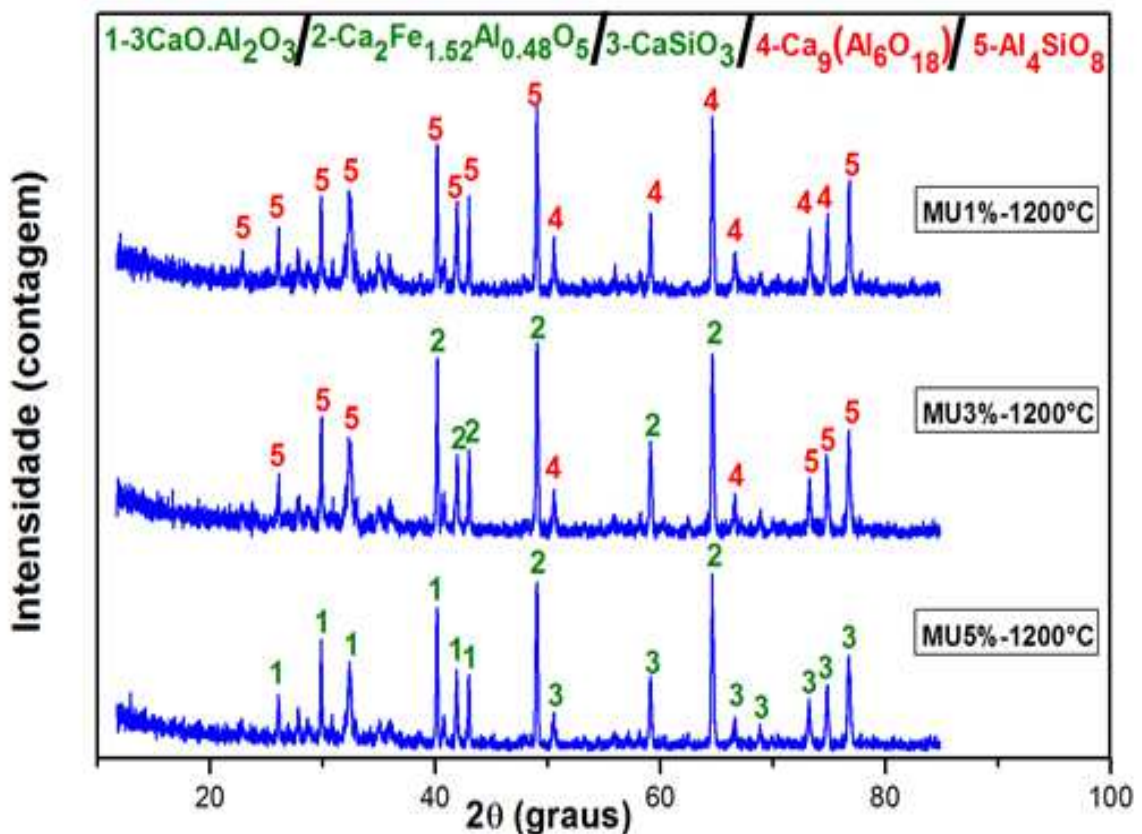
A Figura 4.9 mostra os resultados da análise química por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs e 1%, 3% e 5% de carbonato de cálcio e

magnésio (CaMgCO_3), após a moagem de alta energia para tempo de 80 minutos, velocidade de 600 rotações por minuto e sinterização a 1200°C durante duas horas.

As misturas estão descritas da seguinte forma:

- **MU1%-1200°C:** Borra+PCCs (1:1), com adição de 1% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso e sinterização a 1200°C ;
- **MU-3%-1200°C:** Borra+PCCs (1:1), com adição de 3% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso e sinterização a 1200°C ;
- **MU-5%-1200°C:** Borra + PCCs (1:1), com adição de 5% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso e sinterização a 1200°C .

Figura 4.9 – Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com adições de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, após a moagem e sinterização a 1200°C .



Fonte: Elaborada pela autora.

A difração de raios-X identificou que, após adição de 1% de carbonato de cálcio e magnésio e sinterização a 1200°C , as fases cristalinas encontradas foram:

- Óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$);

- Óxido de silício e alumínio (Al_4SiO_8), ou mulita. Esse constituinte, que não é encontrado no cimento Portland, é um mineral raro na natureza que possui propriedades físicas, tais como resistência à fluência a altas temperaturas, estabilidade química, baixa constante dielétrica e baixo coeficiente de expansão térmica. Logo, devido as suas propriedades, a mulita tem chamado atenção de muitos pesquisadores de materiais cerâmicos (SATOSHI, *et al.*, 2001).

Com adição de 3% de carbonato de cálcio e magnésio e sinterização a 1200°C as fases encontradas foram: óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$), óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$) e óxido de silício e alumínio (Al_4SiO_8), ou mulita.

Com a adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio e sinterização a 1200°C as fases identificadas foram:

- Aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) que é uma fase encontrada no cimento Portland. Essa fase contribui para a resistência do cimento, possui reação química rápida e calor de hidratação alto (GIAMMUSSO, 1992).
- Óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$);
- Silicato de cálcio (CaSiO_3) que é um dos constituintes do cimento Portland, sendo mais comumente encontrado na forma de silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ou tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

A análise de difração de raios-X mostra que após a adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio e a sinterização de 1200°C as fases permaneceram as mesmas em relação ao resultado anterior à sinterização, mas com picos de difração mais bem definidos. Essa amostra não foi escolhida para realizar os ensaios físicos do cimento, pois o material estava muito frágil e difícil de ser removido do cadinho (Figura 4.10).

Figura 4.10 – Mistura de borra de alumínio, PCCs e 5% de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, após a sinterização de 1200°C .



Fonte: Elaborada pela autora.

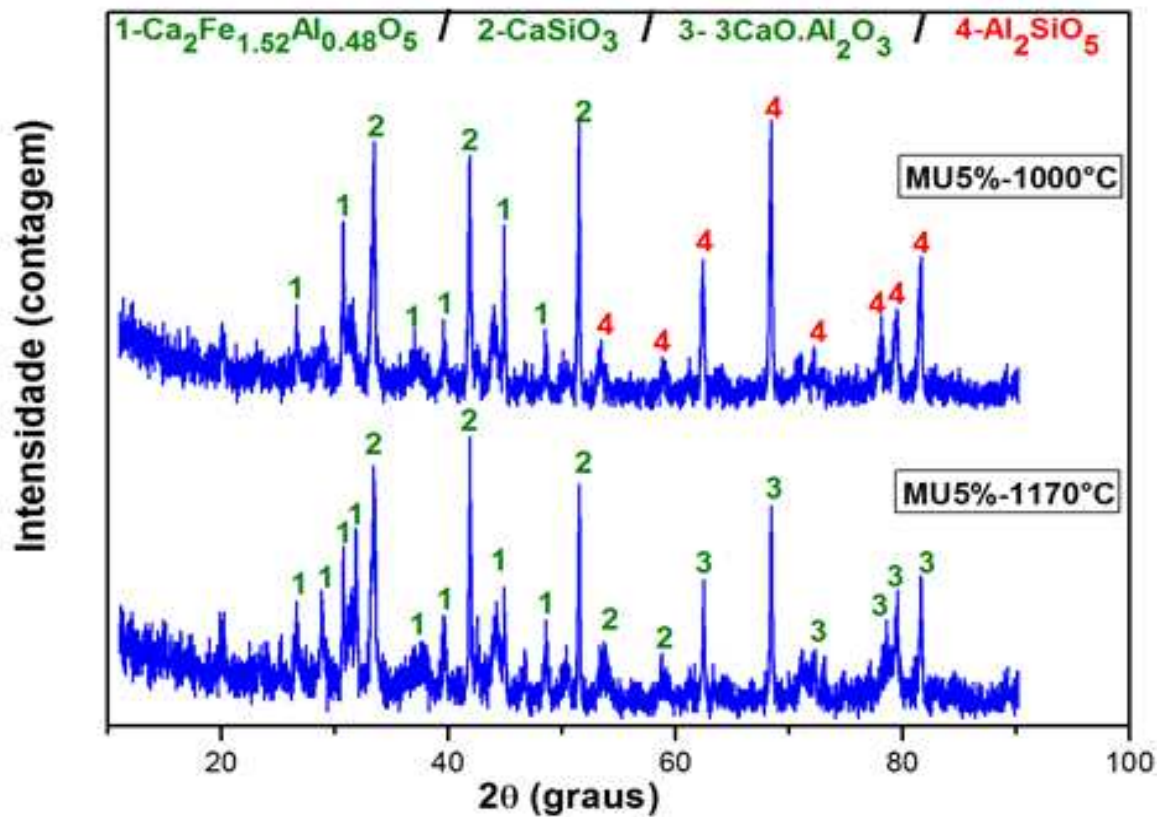
Por conta desse fato, e considerando o aspecto visual, a mistura: Borra + PCCs (na proporção de 1:1) + 5% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso, foi submetida à sinterização às temperaturas de 1000°C e 1170°C por uma hora.

A Figura 4.11 mostra os resultados da análise química por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com 5% de carbonato de cálcio e magnésio (CaMgCO_3), após a moagem e sinterização a 1000°C e 1170°C .

As misturas estão descritas da seguinte forma:

- MU5%- 1000°C : Borra + PCCs (1:1), adição de 5% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso e sinterização a 1000°C ;
- MU5%- 1170°C : Borra + PCCs (1:1), adição de 5% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em peso e sinterização a 1170°C .

Figura 4.11 – Análise por DRX nas misturas de borra de alumínio, PCCs com 5% de carbonato de cálcio e magnésio, após a moagem e sinterização a 1000°C e 1170°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com a adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio e sinterização a 1000°C as fases identificadas foram: óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$), silicato de cálcio (CaSiO_3) e óxido de silício e alumínio (Al_2SiO_5).

Com a adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio e sinterização a 1170°C as fases encontradas foram: óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{0.48}\text{O}_5$), silicato de cálcio (CaSiO_3) e aluminato tricálcico ($3\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Depois de realizadas as análises, a amostra MU5%-1170°C foi selecionada para a etapa de caracterização física do cimento, por apresentar uma composição mais próxima à do cimento Portland, ou seja: possuir uma fase (aluminato tricálcico: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) igual à do cimento Portland e outras duas semelhantes.

4.4 Caracterização Física da Amostra após a Moagem e Sinterização

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos com os ensaios de Tempo de Pega e Resistência à Compressão, realizados para a caracterização física da mistura entre borra de alumínio, PCCs e adição de 5% de carbonato de cálcio e magnésio em peso, após moagem de 80 minutos a 600 rpm e sinterização a 1170°C durante uma hora.

4.4.1 Tempo de Pega

Para realizar o ensaio de Tempo de Pega foi preparada a pasta de consistência normal, misturando 20 gramas do material, com água destilada até formar a consistência. A consistência seria atingida mediante tentativas de adições de água. Foram adicionados, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35% de água, porém a consistência não foi obtida, pois visualmente a mistura ficou com caráter bem líquido (Figura 4.12).

Figura 4.12 – Mistura da amostra com água para obter a pasta de consistência normal.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.2 Resistência à Compressão

Para realizar o ensaio de resistência à compressão foram confeccionados um corpo de prova do cimento de referência (Cimento Portland Composto com Pozolanas de Resistência 32 e Resistência aos Sulfatos – CII Z 32 RS) e outro

com a amostra obtida após a moagem de 80 minutos e sinterização de 1170°C. Após a modelagem o corpo de prova da amostra, ficou visivelmente, com aspecto de areia, não apresentando a consistência de cimento. Desse modo, como não aconteceu a pega ou cura, não foi possível a realização do ensaio. As Figuras 4.13 (a) e 4.13 (b) mostram respectivamente os corpos do cimento referência e da amostra moldados.

Figura 4.13 – (a) Corpo de prova do cimento de referência moldado e (b) corpo de prova do material produzido moldado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Diante dos resultados obtidos com as caracterizações físicas das amostras, caracteriza-se que não houve a formação de um cimento semelhante ao do cimento de referência CPIIZ32RS. Inicialmente, esse fato foi atribuído à adição do carbonato de cálcio com magnésio. Segundo Silva (2005), o uso de calcário com alto teor de MgO causa desvantagens na hidratação do cimento, provocando um aumento do volume, produzindo sais solúveis que enfraquecem o concreto quando exposto à água. No entanto, as várias análises químicas realizadas nas misturas contendo adições de carbonato de cálcio e magnésio, mostraram que o teor desse elemento, tanto após a sinterização, como antes dela, ou seja, após a moagem, era desprezível e sempre muito abaixo do limite recomendado pela ABCP (6,5%). Isso ocorreu para os três teores de adição (1,3 e 5%). Portanto, não há motivo para se creditar a não formação de cimento às adições do carbonato de cálcio e magnésio.

É possível que as condições de processamento (moagem e sinterização) não tenham sido as mais adequadas para as matérias-primas utilizadas, havendo a necessidade de incorporação de outros aditivos.

Em contrapartida, um resultado importante e promissor foi o aparecimento da fase mulita após as moagens e sinterizações, com as seguintes proporções em massa calculadas a partir do programa *X'Pert High Score Plus*:

- M5-1200°C: 95%;
- M10-1200°C: 68%;
- M15-1200°C: 50%
- M24-1200°C: 56%;
- MU1%-1200°C: 87%;
- MU3%-1200°C: 60%;

A mulita é um dos compostos cerâmicos mais importantes em termos de aplicações industriais. Formada por alumina e sílica, apresenta propriedades ímpar, o que confere a sua aplicação na indústria cerâmica. A obtenção de mulita requer demanda energética, tendo em vista a alta temperatura de formação da fase que é cerca de 1500 °C (VIEIRA, *et al.*, 2007). Logo, foi observado que é possível formar mulita a temperaturas mais baixas que as apresentadas na literatura, utilizando a moagem de alta energia de misturas de borra branca de alumínio, PCCs e carbonato de cálcio e magnésio, seguida de sinterização.

Como mineral, a mulita é rara na natureza e atualmente os depósitos não são suficientes para abastecer um crescente mercado em função das novas aplicações encontradas. Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente através de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (SCHNEIDER, *et al.*, 2008). Portanto, a presente pesquisa mostrou que utilizando a moagem de alta energia e sinterizando borra de alumínio com PCCs e carbonato de cálcio e magnésio é possível formar mulita.

5 CONCLUSÃO

A análise química realizada por Fluorescência de Raios-X (FRX) da borra de alumínio, dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCCs) e do carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, revelou que esses materiais são constituídos essencialmente pelos óxidos: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e SiO_2 e MgO . A presença desses componentes indica que as matérias-primas apresentam potencial para a fabricação de cimento.

A Difração de Raios-X (DRX) identificou como as principais fases da borra e dos PCCs, os óxidos Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 , confirmando o resultado da FRX.

A presença dos grupos funcionais presentes na borra e nos PCCs foi verificada através de espectroscopia de infravermelho, sendo eles: AlO_6 , SiO_4 , decorrentes dos resíduos e H_2O , CO_2 que podem ter sido originados do ambiente atmosférico e/ou absorvidos na superfície do material.

Ao misturar 50 % de borra de alumínio com 50% de PCCs na moagem de alta energia para tempos de 5, 10, 15 e 24 horas e velocidade de 300 rotações por minutos ocorreu o surgimento de silicato de cálcio (CaSiO_4), óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{CaAl}_4\text{Fe}_8\text{O}_{19}$). Esses compostos são semelhantes aos do cimento Portland.

Quando adicionados 1%, 3% e 5% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ à mistura de borra com PCCs foram encontradas as fases: óxido de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$), óxido de cálcio alumínio e ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{1.48}\text{O}_5$), aluminato tricálcico ($3\text{Ca}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e silicato de cálcio (CaSiO_3). O aluminato tricálcico é um dos constituintes do cimento Portland.

Após a moagem por 80 minutos, a uma velocidade de 600 rotações por minuto e sinterização a 1170°C para amostras constituídas de borra, PCCs e 5% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, foram identificadas a presença das mesmas fases obtidas antes da sinterizações, porém com picos de difração melhor definidos, sendo elas:

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, que faz parte da constituição do cimento Portland e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.52}\text{Al}_{1.48}\text{O}_5$ e CaSiO_3 que são constituintes semelhantes aos do Portland.

A partir da realização dos ensaios físicos de Tempo de Pega e Resistência à Compressão foi concluído que não houve formação de um cimento que satisfizesse as normas para cimento Portland. Provavelmente as condições de processamento não foram adequadas à produção de cimento com as matérias-primas utilizadas, havendo a necessidade de incorporação de outros aditivos.

Por outro lado, a DRX mostrou a produção de 50%, 56%, 60%, 68%, 95% de mulita, utilizando moagem de alta energia e sinterização a 1200°C . Esse fato é bastante promissor, pois indica que a mistura de borra de alumínio e PCCs pode ser utilizada para a produção de mulita a temperaturas muito mais baixas que as usuais.

Verificou-se, também, que a adição de carbonato de cálcio e magnésio, nas proporções utilizadas, contribuiu para a formação de fases semelhantes às encontradas no cimento Portland, mas se mostrou prejudicial à formação de mulita.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alterar as variáveis do processamento das matérias primas, como tempo de moagem, velocidade, temperaturas e tempo de sinterização.

Aumentar a quantidade de carbonato de cálcio e magnésio na mistura de borra com os PCCs e em seguida realizar análises químicas como: FRX, DRX, MEV, TG e DTA e repetir o mesmo procedimento adicionando o carbonato de cálcio.

Realizar outras caracterizações físicas do cimento como: massa específica, módulo de finura e expansibilidade de “Le Chatelier”.

Investigar detalhadamente a formação da mulita, utilizando MEV para analisar a morfologia dos grãos da mulita formada.

Estudar outras proporções da mistura de borra, PCCs e carbonato de cálcio e magnésio em uma argamassa.

REFERÊNCIAS

- ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento portland**. 7. ed. São Paulo, 2002. (BT-106).
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653/92. **Materiais pozolânicos** – Especificação. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, dez. de 1996.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732 (EB – 1). **Cimento Portland Comum**. Rio de Janeiro, 1991.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733 (EB – 2). **Cimento Portland de Alta Resistencia Inicial**. Rio de Janeiro, 1991.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 43. **Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2003.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65. **Cimento Portland – Determinação do tempo de pega**. Rio de Janeiro, 2003.
- ABETRE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. **Brasil trata apenas 22% dos resíduos industriais perigosos**. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br>>. Acesso em: mar. 2012.
- ALBUQUERQUE, J. S. V. **Produção de cerâmicas bioativas porosas de apatitas nanométricas para aplicações biomédicas**. 2010.110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- ALBUQUERQUE, J. S. V. **Produção de Biocimentos de Apatitas Nanométricas Aplicados como Sistema de Liberação Controlada de Fármacos**. 2010.199f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO. **O alumínio**. Disponível em:<<http://www.abal.org.br/aluminio/introducao.asp>>. Acesso em: 01 jun. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Básico sobre cimento.** Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/basico/basico-sobre-cimento>>. Acesso em: 04 set. 2012.

BASU, M., PANDE, M., BHADORIA, P.B.S., MAHAPATRA, S.C. **Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review.** Progress in Natural Science 19, p. 1173-1186, 2009.

BAUER, L.A.F. **Materiais de Construção 1.** 4.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1992. p. 35-49.

BELZ, G., CARAMUSCIO. P. **Valorizzazione Delle Ceneri Provenienti Dagli Impianti Di Combustione a Carbone.** ENEL Produzione Ricerca. Disponível em: <http://www.enel.it/eWcm/ricercasviluppo/correlati/960659-1_ALLEGATO-1.pdf> Acesso em: 23 mar. 2012.

BERNARDO, A.C.M. DE SOUZA. **Otimização Estocástica Multi-objetivos na Produção de Cimento Portland com Co-Processamento de Resíduos e Adição de Mineralizadores.** 2009. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2009.

BLYTH, F. **A geology for engineers,** 5th Edition, Edward Arnold (publishers) Ltd, London, p.135-139, 1967.

BROWN, M. T. **Caracterização Petrológica e Química dos Carvões Utilizados em Usinas Termelétricas Brasileiras e as Cinzas Geradas no Processo de Combustão.** 101f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

BUENO, M., I., M., S.; NAGATA, N.; ZAMORA, P., G., P. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos Inter elementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Quim Nova.** Vol. 24, N° 4, 531-539, 2001.

BUTALIA, T. S., WOLFE, W. E. **Market opportunities for utilization of Ohio flue gas desulfurization (FGD) and other coal combustion products (CCPs).** Vol. 2 - Findings, Recommendations, and Conclusions. Department of Civil and Environmental Engineering and Geodetic Science. The Ohio State University, 146 p. 2000.

CABRAL, D., H., P. **Uso de Rejeitos do Granito Rain Forest para a Produção de Revestimentos Cerâmicos com Baixa Absorção de Água.** 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CALARGE, L.M., SILVA, N.I.W., CHIES, F., ZWOSNOK, O. **Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada - Caracterização de cinza pesada.** In: Frankenberg, C.L.C., Raya-Rodrigues, M.T., Cantelli, M. (Org). Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Certificação Ambiental. Porto Alegre: EDIPUCRS, v. 1, p.130-139, 2000.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 5ed. LTC, São Paulo, p.266, 2002.

CARLSON, C., L.; ADRIANO, D., C. Environmental impacts of coal combustion residues. **Journal of Environmental Quality**, v.22, p. 227-247, Apr-Jun. 1993.

CARVALHO, V., O.; SILVA, R., J.; MENON, G., J. **Aplicação das técnicas de otimização no co-processamento de resíduos em fornos rotativos de fábricas de cimento.** Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGET1997_T4403.PDF>. Acesso em: 06 jun. 2013.

CHIES, F.; SILVA, N.I.W.; ZWOSNOK, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão - CIPECAL.** In: Rocha, J.C. & John, U.M. Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. Porto Alegre: Coleção Habitare, v. 4, p. 218-239, 2003.

COLOMBRINI, R., SPADACCIA, J.C. **A utilização de refratários de carbetto de silício no revestimento de cubas de redução de Alumínio.** II Seminário de Tecnologia do alumínio. ANAIS. SÃO PAULO, ABAL/ABM, (1989).

Co-processamento de resíduos indústrias. Produção: **Associação Brasileira De Cimento Portland e o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento.** Disponível em: <<http://www.cimento.org/site/coprocessamento.htm>> Acesso em: 30 ago. 2012.
DA COSTA, J. **Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico**, 9ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p.129-131, 1998.

DÖRRE E, HÜBNER H. **Alumina: Processing, Properties and Applications.** Springer Verlag, Berlin, 1984.

ELRASHIDI, M., A. *et al.* Chemical Composition of leachate of dairy manure mixed with fluidized bed combustion residue. **Journal of Environmental Quality**, v.28, p. 1243-1251, Jul-Aug. 1999.

EROL, M., KUÇUKBAYRAK, S., ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of sintered coal fly ashes. **Fuel** . v. 87 p.34–40. 2008.

FAGAGNOLO. J., B. **Estudo do Processo de Fabricação de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metalurgia do Pó, via Moagem de Alta**

de Alta Energia e Extrusão. 2000. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia da Fabricação. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000.

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. **Revista destaques acadêmicos**, vol. 4, n. 4 - cetec/univates. 2012.

FEITOSA, G., DE OLIVEIRA. **Efeito da Moagem de Alta Energia na síntese de Mulita.** 2011. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

FÉLIX, P., C., G. **Estudo da Viabilidade Técnica da Moldagem por Injeção a Baixas Pressões de Pó Residual de Granito.** 2001. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará. 2001.

GARCIA, J., R.; DE OLIVEIRA, I., R.; PANDOLFILLI, V., C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Revista Cerâmica.** Vol. 53. 2007.

GIAMMUSSO, S.E. **Manual do Concreto.** São Paulo: editora Pini, p.38, 1992.

GOBBO, L., A. **Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no estudo de Cimento Portland.** 2009. 273f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2009.

JEFFERY, G. H. *et al.* **Análise Química Quantitativa.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

JOHN, V., M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio.** 1995. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1995.

KUBASKI, E., T. **Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl.** 2010. 220f. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica de São Paulo. Universidade de São Paulo. 2010.

LODI, V., H. **Viabilidade Técnica e Econômica do Uso de Areia de Britagem em Concretos de Cimento Portland na Região de Chapecó-SC.** 2006. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina convênio Unochapecó. 2006.

LUZ, C. A., CHERIAF, M., ROCHA, J. C., AMBROISE, J., PÊRA, J. Formulação e Aplicações de um Cimento de Baixo Impacto Ambiental (BIA) Obtido com o Fosfógeno Reciclado e com o Clínquer Sulfo-Aluminoso. **Revista Matéria**, v.10, n.3, p. 392–412, 2005.

MAI, E., F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

MARTINS, J., L. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura**. 2001. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2001.

MARINGOLO., V. **Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento**. 2001. 174f Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia). Programa de Pós-Graduação em Mineralogia. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo.

MORAES, M^a. C. C. de S. e B. de. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 2004. 256f. Proposta de Tese (Doutorado em Engenharia). Curso de Doutorado em Ciências dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro.

MOTA, R., C. **Influência da Adição de Cargas Inorgânicas no Desempenho de Produtos Refratários Obtidos a Partir de Borrões de Alumínio**. 2010. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

NAIK, T., R.; VANIKER, S.; SIDDIQUE. R. Role of coal combustion Products in sustainable Construction materials. **The Third International Conference on Fly ash Utilization and Disposal**, CBIP, New Delhi, India, February 2003.

NEDOCHETKO, A. P. F. S., DA CRUZ, A. C., TOFFOLI, S. M. **Peças cerâmicas de alta alumina utilizando resíduo da reciclagem de alumínio em forno de plasma**. Anais do 17 CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais , Foz de Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

OZDEMIR, O., ERSOY, B., CELIK, M.S. **Separation of pozzolonic materials from lignitic fly ash of Tuncbilek Power Station**. In: International Ash Utilization Symposium, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.

PELIZER, L. H., PONTIERI, M.H., MORAES, I. O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Techonology Management & Innovation**, vol. 2. 2007.

PEREIRA, V., G., A. **Avaliação do coeficiente de difusão de cloretos em concretos: influência do tipo de cimento da relação A/C, da temperatura e do tempo de cura.** 2001. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001.

PETRUCCI, E.G.R. **Concreto de Cimento Portland.** 14.ed. São Paulo: editora Globo, p.5-27, 2005.

PINTO, L., A., B., P. **Fabricação de cimento Portland contendo mistura de Escória de aciaria LD e resíduo de granito.** 2012. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória. 2012.

REIJNDERS, L. A normative strategy for sustainable resource choice and recycling. **Resources, Conservation and Recycling.** V. 28, 121 p., 2000.

RIETCHEY, K., D.; KINRAIDE, T., B.; WENDELL, R., R. Interactions of calcium sulfite with soils and plants. **Plant and Solid**, vol.173, p.329-335, 1995.

RISSATO, A., O.; SOUZA, M., L., V., D. **Utilização de cinzas do carvão – uma revisão.** In: Encontro de Pesquisadores de Carvão no Rio Grande do Sul. 1., 1985.v.1, p. 197-206. Anais, Porto Alegre, 1985.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O. , CHIES, O. , DA SILVA, N. L. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais.** Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 202 p., 2006.

SALLES, M. C. F. de. **Fabricação de compósitos com matriz de alumina reforçada comwhiskers de mulita.** 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Curso de Pos – Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais.

SANTOS, R., L., P.; RIBEIRO, P., C.; VIEIRA, D., A.; SANTOS., P., T., A.; SASAKI, J., M.; COSTA, A., C., F., M. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ sintetizada por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.3. 2011. 145-150. ISSN1809-8797.

SANTOS, L. M. **Dinâmica de matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. 142f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2006.

SATOSHI, S., CONTRERAS, C., JUAREZ, H., AGUILERA, A., Serrato, J., **Int. J. Inorg. Mater.** Vol.3, pag. 7- 625, 2001.

SCHNEIDER, H., SCHREUER, J., HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p.329-344, 2008.

SHINZATO, M.C., R. HYPOLITO. **“Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents”**. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2004.

SILVA, N.I.W., CALARGE, L.M., CHIES, F., MALLMAN, J.E., ZWONOK, O. **Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico**. **Cerâmica**, v. 45, p. 184-187, 1999.

SILVA, G., J., B. **Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato**. 2005. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Belo Horizonte, 2005.

SILVA, N. G. **Argamassa de Revestimento de Cimento, Cal e Areia Britada de Rocha Calcária**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2006.

SILVERTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SOLOTEST, Catálogos. Disponível em: <<http://www.solotest.com/catalogos/C6.PDF>>. Acesso em: 01 julh. de 2013.

SOUZA, V., C., G. **Influência das características mineralógicas, físicas e químicas do clínquer de cimento Portland sobre sua moabilidade**. 2007. 396f. Tese (Doutorado em Engenharia) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p.1-184, 2001.

TENORIO, J., A., S.; ARAÚJO, F., G., D., S.; PEREIRA, S., S., R.; FERREIRA, A., V.; ESPINOSA, C., R.; BARROS, A. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al. **Revista Metalurgia e Matéria**. Minas, Ouro Preto, vol.56. abr., jun. 2003.

TENÓRIO, J., A., S.; ESPINOSA, D., C., R. **Recycling of aluminium**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.

TIECHER, F. **Reação de álcali-agregado: avaliação do comportamento de agregados do Sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado**. 2006. 182f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2006

TOTTON, G. E., SCOTT MACKENZIE, D. **Handbook of aluminum: alloy production and materials manufacturing**. Taylor Print, USA, 2003.

VIEIRA, S.C., RAMOS, A.S., VIEIRA, M.T. Mullitization kinetics from silica and alumina-rich wastes. **Ceram. Intern.**, v. 33, p. 59-66, 2007.

WARPECHOWSKI DA SILVA, N. I; *et al.* Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Revista Cerâmica**, São Paulo, vol.45, n.296, nov./dec. 1999. ISSN 0366-6913.

YONEKUBO, A., E. **Caracterização microestrutural do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N*) processado por moagem de alta energia**. 2010. 111f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Setor de Ciências Agrárias e Tecnologia. Ponta Grossa. 2010.

YOSHIMURA, H. N., ABREU, A. P., MOLISANI, A. L., CAMARGO, A. C., PORTELA, J. C. S., NARITA, N. E. **Evaluation of aluminum dross waste as a raw material for refractories**. **Ceramics International**, V. 34, p. 581-591, 2008.

ZHANG, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, vol.49, p. 537-560, 2004.

ZHANG, F.L.; WANG, C.Y.; ZHU, M. Nanostructured Wc/Co composite powder prepared by high energy ball milling. **Scripta Materialia**, vol. 49, p. 205-216, abr. 2003.