

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PÓ DE RETÍFICA EM UMA MATRIZ DE
CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO.

Daniel Vêras Ribeiro

São Carlos

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PÓ DE RETÍFICA EM UMA MATRIZ DE
CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO.**

Daniel Véras Ribeiro

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos / SP

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R484ia Ribeiro, Daniel Véras.
Influência da adição de pó de retífica em uma matriz de
cimento de fosfato de magnésio / Daniel Véras Ribeiro. --
São Carlos : UFSCar, 2006.
128 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2006.

1. Resíduos perigosos. 2. Cimento de fosfato de
magnésio. 3. Solubilização. 4. Lixiviação. 5. Argamassa. 6.
Reutilização. I. Título.

CDD 628.42 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, que sempre me incentivaram e estiveram presentes nos momentos de dificuldades, ajudando-me a dar mais este importante passo em minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal da Bahia, UFBA (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

DANIEL VÉRAS RIBEIRO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 4 DE AGOSTO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Orientador

PPGCEM - UFSCar

Dra. Cátia Fredericci

IPT - SP

Prof. Dr. Bernardo Arantes N.Teixeira

DECiv - UFSCar

“O saber não está na ciência alheia, que se absorve, mas, principalmente, nas idéias próprias, que se geram dos conhecimentos absorvidos, mediante a transmutação, por que passam, no espírito que os assimila. Um sabedor não é armário de sabedoria armazenada, mas transformador reflexivo de aquisições digeridas. A diferença entre sonho e realidade é a quantidade certa de tempo e trabalho.”

Rui Barbosa

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter iluminado meu caminho nestes 26 anos e ter permitido alcançar meus objetivos;

Aos meus pais por tornarem possíveis os passos deste caminho e por estarem sempre a postos nos momentos de adversidades;

Às minhas irmãs, Vanessa e Veruska (*in memoriam*), pelo perene apoio;

Ao Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli pela orientação, confiança e, principalmente, amizade durante os dois anos de desenvolvimento deste trabalho;

À minha querida namorada Iza, por seu amor e apoio durante a execução deste trabalho, passando-me tranquilidade nos momentos de aflição e carinho nas vitórias;

A toda minha família que torceu, mesmo de longe, pela concretização deste sonho;

À ZF SACHS do Brasil Ltda., na figura do engenheiro Paulo Zanotto, por todo o apoio na realização de ensaios fundamentais para a conclusão deste mestrado;

Aos meus amigos Glauber, Guilherme, Polyanne, Márcio, Claudia, Honda, Helder, Ana Milena, Camila e Malu, sempre presentes nesta empreitada, auxiliando no desenvolvimento deste trabalho e, especialmente, a Mateus e André pela convivência ordeira e pacífica ao longo destes 2 anos.

Ao Prof. Dr. Jeferson Libório pela ajuda na realização de ensaios nas instalações da USP/São Carlos e ao Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli pelo auxílio na realização dos ensaios de envelhecimento acelerado;

Aos técnicos de laboratório Walter, Diego, Militão, Binoto e Zé Luis (DEMA), Cléber (CCDM) e Rorivaldo (LIEC) pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos;

À FAPESP pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho;

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este mestrado se completasse.

RESUMO

No presente trabalho, avaliou-se a viabilidade da utilização do cimento de fosfato de magnésio no encapsulamento/inertização de resíduos industriais perigosos orgânicos e inorgânicos e a influência da adição do pó de retífica dos discos de embreagem (resíduo perigoso - classe I) nas propriedades finais de compostos e argamassas formadas por este tipo de cimento. Os cimentos de fosfato de magnésio são materiais formados a partir da reação entre o óxido de magnésio e fosfatos solúveis em água, como o monofosfato dihidrogênio amônio, que se solidificam a temperatura ambiente a partir da formação de fases ligantes hidratadas no material. São cimentos de pega ultra-rápida que adquirem resistência mecânica elevada em um curto intervalo de tempo, se comparados ao cimento Portland comum. Inicialmente, obteve-se um traço para a composição de referência (sem as presenças de resíduo e areia), adicionando-se, a seguir, resíduo nos teores de 10% a 40% em relação à massa de cimento. Estas composições foram então analisadas comparativamente com relação à amostra de referência (0%) no tocante às características físicas e mecânicas, tempo de pega, análise das fases formadas por difração de raios X (DRX) e da microestrutura (MEV), com posterior escolha das 3 composições mais promissoras (contendo 10%, 20% e 30% de resíduo), que foram analisadas quanto à periculosidade (ensaios de lixiviação e solubilização). Após serem aprovados, foram moldados corpos-de-prova de argamassas com os teores de resíduos escolhidos nas etapas anteriores, que foram, então, analisados por ensaios mecânicos (compressão axial e tração por compressão diametral), absorção de água por capilaridade (NBR 9779) e microestrutura (MEV). Para finalizar, as composições e as argamassas passaram por um processo de envelhecimento acelerado artificialmente correspondente a 1 ano para a verificação da durabilidade desta matriz com a presença do resíduo. As análises dos resultados mostraram que o cimento de fosfato de magnésio tem a capacidade de encapsular o pó de retífica, resultando em compostos classe II-A.

INFLUENCE OF THE GRINDING DUST ADDITION IN A MATRIX OF MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENT

ABSTRACT

In the present work, the magnesium phosphate cement use feasibility in the organic and inorganic hazardous industrial wastes encapsulation and the grinding dust of clutch discs influence (hazardous waste - classroom I) in the final properties of composites and mortars formed by this kind of cement was evaluated. The magnesium phosphate cements are material formed from the reaction between the magnesium oxide and soluble phosphates in water, such as the ammonium dihydrogen phosphate, which becomes solid at the ambient temperature from the formation of hydrated phases in the material. They are extreme-fast setting time cements, which acquire high mechanical resistance at early ages, comparing to the ordinary Portland cement. Initially, it was obtained the reference composition proportion constituents (without the waste and sand), adding, later, waste in 10% to 40% contents in relation to the cement mass. These compositions were analyzed comparatively with regard to the reference sample (0%) in regards to the physical and mechanical characteristics, setting time, analysis of the phases formed by DRX and the microstructure (MEV), choosing of the 3 more promising compositions (with 10%, 20% and 30% of waste), that were evaluated by leaching/solubilization tests. After to be approved, mortar specimens with the wastes contents chosen in the previous stages were been molded and analyzed by mechanical tests (axial compression and traction by diametrical compression), water absorption by capillarity (NBR 9779) and comment of the microstructure (MEV). Finally, the compositions and mortars were submitted to an artificially-accelerated aging process corresponding to 1 year to the verification of this waste containing matrix durability with the presence of waste. The analyses of the results showed that the magnesium phosphate cement has the capacity to encapsulate the grinding dust, resulting in composites classroom II-A

SUMÁRIO

| | Pág. |
|---|------|
| BANCA EXAMINADORA | i |
| AGRADECIMENTOS | v |
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | ix |
| SUMÁRIO | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xv |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xvii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 Cimentos de Fosfato de Magnésio..... | 3 |
| 2.2 Estudo e Viabilidade do Uso dos Cimentos de Fosfato de Magnésio | 11 |
| 2.3 Normatização Vigente para a Classificação de Resíduos Sólidos. | 14 |
| 2.4 Uso do Cimento de Fosfato de Magnésio na Estabilização e Solidificação de Resíduos | 15 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 19 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 23 |
| 4.1 Métodos..... | 23 |
| 4.1.1 Caracterização das Matérias Primas | 23 |
| a) Área Superficial Específica..... | 23 |
| b) Massa Específica..... | 24 |
| c) Massa Unitária..... | 24 |
| d) Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas | 24 |
| e) Fração de Orgânicos e Inorgânicos..... | 26 |
| f) Potencial Hidrogeniônico (pH) | 26 |
| g) Composição Química dos Reagentes | 26 |
| h) Formação de Fases (DRX)..... | 27 |
| i) Microestrutura (MEV)..... | 28 |
| 4.1.2 Obtenção e Preparo das Composições e Argamassas | 29 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1.3 | Caracterização dos Corpos-de-Prova..... | 30 |
| a) | Determinação do Tempo de Pega..... | 30 |
| b) | Resistência Mecânica..... | 31 |
| c) | Formação de Fases (DRX)..... | 32 |
| d) | Microestrutura (MEV)..... | 32 |
| e) | Porosidade e Densidade Aparentes..... | 32 |
| f) | Absorção de Água por Capilaridade (NBR 9779)..... | 34 |
| g) | Envelhecimento Artificial Acelerado por Radiação Ultravioleta... | 35 |
| h) | Solubilização e Lixiviação..... | 36 |
| 4.2 | Materiais..... | 38 |
| 4.2.1 | Óxido de Magnésio..... | 39 |
| 4.2.2 | Monofosfato Dihidrogênio Amônio (ADP)..... | 43 |
| 4.2.3 | Ácido Bórico..... | 44 |
| 4.2.4 | Tripolifosfato de Sódio (STPP)..... | 46 |
| 4.2.5 | Pó de Retífica..... | 47 |
| 4.2.6 | Areia..... | 55 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 5.1 | Seleção das “Composições” mais Promissoras..... | 59 |
| 5.1.1 | Tempo de Pega..... | 59 |
| 5.1.2 | Resistência Mecânica..... | 61 |
| 5.1.3 | Formação de Fases (DRX)..... | 65 |
| 5.1.4 | Microestrutura (MEV)..... | 67 |
| 5.1.5 | Porosidade e Densidade Aparentes..... | 71 |
| 5.1.6 | Solubilização e Lixiviação..... | 76 |
| 5.2 | Avaliação de Desempenho das Argamassas..... | 79 |
| 5.2.1 | Resistência Mecânica..... | 80 |
| 5.2.2 | Absorção de Água por Capilaridade..... | 84 |
| 5.2.3 | Microestrutura (MEV)..... | 86 |
| 5.2.4 | Lixiviação e Solubilização..... | 88 |
| 5.3 | Envelhecimento Artificial Acelerado por Radiação Ultravioleta (UV)..... | 90 |
| 5.4 | Estudo da Viabilidade Econômica..... | 101 |
| 5.5 | Discussão Geral..... | 105 |

| | | |
|---|--|-----|
| 6 | CONCLUSÕES..... | 115 |
| 7 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 117 |
| 8 | REFERÊNCIAS | 119 |
| | ANEXO A..... | 127 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 4.1. Condições de ensaio de envelhecimento acelerado. | 36 |
| Tabela 4.2. Procedência das matérias primas utilizadas no projeto de dissertação de mestrado. | 38 |
| Tabela 4.3. Reserva, produção mundial e matéria-prima utilizada no processo de beneficiamento do MgO. | 40 |
| Tabela 4.4. Composição química do MgO obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X. | 42 |
| Tabela 4.5. Caracterização física do MgO virgem e calcinado. | 42 |
| Tabela 4.6. Composição química do monofosfato dihidrogênio amônio (ADP) obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X. | 44 |
| Tabela 4.7. Caracterização física do monofosfato dihidrogênio amônio (ADP). | 44 |
| Tabela 4.8. Composição química do ácido bórico, obtida pelo método de espectrometria de absorção atômica. | 45 |
| Tabela 4.9. Composição química do STPP obtida por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X. | 47 |
| Tabela 4.10. Geração de pó de retifica, proveniente da etapa de acabamento da produção de embreagens, no Brasil. | 48 |
| Tabela 4.11. Resultados de caracterização física e de pH do pó de retífica. | 53 |
| Tabela 4.12. Resultados de solubilização e lixiviação do pó de retifica, segundo as NBR's 10004, 10005 e 10006. | 54 |
| Tabela 4.13. Composição química da areia utilizada na produção das argamassas obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X. | 56 |
| Tabela 4.14. Caracterização física da areia utilizada na produção das argamassas. | 57 |
| Tabela 5.1. Ensaio de Lixiviação/Solubilização das composições de cimento de fosfato de magnésio selecionadas, em função do teor de resíduo adicionado. | 77 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.2. Valores de pH do extrato lixiviado das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo. | 79 |
| Tabela 5.3. Coeficientes de absorção capilar ($T_g \varphi$) das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de areia e resíduo e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2). | 84 |
| Tabela 5.4. Ensaio de Lixiviação/Solubilização das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, em função do teor de resíduo adicionado. | 89 |
| Tabela 5.5. Perda de massa (ΔM) e de volume (ΔV) das composições e argamassas de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica, após submetidas ao envelhecimento artificial acelerado, por um período equivalente a 1 ano, em porcentagem. | 96 |
| Tabela 5.6. Comparação entre os ensaios de solubilização das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, em função do teor de resíduo adicionado com 28 dias e 1 ano de idade. | 100 |
| Tabela 5.7. Custo das Matérias Primas utilizadas no trabalho de dissertação de mestrado. | 102 |
| Tabela 5.8. Custo para a produção de 1 m ³ de material | 103 |
| Tabela 5.9. Consumo de matérias-primas (kg) para a produção de 1 m ³ de material..... | 103 |
| Tabela 5.10. Custo para se para tratar 1 tonelada do resíduo e seu respectivo rendimento (produção). | 104 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 2.1 Representação esquemática da formação de CBPC's. (a) Dissolução do óxido; (b) Formação dos aquosols; (c) Reação ácido-base e condensação; (d) Percolação e formação do gel; (e) Cristalização e saturação [5]. | 8 |
| Figura 3.1. Esquema do projeto experimental (* em massa de resíduo, com relação à de MgO, ** NBR's 10004, 10005, 10006 e 10007)..... | 21 |
| Figura 4.1. Ilustração esquemática da medida indireta do tempo de pega por calorimetria, por meio do gráfico da temperatura em função do tempo [21]. | 31 |
| Figura 4.2. Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779 para a determinação do coeficiente de absorção capilar ($T_g \phi$)..... | 35 |
| Figura 4.3. Caracterização e classificação de resíduos sólidos segundo a NBR 10004..... | 37 |
| Figura 4.4. Micrografias do MgO (a) virgem e (b) calcinado a morte. | 42 |
| Figura 4.5. Distribuições do tamanho de partículas do MgO, calcinado e virgem. | 43 |
| Figura 4.6. Etapas do processo de produção de revestimentos de embreagem. | 49 |
| Figura 4.7. Revestimento de embreagem e sua posição numa embreagem completa. | 49 |
| Figura 4.8. Micrografias do pó de retífica obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando: (a) Aspecto geral; (b), (c), e (d) Diferentes formas da fração orgânica; (e) e (f) Forma da fração inorgânica. | 50 |
| Figura 4.9. Difratoograma do pó de retífica..... | 51 |
| Figura 4.10. Distribuição do tamanho de partículas do pó de retífica. | 52 |
| Figura 4.11. Distribuição granulométrica da areia utilizada na produção das argamassas e limites que a classificam como “areia fina – faixa 2”, segundo a NBR 7211..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.1. Tempo de pega das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado. | 59 |
| Figura 5.2. Temperatura máxima de reação de endurecimento das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado. | 60 |
| Figura 5.3. Resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado. | 61 |
| Figura 5.4. Resistência à tração por compressão diametral das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado. | 62 |
| Figura 5.5. Resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica em função da idade. | 64 |
| Figura 5.6. Resistência à tração por compressão diametral das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica em função da idade..... | 64 |
| Figura 5.7. DRX das composições aos (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias..... | 66 |
| Figura 5.8. Sobreposição de parte do difratograma aos 7 dias de idade. | 67 |
| Figura 5.9.A. Micrografias das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. (a) e (b) 0%; (c) e (d) 10%. | 68 |
| Figura 5.10. Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) grãos de MgO não reagidos e (b) aglomerado de tripolifosfato de sódio..... | 70 |
| Figura 5.11. Resultados da porosidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo para amostras secas ao ar ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $70 \pm 5\%$)..... | 72 |
| Figura 5.12. Resultados da porosidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo para amostras secas em estufa (100°C), 24 horas antes da realização dos ensaios. | 73 |
| Figura 5.13. Distribuição do tamanho de poros obtidos por meio do método de porosimetria de mercúrio (Hg) das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo diversos teores de pó de retífica. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.14. Densidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado para amostras secas ao ar..... | 75 |
| Figura 5.15. Densidade aparente das composições em função do teor de resíduo adicionado para amostras secas em estufa (100° C) 24 horas antes da realização dos ensaios..... | 76 |
| Figura 5.16. Resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função da idade e dos teores de resíduo e areia utilizados..... | 81 |
| Figura 5.17. Resistência à tração por compressão diametral das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função da idade e dos teores de resíduo e areia utilizados..... | 82 |
| Figura 5.18. Resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de resíduo e de areia utilizados..... | 83 |
| Figura 5.19. Resistência à tração por compressão diametral das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de resíduo e de areia utilizados..... | 83 |
| Figura 5.20. Valores dos coeficientes de absorção capilar em função dos teores de resíduo e de areia das argamassas de cimento de fosfato de magnésio..... | 85 |
| Figura 5.21. Micrografias das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, contendo: (a) e (b) 0%; (c) e (d) 10%; (e) e (f) 20%; (g) e (h) 30% de resíduo..... | 87 |
| Figura 5.22. Micrografias mostrando: (a) grão de areia disperso na matriz de cimento de fosfato de magnésio; e (b) grãos de MgO acumulados em uma região onde havia um grão de areia..... | 88 |
| Figura 5.23. Disposição dos corpos-de-prova de (a) argamassa e (b) composições na máquina de envelhecimento artificial acelerado..... | 91 |
| Figura 5.24. Alterações no aspecto das composições de cimento de fosfato de magnésio quando submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV)..... | 92 |

- Figura 5.25. Variação dos valores de resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica..... 93
- Figura 5.26. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica..... 94
- Figura 5.27. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, em função do teor de resíduo adicionado, em comparação às amostras com 28 dias..... 95
- Figura 5.28. Fotografias dos (a) corpos-de-prova das composições aos 28 dias de idade que apresentaram eflorescências em suas superfícies e (b) do pó das eflorescências raspado da superfície dos CP's..... 96
- Figura 5.29. Micrografias do pó das eflorescências, extraído da superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento. 98
- Figura 5.30. Difratoograma do pó das eflorescências, obtido a partir da superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. 99

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| ADP | Ammonium Dihydrogen Phosphate – Monofosfato dihidrogênio amônio |
| ASTM | American Society for Testing and Materials Standards |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller - Ensaio para determinação de área superficial específica |
| BSE | Back scatered electrons - Elétrons retroespalhados |
| CADRI | Certificado de Aprovação de Destinação de Resíduos Industriais |
| CBPC's | Chemically Bonded Phosphate Ceramics – Cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas |
| CP | Corpo-de-Prova |
| D_A | Densidade aparente |
| DRX | Difração de Raios X |
| E | Campo elétrico |
| eV | Eletron-volt |
| EDS | Energy Dispersive Spectroscopy - Espectroscopia de energia dispersiva |
| EUA | Estados Unidos da América |
| Hg | Mercúrio |
| Hz | Hertz (s^{-1}) |
| H_2 | Hidrogênio |
| H_2O | Água |
| JCPDS | Joint Committe on Power Diffraction Standards |
| KV | Quilovolt (10^3 volts) |
| L | Comprimento do corpo-de-prova |
| mA | Miliampere |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MgO | Óxido de Magnésio |
| Min | Minuto |
| MPa | Megapascal |
| M_s | Massa seca |

| | |
|---------------|---|
| M_u | Massa úmida |
| M_i | Massa imersa |
| n | Número inteiro correspondendo à ordem de difração |
| NBR | Norma Brasileira |
| NM | Norma Mercosul |
| N_2 | Nitrogênio |
| P | Carga máxima suportada pelo corpo-de-prova |
| PF | Perda ao Fogo |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| P_A | Porosidade aparente |
| P_{ap} | Pressão aplicada |
| R_c | Resistência mecânica à compressão |
| R_i | Raio de intrusão de mercúrio. |
| R_T | Resistência mecânica à tração por compressão diametral |
| SE | Secondaries electrons - Elétrons secundários |
| STPP | Sodium Tripoliphosphate - Tripolifosfato de sódio |
| T | Temperatura |
| ΔT | Varição de temperatura |
| t | Tempo |
| t_1 | Tempo em que a taxa máxima de aumento de temperatura ocorre |
| t_2 | Tempo em que a temperatura máxima foi atingida |
| UR | Umidade Relativa do ar |
| UV | Ultravioleta |
| VMP | Valor Máximo Permitido |
| W | Watts |
| % | Porcentagem |
| $^{\circ}C$ | Grau Celsius |
| γ_{LV} | Energia de interface mercúrio-ar |
| ϕ | Diâmetro do corpo-de-prova |
| θ | Ângulo de difração de raios X |
| λ | Comprimento de onda |

| | |
|----------------|---|
| ρ | Densidade do material |
| ρ_L | Densidade do líquido |
| $\rho_{mist.}$ | Densidade da mistura seca |
| $\rho_{res.}$ | Densidade do resíduo |
| φ | Coefficiente de absorção capilar ($\text{Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$) |
| ω | Ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra |

1 INTRODUÇÃO

A crescente atividade industrial mundial e a ausência de programas eficazes de gestão de resíduos fazem com que cada vez mais resíduos sejam gerados sem que haja uma correta utilização ou disposição destes, proporcionando um passivo ambiental que compromete a qualidade de vida das futuras gerações. Uma boa parte destes resíduos é perigosa e contém elementos que podem prejudicar a saúde humana, bem como contaminar o solo e lençóis freáticos. Enquanto em um passado não muito distante a produção de resíduos era de algumas dezenas de kg/hab.ano, países altamente industrializados, como os Estados Unidos, produzem atualmente mais de 700 kg/hab.ano. No Brasil, o valor médio verificado nas cidades mais populosas é da ordem de 180 kg/hab.ano.

Devido à natureza diversa da composição física e química dos resíduos, técnicas comuns de solidificação e estabilização não podem ser usadas sempre. Resíduos perigosos requerem que seus contaminantes sejam imobilizados. No entanto, os que apresentam compostos voláteis não podem ser tratados eficientemente a altas temperaturas. Esta necessidade crítica do desenvolvimento de uma tecnologia de estabilização e tratamento a baixas temperaturas foi a principal motivação para o estudo das cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas (CBPC's).

Na classe das CBPC's, os cimentos de fosfato de magnésio são materiais formados a partir da reação entre o óxido de magnésio e fosfatos solúveis em água, como o monofosfato dihidrogênio amônio, que se solidificam a temperatura ambiente a partir da formação de fases ligantes hidratadas no material. São cimentos de pega ultra-rápida que adquirem resistência mecânica elevada em um curto intervalo de tempo, se comparados ao cimento Portland comum (Tipo I, por exemplo). Tal característica vem permitindo seu emprego como material de reparo de estruturas danificadas que necessitam ser prontamente reutilizadas. Além disso, possuem características de fácil

moldabilidade, baixa densidade e boa aderência a metais, que poderiam ser utilizadas em inúmeras aplicações ainda não exploradas.

Neste trabalho, buscou-se estudar a inertização de um resíduo da indústria automotiva, conhecido como pó de retífica, em uma matriz de cimento de fosfato de magnésio e sua influência nas propriedades destas matrizes. Este resíduo foi utilizado no presente trabalho devido às suas características bastante peculiares, pois é constituído na forma de um pó com constituição variada (partículas metálicas e de resina e elastômeros).

A matriz deve possuir composição, porosidade, fases e propriedades adequadas que viabilizem sua utilização em outras aplicações que não seja como material de reparo. Até então, desde a Segunda Guerra mundial, quando foi desenvolvido para reparos rápidos de aeroportos e estradas, esse material foi praticamente esquecido. Hoje, com o desenvolvimento da construção civil (estruturas leves a prova de incêndio), da indústria cerâmica, além das exigências de isolamento térmica, elétrica e acústica de alguns materiais, esses cimentos tornaram-se novamente importantes dadas suas características intrínsecas que, combinadas às de outros materiais, abrem a possibilidade para o surgimento de novos compósitos com propriedades especiais.

Os objetivos deste trabalho são, sob um aspecto geral, estudar o efeito da adição de componentes orgânicos e inorgânicos, presentes conjuntamente em um resíduo da indústria automotiva, nas características de cimentos de fosfato de magnésio para a obtenção de um material compósito, obtendo um material que possa ser uma alternativa para a adequação deste resíduo às diretrizes das normas brasileiras. De forma específica, busca-se:

- Avaliar física e quimicamente compósitos à base de cimentos de fosfato de magnésio, visando a inertização de resíduos industriais perigosos;
- Determinar os teores ótimos de adição, avaliando sua influência no tempo de reação e verificando a formação de fases.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Cimentos de Fosfato de Magnésio

Por definição, cimento é um material de ligação desenvolvido a partir de um estado líquido ou plástico por reações químicas que podem gerar resistência e elasticidade a um corpo endurecido contendo grandes quantidades de *fillers*. De acordo com esta definição, três tipos de cimentos podem ser identificados. Cimentos hidráulicos, como o cimento Portland e cimentos de alumina, que apresentam reação (pega) por hidratação quando reagem com a água; cimentos por precipitação, que têm reação inicial (pega) devido às reações de trocas de íons. O terceiro tipo de cimento é um material desenvolvido por meio de reações entre um componente ácido e outro básico sendo, portanto, chamados de cimentos ácido-base. Os produtos de reação, usualmente um sal ou gel, formam uma matriz de cimento em que os *fillers* estão dispersos [1, 2].

Sorel (*apud* SHAND) [3] anunciou, em 1867, a descoberta de um excelente cimento formado a partir da combinação de óxido de magnésio e uma solução de cloreto de sódio. As primeiras aplicações comerciais destes dois componentes foram descritas em patentes datadas de 1942 para se produzir rochas artificiais para trabalhos de arte.

No entanto, o estudo mais detalhado para o desenvolvimento destes materiais se intensificou apenas em 1951, quando Kingery [4] reagiu vários óxidos inorgânicos com uma solução de ácido fosfórico. Desde então, um grande número de patentes têm sido registradas para reparo de rodovias, inertização de resíduos e produtos para a aplicação em bioengenharia [5]. Uma inspeção nestas patentes [6, 7, 8, 9, 10] mostra que todas usam a reação entre a magnésia e o fosfato ácido de amônio como uma fonte primária para a pega rápida e alta resistência da mistura. As variações das composições utilizadas nas patentes aumentaram a partir do uso de diferentes fontes de matérias primas, materiais inertes para reduzir custo e retardantes para controlar a taxa de reação.

A reação entre a magnésia e o fosfato ácido de amônio é muito rápida e exotérmica, e os materiais muitas vezes não podem ser usados naturalmente. Dessa forma, o uso de magnésia calcinada ou queimada a morte é sugerida. Os atuais produtos comerciais são formulados com material inerte barato como areia, cinza volante, dentre outros para controlar a taxa de reação ou tempo de pega e, ao mesmo tempo, gerar alta resistência inicial à compressão. Cimentos de fosfato para aplicações comerciais são geralmente baseados nas reações entre um óxido metálico e um sal ácido ou derivado de ácido fosfórico [2].

Os componentes ácidos podem ser da família dos fosfatos, um ácido de Lewis (ex: cloreto ou sulfeto de magnésio) ou até mesmo um reagente químico orgânico (ex: ácido poliacrílico ou eugenol). As bases são geralmente óxidos metálicos, tais como o óxido de magnésio, silicatos, entre os quais se destaca a *wolastonita*, ou mesmo vidros sílico-aluminosos que se decompõem na presença destes ácidos [2].

Estes cimentos pertencem à família das chamadas “chemically bonded phosphate ceramics” (CBPC’s), uma nova classe de materiais inorgânicos que possuem propriedades físico-químicas especiais que, ao contrário da maioria das cerâmicas avançadas, são obtidas processando o material a temperatura ambiente [11], podendo ser combinados com vários outros materiais para formar materiais compósitos e satisfazendo às necessidades de materiais de alto desempenho [2].

Se comparado aos cimentos hidráulicos em geral, cujas reações de pega ocorrem também à temperatura ambiente, esta classe de cimentos possui propriedades superiores, tanto mecânicas quanto químicas, fruto de inovações no processamento, manipulação microestrutural e modificação composicional. Isso se deve principalmente ao seu tipo de ligação química, uma mistura majoritária de ligações iônica-covalentes, muito mais fortes que as forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio encontradas nos cimentos hidráulicos tradicionais [11].

O grande atrativo desta nova classe de cerâmicas moldáveis é que razoáveis resistências mecânicas, além de uma excelente dureza, podem ser obtidas processando o material sem a necessidade de fusão ou sinterização,

operações estas que aumentam o preço final do produto, pois consomem mais energia e ocorrem geralmente a elevadas temperaturas [11, 12]. Em outras palavras, esta classe de cimentos é economicamente e tecnologicamente atrativa, uma vez que consegue aliar o baixo custo e menor consumo de energia encontrado no processamento dos cimentos hidráulicos tradicionais com as privilegiadas propriedades físico-químicas antes só vistas nas cerâmicas avançadas. Comparado aos plásticos, estes cimentos possuem ainda outros atrativos como a não toxicidade e a não inflamabilidade [12].

Dentre os diferentes tipos de cimentos ácido-base, um em especial possui uma fase ligante de fosfato de magnésio que se solidifica à temperatura ambiente por eliminação de água (como nos cimentos hidráulicos tradicionais), mas em curtos períodos de tempo (segundos a horas, dependendo dos constituintes). São os chamados cimentos de pega ultra-rápida, formados a partir de uma reação química entre uma solução aquosa de fosfatos (ácidos) com o óxido de magnésio (base) e, quando necessário, na presença de outros agregados para enchimento ou reforço (ex: fibras).

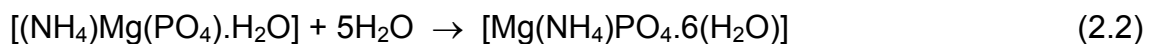
Tão logo estas matérias primas são misturadas à temperatura ambiente, ocorrem reações exotérmicas que levam à formação de fases hidratadas de fosfato de amônio e magnésio insolúveis em água. O principal produto destas reações é uma fase cristalina, ligante, hexahidratada, chamada *struvita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), formada a partir da reação a seguir.



Outras fases, tais como a *dittmarita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a *schertelita* [$(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], e a *stercorita* [$\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] são comumente observadas durante a hidratação, enquanto a *hanaita* [$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], a *newberita* [$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] e outros hidratos de fosfato adicionais são menos freqüentemente encontrados [13].

A *struvita* é uma fase termicamente estável, em ar, até a temperatura de 55°C e, a partir desta temperatura, se decompõe tanto pela perda de moléculas de H_2O quanto pela de NH_3 de sua estrutura, formando assim um composto

amorfo que quimicamente corresponde ao MgHPO_4 . Este composto quando em presença de água, à temperatura ambiente, se rehidrata, formando novamente a fase de origem (*struvita*), como também outras fases amorfas e/ou cristalinas. O tipo de fase a ser formada após a rehidratação dependerá principalmente da quantidade de amônia deixada em sua estrutura, e a recristalização em *struvita* se dará somente com a disponibilidade de moléculas de NH_3 no composto. Por outro lado, se a *struvita* é tratada termicamente, mas em presença de água a 80°C haverá também sua decomposição porém, diferentemente da ocorrida ao ar, ocorrerá pela perda de parte das moléculas de H_2O , sem haver perda alguma das moléculas de NH_3 . Forma-se assim uma nova fase hidratada chamada de *dittmarita*, que possui a vantagem de ser termicamente mais estável que a *struvita*, pois se decompõe à 221°C . Além disso, esta fase, quando submetida ao mesmo tratamento térmico do composto MgHPO_4 em excesso de água, tem o poder de se recristalizar exclusivamente em *struvita*, de acordo com a equação 2.2, sem a formação de qualquer uma das fases secundárias, amorfas ou hidratadas, antes mencionadas. Tanto a *struvita* quanto a *dittmarita* são tanto quimicamente quanto estruturalmente parecidas e a transformação de uma na outra não ocasiona qualquer dano microestrutural à peça moldada [14]. A *dittmarita* é a fase dominante quando a reação é rápida e a *struvita* domina quando a reação é lenta [14].



Dentre as diversas matérias primas básicas utilizadas para na fabricação dos cimentos de fosfato de magnésio, destacam-se o MgO calcinado, a dolomita calcinada e os aluminatos de alcalinos e alcalinos terrosos. Dentre os componentes ácidos, destacam-se: (1) os fosfatos de metais alcalinos e de amônio; (2) as soluções de fosfato de amônio contendo ortofosfatos, pirofosfatos e polifosfatos entre eles os tripolifosfatos e (3) os fosfatos de alumínio [2]. Destes, o composto mais largamente utilizado é o monofosfato dihidrogênio amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) também conhecido como ADP.

O tempo de reação destes cimentos é bastante curto e dependente de vários fatores, embora inúmeros aditivos minoritários possam ser adicionados como agentes retardadores da reação, entre eles: (1) cloreto de sódio; (2) fluoretos, silicofluoretos e os fluoretos ácidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos; (3) ácido bórico e boretos ácidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos e de amônio e (4) os ésteres de ácido bórico.

Os materiais inertes que por vezes entram em sua composição são: areia, cinza volante (“fly ash”), argilominerais e outros que, apesar de pouco influenciar na taxa de reação, aumentam sua resistência mecânica a compressão em curtos períodos de tempo. Igualmente importantes são as fibras que, comprovadamente elevam a tenacidade do material tornando-o menos frágil [2].

O mecanismo de pega (“setting”) dos cimentos de fosfato de magnésio permaneceu por algum tempo imperfeitamente explicado. Alguns autores consideram que se dá por meio de uma solução de íons formada a partir da dissolução de uma solução aquosa de fosfatos e de parte do MgO presente, em que o aparecimento e o desenvolvimento das fases hidratadas ocorre por nucleação e crescimento em inúmeros pontos da solução [15, 16].

Outro estudo considera que a reação do MgO com o ADP se inicia a partir da formação de um gel hidratado de um complexo amorfo de fosfato de magnésio em que, com o passar do tempo, ocorre a cristalização deste gel e a formação das fases hidratadas antes mencionadas [2]. Contudo, um estudo recente de Péra e colaboradores [13] sugere um outro mecanismo: tão logo a água é adicionada à mistura sólida de ADP com MgO, ocorre a solubilização do ADP até um ponto de saturação quando, concomitantemente, se inicia a molhabilidade do MgO presente pelas moléculas de água. Durante este período, ocorre uma mudança brusca no pH da solução, ocasionando uma posterior dissociação do MgO presente, a partir de uma reação ácido-base. A cristalização das fases hidratadas começa quando os íons Mg^{+2} dissociados em solução são complexados na forma de $Mg(H_2O)_6^{+2}$ e substituem as moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do óxido básico. Ao contrário das moléculas de água que ocasionam a dissociação do MgO, os complexos do

tipo $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ continuam adsorvidos à sua superfície, cobrindo-a progressivamente. Em seguida ocorre a complexação entre os íons PO_4^{3-} e NH_4^+ e os $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ antes adsorvidos, dando origem as fases hidratadas presentes no material.

Wagh e Jeong [5] propuseram que a cinética destas transformações é muito similar àquela de um processo sol-gel convencional de fabricação de cerâmicas e pode ser descrita de acordo com a Figura 2.1.

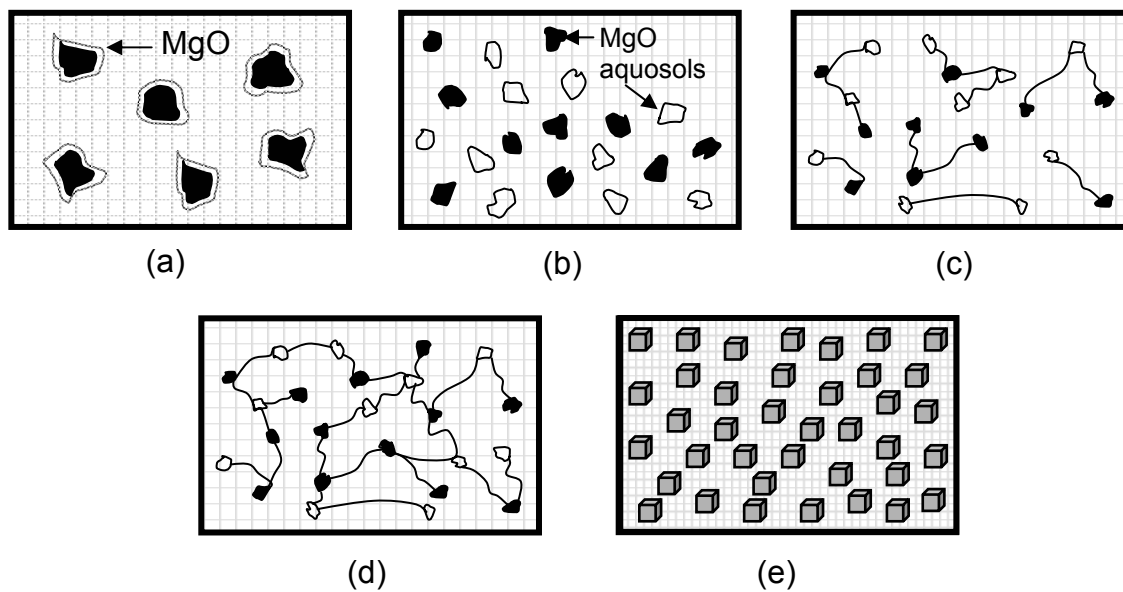


Figura 2.1 Representação esquemática da formação de CBPC's. (a) Dissolução do óxido; (b) Formação dos aquosols; (c) Reação ácido-base e condensação; (d) Percolação e formação do gel; (e) Cristalização e saturação [5].

- Dissolução de óxidos e formação do sols por hidrólise

Quando óxidos metálicos são agitados em solução ácida, eles se dissolvem lentamente na solução, liberando seus próprios metais que contém ânions (que contém oxigênio) e cátions (Figura 2.1a – dissolução). Os cátions reagem com moléculas de água e formam “aquosols”, carregados positivamente por hidrólise (Figura 2.1b – hidratação). A dissolução e a hidrólise são o passo de controle na formação de CBPC's.

- Reação ácido-base e formação do gel por condensação

Os sols reagem com anions de fosfato aquoso (Figura 2.1c) para formar os sais hidrofosfatos, enquanto os prótons e o oxigênio reagem para formar água. Os hidrofosfatos recém-formados formam uma rede de moléculas em solução aquosa que leva à formação de um gel (Figura 2.1d).

- Saturação e cristalização do gel numa cerâmica

Quando essa reação se processa, introduz cada vez mais produtos de reação para o gel e ele engrossa. Quando está suficientemente grosso, o gel cristaliza em torno de um núcleo não-reativo de cada grão de óxido metálico dentro de uma rede cristalina bem conectada que cresce numa cerâmica monolítica (Fig. 2.1e).

O passo de dissolução determina quais óxidos formarão uma cerâmica e quais não formarão, enquanto a hidratação determina a faixa de pH em que a cerâmica será formada. A formação de uma cerâmica bem cristalizada ou um precipitado pobremente cristalizado dependerá de como (lentamente ou rapidamente) a solução dos óxidos ocorre numa solução ácida. A reação ácido-base é exotérmica e aquece a mistura. Além disso, os dois requisitos básicos para a formação de uma CBPC bem cristalizada são:

- 1) A solubilidade dos óxidos em solução deveria ser suficientemente alta para a formação de um gel saturado, mas, ao mesmo tempo, suficientemente baixa para permitir a lenta cristalização do gel;
- 2) A taxa de produção exotérmica de calor e, portanto, a taxa de dissolução dos óxidos deve ser suficientemente baixa para permitir que o gel de fosfato se cristalice lentamente numa rede cristalina bem ordenada, sem interrupção, e cresça numa cerâmica monolítica.

Portanto, estes dois requisitos impõem limites superiores e inferiores na solubilidade dos óxidos. Se a solubilidade dos óxidos é muito alta, obtém-se um precipitado, enquanto que, se é muito baixa, os óxidos não reagirão [5].

A microestrutura final deste cimento após sua hidratação é formada principalmente por “agulhas” (cristais) de *struvita* que crescem ao redor dos grãos remanescentes de magnésia, desenvolvendo assim uma rede

interconectada cimentante que se adere tanto aos grãos quanto aos demais constituintes (materiais inertes) presentes na matriz [13].

A literatura relata que muitas são as variáveis que influenciam a porosidade, a resistência mecânica e a estabilidade química de cimentos a base de fosfato de magnésio. Entre elas, o tipo e a quantidade do retardante [17, 18, 19, 20], a relação molar entre os componentes ácidos (fosfatos) e básicos (MgO) na composição do cimento [13, 15, 17, 18, 20, 21], o tamanho e a área superficial do MgO utilizado [13, 17], a umidade e a temperatura de pega inicial, o volume de água adicionado durante sua preparação [16, 21], além do tipo e da concentração dos materiais inertes utilizados [17, 20, 22]. A maioria destes estudos visou avaliar de que forma pode-se melhorar tanto o processamento quanto a formulação deste material, para que se otimizem suas propriedades mecânicas (tração, compressão, tenacidade à fratura, desgaste por abrasão, etc.) em curtos períodos de tempo (horas), quase que exclusivamente para uma única aplicação: reparo rápido de estruturas danificadas.

Péra e colaboradores [22] mostraram que a resistência mecânica desenvolvida nesta classe de cimento com 3 horas de envelhecimento é comparável a de um cimento Portland envelhecido após 28 dias.

Sant'anna e Morelli [20, 23] destacaram em seus estudos que os cimentos de fosfato de magnésio, sendo porosos e formados predominantemente por poros de tamanhos nanométricos desenvolvidos como resultado do processo de hidratação do material, conseguem aliar porosidade e resistência mecânica não vista em muitas classes de materiais fabricados com técnicas sofisticadas de processamento. São cimentos que além da privilegiada propriedade mecânica, são facilmente moldáveis, podendo ser fabricados com a incorporação de pigmentos, aceitando pinturas, coberturas poliméricas e esmaltações, aderindo muito bem a vários materiais, particularmente ao aço, o que abre uma grande possibilidade para a combinação com estruturas metálicas [24]. A literatura aponta muitas das suas possíveis aplicações, que incluem desde produtos moldáveis a componentes para áudio, isolantes acústicos, selos elétricos, chapas e painéis a prova de balas, colas inorgânicas

resistentes às altas temperaturas e outras aplicações que ainda não foram devidamente exploradas [12, 14].

2.2 Estudo e Viabilidade do Uso dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

As elevadas propriedades mecânicas destes cimentos, sua excelente moldabilidade e facilidade para copiar detalhes de um molde, seu curto tempo de pega e baixa expansão dimensional, aliada a alta estabilidade química em presença de água, faz com que este material nanoporoso seja um substituto em potencial para os moldes de gesso, largamente utilizados em processos de conformação por colagem de barbotina [25].

Da mesma forma que na reação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) com a água, os cimentos de fosfato de magnésio geram uma rede de capilares tipo “agulhas” separados por alguns décimos de microns de diâmetro [26].

Um promissor campo de aplicação dos cimentos de fosfato de magnésio é o ramo da construção civil, principalmente como material de reparo, devido à sua secagem rápida e alta resistência inicial [13, 27].

Os cimentos de fosfato de magnésio, conforme já mencionados, são materiais de fácil moldabilidade, aderência e elevada resistência mecânica. Hall & Stevens [21] produziram cimentos de fosfato de magnésio com resistência mecânica à compressão de 60MPa com 7 dias de cura com uma densidade aparente de $2,10 \text{ g/cm}^3$. Por outro lado, Yang & Wu [17] relataram que cimentos com resistências à compressão de 83 MPa com 7 dias de cura foram obtidos sem a adição de fibras ou qualquer outro agregado de reforço à matriz do cimento. Resistências mecânicas à compressão maiores que 60 MPa são facilmente encontradas em concretos e argamassas de alto desempenho, contudo eles são relativamente pesados, e possuem densidades usualmente maiores que $2,4 \text{ g/cm}^3$ [28, 29, 30, 31].

Desta forma, a menor densidade aparente dos cimentos de fosfato de magnésio comparada à dos concretos e argamassas de alto desempenho,

aliada à sua elevada resistência mecânica em curtos intervalos de tempo, possibilita seu uso como substituto dos chamados concretos estruturais leves.

O concreto estrutural leve é usualmente produzido a partir da introdução de ar ou de agentes aerantes que se decompõe durante sua fabricação, deixando poros na sua matriz que diminuem sua densidade aparente [33, 34, 35]. Apesar do menor peso das estruturas e maior grau de isolamento termo-acústico dos concretos leves comparados aos concretos de alto desempenho, a diminuição da densidade mediante a incorporação de ar na matriz vem ocasionando um decréscimo acentuado na resistência mecânica a compressão destes materiais. Coimbra e Morelli [35, 36] também observaram o mesmo comportamento em argamassas de baixa densidade. Isso porque a estrutura porosa criada intencionalmente por este mecanismo é predominantemente formada de poros de grande tamanho [33, 37]. Isso faz com que concretos estruturais leves de resistências mecânicas maiores que 50 MPa sejam dificilmente produzidos [29].

O fato destes cimentos se aderirem bem a diferentes materiais gera a possibilidade de sua utilização na forma de compósitos com agregados de menor densidade que a da matriz do cimento. Ou seja, a partir do uso de agregados leves, possivelmente não haveria a necessidade da utilização dos mecanismos usuais de introdução de poros (ar injetado e agentes aerantes) que podem comprometer a resistência mecânica dos concretos estruturais. Isso porque as argamassas a base de cimento de fosfato de magnésio possuem menores densidades que um concreto tradicional.

Dentre os aditivos e agregados que podem ser utilizados, encontram-se os polímeros poliacrílicos solúveis ou insolúveis em água que, em baixas concentrações, proporcionam além de uma maior trabalhabilidade, uma melhoria nas propriedades mecânicas dos concretos, diminuindo o volume de poros de maior tamanho ($> 0,2 \mu\text{m}$) presentes na matriz deste material [38, 39, 40].

Recentes estudos [41] mostram que uma formulação que utiliza alguns aditivos aos cimentos de fosfato de magnésio aumenta seu poder isolante, o que não deixa de ser uma vantagem se tais materiais forem empregados

também como elementos de vedação lateral (paredes pré-fabricadas) e não somente em aplicações estruturais.

Vale destacar que o mercado de materiais para construção civil vem se modificando aos poucos, privilegiando aqueles produtos mais adequados para dar uma resposta rápida às exigências funcionais e estéticas de fácil aplicabilidade, montagem “enxuta”, integrabilidade com as instalações, reciclabilidade e baixo impacto ambiental. Cresce a utilização de estruturas previamente moldadas, de alto isolamento termo-acústico, de superfícies para assentamento retificadas com a finalidade de permitir a utilização de argamassas colantes com juntas finíssimas, acelerando assim as operações nos canteiros de obra [42], proporcionando a edificação de estruturas mais esguias, o que pode ser conseguido com o uso de um material que consegue aliar alta resistência mecânica e baixo peso, como é o caso dos cimentos de fosfato de magnésio.

Recentemente, devido à preocupação ambiental, o cimento de fosfato de magnésio tem sido visto como um material promissor para aglutinação de areia em alguns tipos de moldes de fundição a frio confeccionados e outros tipos de resíduos perigosos. Neste sentido, os cimentos apresentam poder aglutinante, conferindo resistência mecânica ao manuseio, e, sobretudo colapsibilidade (devido à decomposição das fases hidratadas), característica essencial para a retirada da peça após a solidificação.

Além de todas essas possibilidades de utilização, o cimento de fosfato de magnésio é utilizado também na confecção de biomateriais, como ossos e cimentos dentários [27].

Nesse âmbito, ainda que a classe dos cimentos de fosfato de magnésio seja conhecida, porém pouco explorada, a busca por uma melhor adequação de suas características e o entendimento do efeito de outros constituintes - como os presentes em resíduos industriais - nas propriedades finais representa uma contribuição de grande importância para as áreas de desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais.

2.3 Normatização Vigente para a Classificação de Resíduos Sólidos.

No Brasil, as normas que classificam, normatizam a amostragem, os ensaios de lixiviação e a obtenção de seus substratos são as NBR's 10004 ("Resíduos Sólidos – Classificação"), 10005 ("Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos"), 10006 ("Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos") e 10007 ("Amostragem de resíduos sólidos").

A NBR 10004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A periculosidade do resíduo é analisada em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. De acordo com a NBR 10004/2004, os resíduos sólidos podem ser classificados como:

- Classe I – perigosos: são aqueles que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde ou ao meio ambiente;

- Classe II – Não perigosos

// *A* – não inertes: são aqueles que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, sem se enquadrarem na classe I;

// *B* – inertes: são aqueles que, por suas características intrínsecas, não oferecem riscos à saúde e que não apresentam constituintes solúveis em água em concentrações superiores aos padrões de potabilidade.

A NBR 10005 fixa os requisitos exigíveis e o método para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 como classe I - perigosos e classe II – não

perigosos. Lixiviação é o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

A NBR 10006 fixa os requisitos exigíveis e método para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 como classe II A – não inertes e II B – inertes.

Os procedimentos para a amostragem de resíduos sólidos são apresentados na NBR 10007, seja o resíduo homogêneo ou composto. A norma estabelece diretrizes para a preparação para a amostragem, identificação e ficha de coleta, além de requisitos de segurança e transporte.

2.4 Uso do Cimento de Fosfato de Magnésio na Estabilização e Solidificação de Resíduos

Recentemente, o desenvolvimento de processos de estabilização de resíduos a temperatura ambiente tem sido uma preocupação crescente de governos e empresas privadas devido às leis de responsabilidade ambiental se tornarem cada vez mais rígidas. Entre estes processos, destaca-se o uso do cimento de fosfato de magnésio, que, de acordo com recentes estudos, tem grande capacidade de estabilizar resíduos com elevadas concentrações de sais [43], produtos de fissão [1, 44] e mercúrio [1, 45], dentre outros.

O Laboratório Nacional Argonne (EUA) desenvolveu um cimento de fosfato de potássio de magnésio (chamado ceramicrete), que preencheu as necessidades para materiais estabilizarem e encapsularem resíduos radioativos e perigosos estocados no Complexo do Departamento de Energia dos Estados Unidos [1, 46].

Os materiais para estabilização de resíduos que têm sido utilizados a partir da segunda metade do século passado são os vidros para resíduos nucleares com altos níveis de contaminantes e os cimentos convencionais para resíduos com baixo nível de contaminantes e grandes volumes. No entanto, estas tecnologias não são inteiramente satisfatórias em desempenho. A

vitrificação de resíduos nucleares com altos níveis de contaminantes requer intenso tratamento de calor e tem o potencial para gerar voláteis radioativos e perigosos que necessitam ser capturados e estabilizados. O processo também contamina fornalhas e outros equipamentos que necessitariam disposição própria [1].

Artefatos de cimento Portland, sendo inerentemente porosos, não produzem formas suficientemente estabilizadas para diversos resíduos, além da química do cimento não ser compatível com certos resíduos químicos, como os ácidos. Além disso, a imobilização de resíduos com altos teores de orgânicos é limitada devido à natureza hidrofóbica destes e dos efeitos da tensão superficial, o que faz com que compostos orgânicos como óleos, graxas e fenóis tendam a retardar as reações cimentícias, inibindo a formação de uma massa sólida monolítica e facilmente lixiviável. Assim, orgânicos, mesmo em pequenas quantidades, podem interferir no desempenho do processo de estabilização/solidificação (S/S) [47].

Uma das grandes vantagens da utilização de cimentos com reação ácido-base é o fato destes cimentos poderem ser utilizados tanto para tratar resíduos ácidos como resíduos alcalinos. Até mesmo resíduos líquidos podem ser tratados, pois este processo emprega um pó e uma solução de fosfato para a reação. Resíduos sólidos podem ser moídos e misturados ao pó inicial para após isso reagirem com o líquido; resíduos líquidos podem ser misturados ao ácido fosfórico ou com a solução fosfato-ácido e então reagidos com o pó do óxido. Devido à reação ácido-base, esta tecnologia é aplicável dentro de uma larga faixa de pH [1, 4].

Durante a formação das CBPCs, se um resíduo inorgânico é incorporado, os contaminantes são convertidos em fosfatos. Os fosfatos destes contaminantes perigosos têm uma solubilidade muito menor que seus óxidos ou sais. Então, durante a formação de um produto estabilizado, os contaminantes são convertidos em produtos de fosfatos não lixiviáveis; ao mesmo tempo, eles são fisicamente encapsulados em uma matriz de fosfato densa. Este duplo mecanismo de imobilização química e encapsulamento físico é muito efetivo [1, 43, 45, 48, 49].

Sugama e Kukacha [48] demonstraram que as CBPC's são bastante favoráveis à estabilização de resíduos. Entre as principais propriedades estão:

- Elevada insolubilidade: Estes cimentos são extremamente insolúveis em água, assegurando que a forma final do resíduo na matriz de fosfato estará livre do posterior contato com a água;
- Fosfatos podem ser processados à temperatura ambiente;
- Compostos de CBPC's são materiais inorgânicos não inflamáveis e, portanto, a forma final do resíduo não terá problemas durante o transporte e a estocagem;
- Formação mínima de resíduo secundário. Por ser sintetizado à baixa temperatura, a volatilização não é um risco;
- Tempo de pega pequeno. A reação de estabilização é muito rápida, o que é particularmente importante pois minimiza a exposição do trabalhador ao resíduo;
- Custos de processamento baixos em comparação aos materiais cerâmicos utilizados tradicionalmente. Além disso, a tecnologia de fabricação é simples, bastante similar à de cimentos Portland.

Observa-se assim, devido à formação de fosfatos dos contaminantes, que o cimento de fosfato de magnésio tem uma grande capacidade de estabilizar (química ou fisicamente) e solidificar resíduos sólidos perigosos [5].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental do trabalho segue uma série de etapas cuja seqüência pode ser resumida como:

- Obtenção da composição de cimento de fosfato de magnésio de referência, sem a adição de resíduos, com a adequação do teor de agente retardante e definição do traço de referência;
- Adição de resíduo à composição de cimento de fosfato de magnésio, em diferentes teores (de 10% a 40% em massa com relação ao teor de MgO, com variação de 10% entre cada mistura), e preparação de amostras para estudo comparativo às amostras obtidas para a composição de referência;
- Análise das composições com incorporação de resíduo, no tocante à homogeneização (dispersão) e às características físicas e mecânicas, análise das fases formadas por difração de raios X (DRX) e da microestrutura, por meio de MEV, com posterior escolha das 3 composições mais promissoras. Paralelamente a isso, foi feita a observação da correlação existente entre o tempo de pega pelo método de Vicat (NBR NM 65) e por medidas indiretas de calorimetria;
- Ensaios de lixiviação e solubilização e posterior análise dos teores encontrados, de acordo com a normatização brasileira;
- Na condição de aprovação das amostras analisadas nos ensaios de lixiviação/solubilização, segue-se à caracterização final da microestrutura e das propriedades dos compósitos produzidos como função da formação das fases e influência da adição do resíduo. Caso não fossem aprovadas, seriam utilizadas amostras com teores de resíduo imediatamente inferiores às anteriores ou seria feita a

reformulação das composições com adição de resíduo em menores teores (1% a 10% em massa);

- Moldagem de argamassas com os teores de resíduos aprovados nas etapas anteriores e análise por meio de ensaios mecânicos (compressão axial e tração por compressão diametral), absorção de água por capilaridade (NBR 9779) e observação da microestrutura (MEV);
- Para finalizar, as composições e as argamassas passaram por um processo de envelhecimento correspondente a 1 ano para verificação da durabilidade desta matriz com a presença de resíduo.

A avaliação dos resultados foi realizada pela verificação das características dos corpos-de-prova produzidos em função da composição (referência e com a incorporação de resíduos), das fases presentes (cristalinas e amorfas), densidade, porosidade, resistência e microestrutura. Pretendeu-se estabelecer, assim, uma correlação entre as fases e a composição, com valores específicos das propriedades mecânicas. Desta forma, buscou-se desenvolver compósitos de microestruturas controladas adequados à inertização e/ou encapsulamento de íons, visando a inertização de resíduos industriais perigosos. Neste trabalho, foi utilizado o pó de retífica, resíduo perigoso (classe I) gerado no processo de produção de embreagens, na etapa de acabamento, por meio de lixas.

As etapas do trabalho podem ser esquematizadas na Figura 3.1.

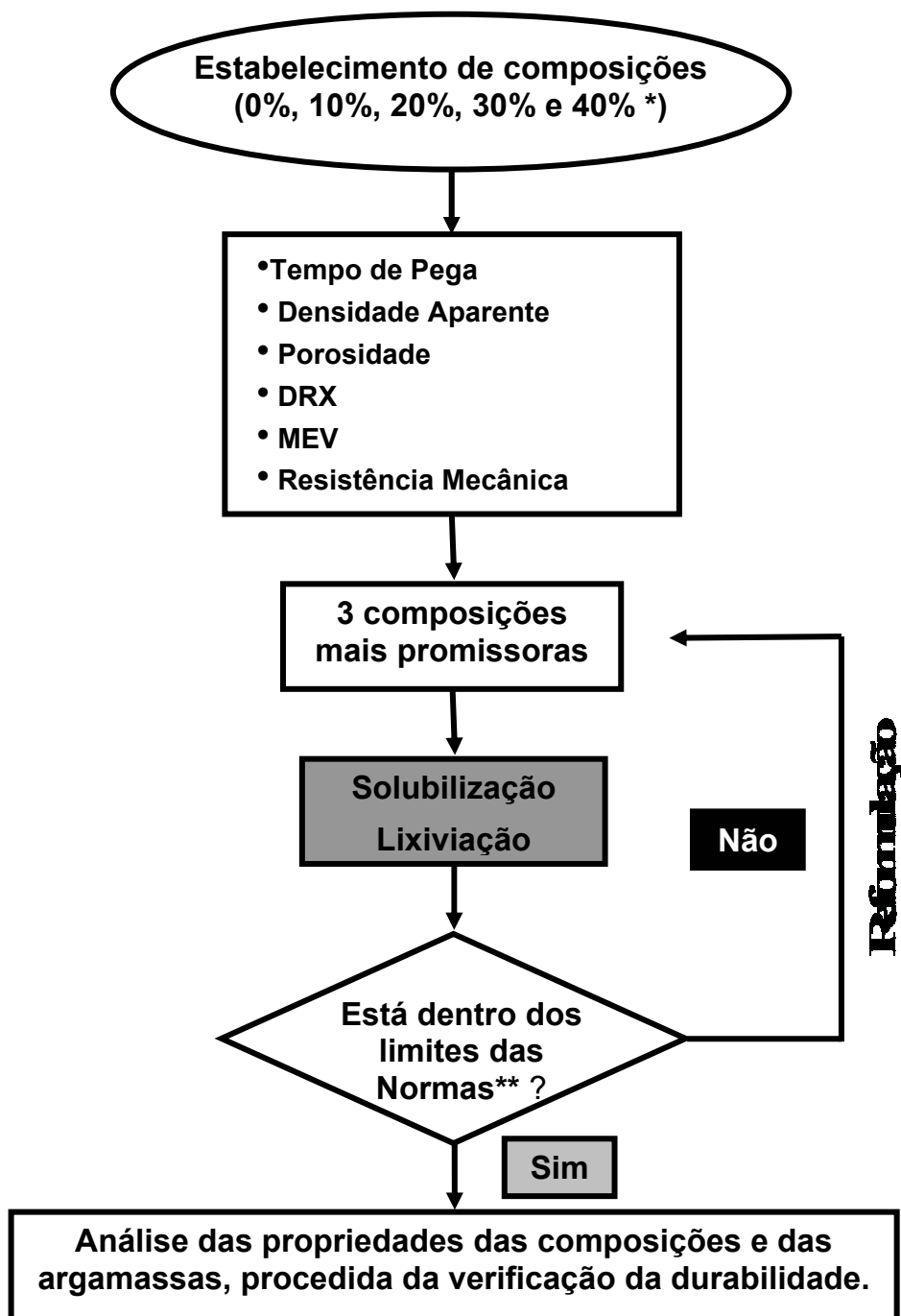


Figura 3.1. Esquema do projeto experimental (* em massa de resíduo, com relação à de MgO, ** NBR's 10004, 10005, 10006 e 10007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS.

Serão apresentados, a seguir, os materiais utilizados neste trabalho, bem como os métodos utilizados para caracterizá-las e na análise de desempenho das composições e argamassas. As propriedades físico-químicas das matérias-primas não foram consideradas como resultados deste trabalho e, por isso, serão apresentadas quando se tratar dos materiais (item 4.2).

4.1 Métodos

4.1.1 Caracterização das Matérias Primas

a) Área Superficial Específica

A área superficial específica nos dá um indicativo da reatividade do material. Quanto maior este valor, maior a reatividade e, conseqüentemente, menor o tempo de pega e maior a quantidade de retardante necessária na mistura. A verificações das áreas superficiais específicas Brunauer, Emmett e Teller (BET) do MgO, do pó de retífica, da areia e do ADP foram realizadas com o aparelho Gemini 2370 V1.02 – Micrometrics.

A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N_2) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do N_2 líquido. Equações matemáticas baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) permitem relacionar a área específica do material, a partir da adsorção física de moléculas de N_2 . A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos, podem-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área da superfície específica.

A determinação da área superficial é de fundamental importância, uma vez que está associada a inúmeras propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio, principalmente aos valores de tempo de pega.

b) Massa Específica

A determinação da massa específica tem por finalidade aferir a densidade e o volume dos grãos, incluindo os poros impermeáveis. Nesta aferição, não são levadas em consideração as reentrâncias externas, que serão preenchidas pela pasta. Verifica-se, assim, a massa por volume realmente ocupado pelo agregado na mistura. A massa específica é usada para cálculos de produção de argamassa ou das quantidades de agregados necessárias para um dado volume e nos dá uma idéia do volume que o material ocupará no corpo endurecido. As medidas de massa específica do MgO, do pó de retífica, da areia e do ADP foram feitas pelo método do picnômetro de hélio, utilizando um aparelho Accupyc 1330 V2.01 – Micrometrics.

c) Massa Unitária

A massa unitária nos indica o volume que este material ocupa quando disposto sem compactação (material mais vazios), sendo de fundamental importância para a conversão do traço em massa para o traço em volume, facilitando as atividades de campo. Apesar de não ter importância para o cálculo do consumo real e da produção (volume), ainda é bastante utilizada no canteiro de obras pelos operários e no momento da aquisição dos materiais.

O ensaio resume-se a preencher com agregado um vasilhame de volume pré-determinado e medir esta massa que foi adicionada, de acordo com a NBR 7251 (“Massa Unitária em Estado Solto”). A relação entre esta massa e o volume do recipiente representa a massa unitária (Kg/dm^3).

d) Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas

Para a determinação do tamanho das partículas e dos aglomerados nos diferentes pós de MgO, utilizou-se a técnica baseada na sedimentação de partículas em uma dada suspensão, associada à absorção da luz.

Para tal, empregou-se um Sedígrafo (Analisador de distribuição do tamanho de partículas) *Horiba CAPA-700*, o qual possibilitou o registro da porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas.

O princípio ótico de transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução. A fonte de luz é colocada em um plano de medida de um lado da célula de medida, enquanto do lado oposto da célula é colocado o detector de intensidade de luz. A unidade de referência utilizada é a absorção da luz.

A distribuição do tamanho das partículas e dos aglomerados nos diferentes pós de MgO empregados neste trabalho possibilitou compreender até que ponto tais distribuições afetavam a porosidade dos cimentos e sua resistência mecânica.

Para a análise da distribuição do tamanho de partículas da areia foi utilizado um conjunto de peneiras ABNT, segundo norma NBR 7211 (Determinação da Composição Granulométrica dos Agregados). A partir da determinação da distribuição do tamanho de partículas, foram também verificados o módulo de finura e a dimensão máxima característica.

Se em um ensaio de distribuição granulométrica somam-se as porcentagens retidas acumuladas de cada peneira da série normal e se divide por 100, dá-se à grandeza assim obtida o nome de módulo de finura do agregado. Ele é equivalente à área da superfície compreendida entre a curva e a abscissa inferior e serve como indicativo da finura do material [50].

A Dimensão Máxima Característica corresponde à abertura nominal, em milímetros, da malha da peneira da série normal ou intermediária na qual o agregado apresenta uma porcentagem retida acumulada, em massa, igual ou imediatamente inferior a 5%. Em geral, quanto maior a Dimensão Máxima Característica do agregado, menor será a área superficial por unidade de volume que tem de ser coberta pela pasta de cimento, para uma dada relação água/cimento [38].

e) Fração de Orgânicos e Inorgânicos

O pó de retífica apresenta uma grande diversidade de componentes e, por isso, é de fundamental importância verificar o teor de orgânicos e inorgânicos no material.

A estimativa da fração de orgânicos e inorgânicos foi feita por meio do método de perda ao fogo, que consiste na determinação da diferença de peso do material antes e após queima em mufla, em uma temperatura de 950°C durante quatro horas. A seguir, a amostra foi deixada para resfriar na própria mufla por 20 horas e pesada. A quantidade de material restante representa a fração de inorgânicos na amostra.

f) Potencial Hidrogeniônico (pH)

Em estudos que envolvem a utilização de resíduos, a análise do pH é de fundamental importância devido aos limites impostos pela NBR 10004/2004 quanto à corrosividade e que está entre 2,0 e 12,5.

O procedimento consiste em preparar uma solução com relação resíduo:água igual a 1:1, de acordo com a NBR 10004. A mistura foi analisada por um pHmetro NA 2000 Microprocessado.

g) Composição Química dos Reagentes

A composição química dos reagentes foi verificada por duas técnicas: análise por fluorescência de raios X (MgO, ADP, STPP e areia) e espectrometria de absorção atômica (ácido bórico). Com o resíduo, foram realizados ensaios de lixiviação, solubilização e estudo analítico da amostra bruta.

O fenômeno da fluorescência ocorre quando os primeiros fótons de raios X possuem energia suficiente para gerar vacâncias nas camadas eletrônicas dos átomos constituintes da amostra. O aparecimento dessas vacâncias provoca a geração de uma segunda radiação (fluorescência) na amostra. Essa

segunda radiação é característica dos elementos formadores da amostra. A técnica de espectroscopia por fluorescências de raios X consiste no isolamento e medida dos comprimentos de onda individuais característicos produzidos, dessa forma, pela amostra [51].

A técnica de espectroscopia por absorção atômica baseia-se no princípio de que quando um átomo é submetido a uma fonte de energia, seus elétrons da camada de valência ficam excitados e passam a ocupar níveis de maior energia. A quantidade de energia absorvida pelo elétron, em forma de luz, para que ele possa se locomover para níveis mais elevados de energia, possui um comprimento de onda específico. Assim, é possível detectar o respectivo elemento contido na amostra [50].

h) Formação de Fases (DRX)

A identificação de fases cristalinas de um material por difração de raios X baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg, de acordo com a equação abaixo.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (4.1)$$

sendo:

n : número inteiro correspondendo à ordem de difração

λ : comprimento de onda característico do feixe

d : distância interplanar

θ : ângulo de incidência.

Obtêm-se, então, informações referentes às distâncias interplanares dos planos cristalográficos e à intensidade da reflexão, possibilitando a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente.

Esta técnica foi empregada na tentativa de caracterização do pó de retífica e das composições (idades de 3, 7 e 28 dias), utilizando-se um difratômetro *Rigaku Geirgflex ME 210GF2*, com tubo de alvo de cobre de 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° , modo contínuo a $2^\circ/\text{min}$. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados centrada no sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

i) Microestrutura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste basicamente de uma coluna eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo eletrônico e sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia de até 30 eV é focalizado numa região da amostra, causando a emissão dos mesmos com grande espalhamento de energia, sendo posteriormente coletados e amplificados a fim de fornecer um sinal elétrico. Esse sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos. Para construir uma imagem completa tridimensional, este feixe é varrido sobre uma área da superfície da amostra, uma vez que os elétrons são gerados a partir da interação feixe-matéria. Tal projeção permite a avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e partículas primárias do material.

Para a utilização do MEV, as amostras requerem um certo preparo; os materiais não condutores necessitam de uma camada condutora sobre toda a superfície para aterrar os elétrons que as atingem, e com isso, evitar efeitos de carregamento que impeçam a obtenção das imagens. Para tal, deve-se depositar em sua superfície materiais como o ouro ou carbono por vaporização a vácuo.

Neste trabalho, foi utilizada uma fina camada de ouro que atuou como meio condutor de elétrons e, posteriormente, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura *Zeiss DSM 940-A*. Nas análises foi utilizada uma tensão de 25 KV e a distância de trabalho foi de 15 mm.

A técnica foi empregada como ferramenta na caracterização dos pós de MgO e do pó de retífica, assim como para as composições (3, 7 e 28 dias) e argamassas (28 dias).

4.1.2 Obtenção e Preparo das Composições e Argamassas

As matérias primas foram caracterizadas física e quimicamente e partiu-se então para a elaboração do traço (relação entre os componentes da mistura, em peso). Para tal, foram realizados vários testes, chegando-se ao “traço de referência” 1,0 : 0,75 : 0,10 : 0,30 : 0,50 (MgO : ADP : ácido bórico : STPP : H₂O), e que foi utilizado nas moldagens dos corpos-de-prova. Sobre este traço final, foi adicionada a quantidade de resíduo referente a cada composição (0% a 40% em massa, com relação à de MgO).

As matérias primas foram misturadas mecanicamente em argamassadeira durante 3 minutos e, a seguir, as massas foram vertidas em moldes plásticos cilíndricos com 30 mm de diâmetro e 48,5 mm de altura. Após isso, foram vibradas por 60 segundos, numa frequência de 40 Hz.

Foram utilizados moldes plásticos devido à elevada aderência do cimento de fosfato de magnésio a metais. Duas horas após a moldagem, os corpos-de-prova foram desmoldados e acondicionados para posterior análise. A cura foi ao ar, com controle de temperatura e umidade (20 ± 1 °C e $70 \pm 5\%$).

Na segunda etapa do trabalho, foram escolhidas as 3 composições de cimento com melhor desempenho com relação às propriedades analisadas, principalmente quanto à resistência mecânica. Foram moldadas argamassas a partir destas composições escolhidas, utilizando teores de areia iguais a 0,5 e 1,0 com relação à massa de cimento. A moldagem dos corpos-de-prova foi feita em fôrmas cilíndricas normalizadas para argamassas (5 x 10) cm³. Foi utilizado o mesmo tempo de mistura e a mesma frequência de vibração, anteriormente utilizados para as composições de cimento (3 minutos e 40 Hz).

4.1.3 Caracterização dos Corpos-de-Prova.

a) Determinação do Tempo de Pega.

A determinação do tempo de pega foi realizada pelo método de Vicat, segundo a NM 65, e de medidas indiretas de calorimetria. Recentes estudos [21, 52, 53] mostraram que para os cimentos de fosfato de magnésio, os tempos de pega medidos indiretamente por calorimetria têm relação direta com os obtidos com a agulha de Vicat, pois a formação das fases hidratadas nos cimentos de fosfato de magnésio é uma reação exotérmica.

Para uma medida qualitativa da taxa de reação, a argamassa foi monitorada utilizando um pirômetro com mira a laser *Raytec*. Dois tempos característicos, denotados t_1 e t_2 , foram usados como indicativos da taxa de reação de evolução de calor, sendo t_1 o tempo em que a taxa máxima de aumento de temperatura ocorreu e t_2 , o tempo em que a temperatura máxima foi atingida, como ilustrado na figura 4.1 [21].

Devido à reação de formação das CBPC's ser bastante exotérmica, a quantidade de massa misturada influencia na cinética de reação. Assim sendo, para as medidas de calorimetria, as composições contendo os diversos teores de resíduo foram moldadas no mesmo molde tronco-cônico utilizado para a realização do ensaio de Vicat, segundo a NM 65.

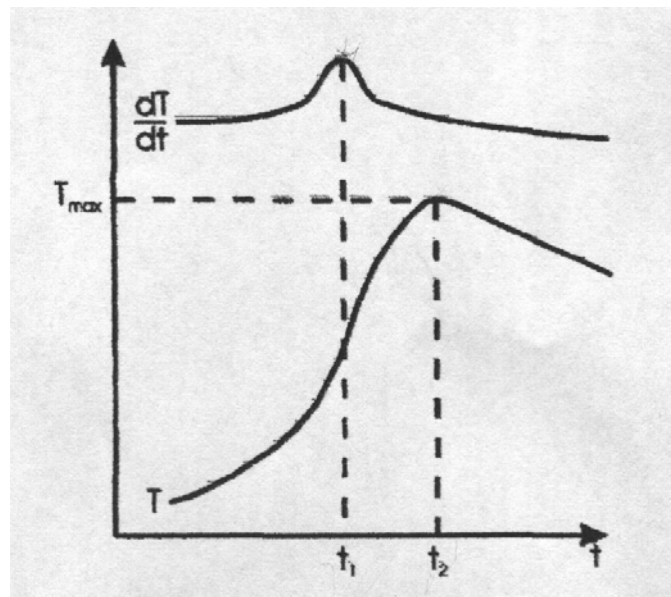


Figura 4.1. Ilustração esquemática da medida indireta do tempo de pega por calorimetria, por meio do gráfico da temperatura em função do tempo [21].

b) Resistência Mecânica.

O limite de resistência à compressão axial é uma das propriedades mais importantes em materiais frágeis, como as cerâmicas e é cerca de dez vezes superior ao limite de resistência à tração por compressão diametral.

O limite de resistência à compressão axial (R_c) é calculado pela carga máxima suportada pelo corpo-de-prova (CP), dividida pela sua secção original. O limite de resistência a tração por compressão diametral (R_t) foi calculado a partir da equação 4.2, de acordo com a NBR 7222 (Determinação da resistência à tração por compressão diametral), ou seja, a carga máxima (P) suportada pelo CP, dividida pela metade de sua área lateral ($\pi \cdot \Phi \cdot L/2$), em que Φ e L representam, respectivamente, o diâmetro e o comprimento do CP.

$$R_t = (2 \cdot P) / (\pi \cdot \Phi \cdot L) \quad (4.2)$$

O atrito existente entre as placas da máquina de ensaios e as extremidades dos CP's de secção uniforme produz tensões que tendem a retardar o escoamento nas regiões próximas aos contatos, produzindo um gradiente de tensões ao longo do comprimento do CP. É por esta razão que a base de medida para a deformação no ensaio de compressão deve ser tomada sempre fora dessas regiões [54].

Os resultados de limite de resistência à compressão axial e de limite de resistência à tração por compressão diametral apresentados foram uma média de 3 valores obtidos para cada uma das idades das composições e das argamassas (3, 7 e 28 dias após a moldagem), utilizando uma máquina de ensaios universal *Instron* modelo 5500R. Os valores que diferiram mais de 5% da média foram descartados e substituídos pelos obtidos por novos CP's.

c) Formação de Fases (DRX)

Utilizou-se a mesma metodologia citada no item 4.1.1.h para a caracterização das composições (idades de 3, 7 e 28 dias).

d) Microestrutura (MEV)

Utilizou-se a mesma metodologia citada no item 4.1.1.i para a caracterização das composições (idades de 3, 7 e 28 dias) e das argamassas (28 dias).

e) Porosidade e Densidade Aparentes

O método de porosimetria de mercúrio para a determinação de tamanhos de poros abertos em sólidos porosos, baseia-se na não molhabilidade destes sólidos pelo mercúrio, devido a um balanço de suas energias superficiais. Em

decorrência deste fato, torna-se necessário aplicar pressão para forçar a entrada de mercúrio no interior dos poros do material, que devem ser previamente submetidos a vácuo para a retirada do ar existente. O raio do poro pode então ser relacionado à pressão necessária para preenchê-lo. Neste caso, o raio de intrusão (R_i) é calculado a partir da pressão aplicada (P_{ap}), supondo o poro cilíndrico, pela equação de Washburn [55];

$$R_i = (-2\gamma_{LV} \cos \omega) / P_{ap} \quad (4.3)$$

sendo:

γ_{LV} : energia de interface mercúrio-ar

ω : ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra.

Neste trabalho, todas as medidas foram feitas em porosímetro da marca *Micromeritics, modelo Porosizer 9320*. Os resultados de intrusão de mercúrio foram obtidos para as composições (3, 7 e 28 dias de idade), na forma de volume acumulativo de mercúrio penetrado por unidade de massa em função do diâmetro de intrusão do poro.

Para a verificação da porosidade e da densidade aparentes das composições foi utilizada uma técnica baseada no princípio de Arquimedes, em que as amostras são pesadas ainda secas (M_s). A seguir, são imersas em água e deixadas em repouso por 24 horas para que haja a saturação das mesmas. Após esse período, são determinadas a massa imersa (M_i) e a massa úmida (M_u). Assim, calculou-se a porosidade aparente (P_A) e a densidade aparente (D_A), de acordo com as equações 4.4 e 4.5.

$$\%P_A = 100 \times (M_u - M_s) / (M_u - M_i) \quad (4.4)$$

$$D_A = \rho_L \times (M_s) / (M_u - M_i) \quad (4.5)$$

Sendo ρ_L a densidade do líquido com o qual se realiza o ensaio (neste caso, a água, $\rho_L = 1,0 \text{ g/cm}^3$).

Foram realizadas medidas de densidade e porosidade com as amostras em condições normais de cura (20 ± 1 °C e $70 \pm 5\%$) e com as amostras colocadas em estufa 24 horas antes do momento de imersão em água. Assim, procurou-se observar a influência da água residual no material.

f) Absorção de Água por Capilaridade (NBR 9779)

Verificar a absorção de água por capilaridade das argamassas é muito importante, pois uma absorção excessiva de água pode gerar a proliferação de fungos e bactérias danosos ao usuário, além de outros problemas, como o descolamento da argamassa e/ou do revestimento e o descascamento da pintura.

Para a determinação da absorção de água por capilaridade, os corpos-de-prova utilizados (3 corpos-de-prova por composição) devem estar com 28 dias de idade. Inicialmente, são secados em estufa por 24 horas e, após isso, são resfriados à temperatura ambiente e têm suas massas determinadas.

Posicionam-se, então, os corpos-de-prova sobre suportes, preenchendo-se com água a bandeja do recipiente de ensaio, de modo que o nível de água permaneça constante e a (7 ± 1) mm da base inferior do recipiente, e evitando a molhagem de outras superfícies do corpo-de-prova. Durante o ensaio, determina-se a massa dos corpos-de-prova com intervalos de tempo normalizados pela NBR 9779.

Calcula-se, dessa forma, o coeficiente de absorção capilar, que representa a massa de água absorvida por metro quadrado da argamassa em contato com a água, em função da raiz quadrada do tempo decorrido até atingir este ponto de absorção. Numericamente, este valor corresponde ao coeficiente angular da reta proveniente do gráfico “absorção (kg/m^2) x raiz do tempo ($\text{min}^{0,5}$)” até que seja atingido o ponto de saturação, como pode ser visto na figura 4.2.

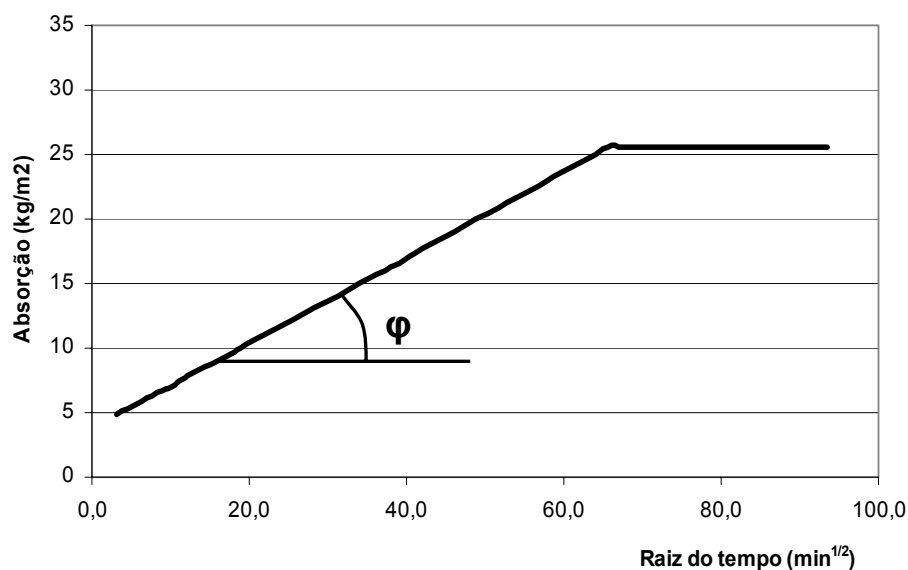


Figura 4.2. Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779 para a determinação do coeficiente de absorção capilar ($Tg \varphi$).

g) Envelhecimento Artificial Acelerado por Radiação Ultravioleta (UV)

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado utilizando-se o equipamento Atlas Weather-Ometer, operando com lâmpada de xenônio. O equipamento possui carrossel rotativo e controles automáticos da temperatura e umidade relativa no interior da câmara de envelhecimento. Este aparelho, que utiliza lâmpada de xenônio como fonte de emissão da energia, responsável pelo envelhecimento artificial acelerado das amostras estudadas, é comprovadamente eficiente na reprodução das condições de envelhecimento natural.

A correlação estimada é a de que 1200 horas (50 dias) de exposição artificial acelerada equivalha a aproximadamente um ano de envelhecimento natural. As condições de ensaio são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições de ensaio de envelhecimento acelerado.

| | |
|--|--|
| Aparelho | Atlas Weather-Ometer modelo 65 XW-WR1. |
| Fonte de radiação | Lâmpada de xenônio de 6500W, com filtros interno e externo de boro. |
| Controle | Irradiância de 0,35 W/m ² a 340 nm. |
| Ciclo de envelhecimento acelerado a cada 120 min. | 102 minutos de insolação e 18 minutos de insolação e simulação de chuva. |
| Metodologia do ensaio | Norma ASTM G-155-00 |

h) Solubilização e Lixiviação

Ensaio de solubilização/lixiviação, de acordo com a norma NBR 10004, foram realizados para se verificar a efetividade da incorporação dos resíduos, visando a extensão dos resultados para a inertização de resíduos perigosos em compósitos de cimento de fosfato de magnésio. O resumo das etapas de caracterização, segundo a NBR 10004 / 2004 é mostrado na Figura 4.3.

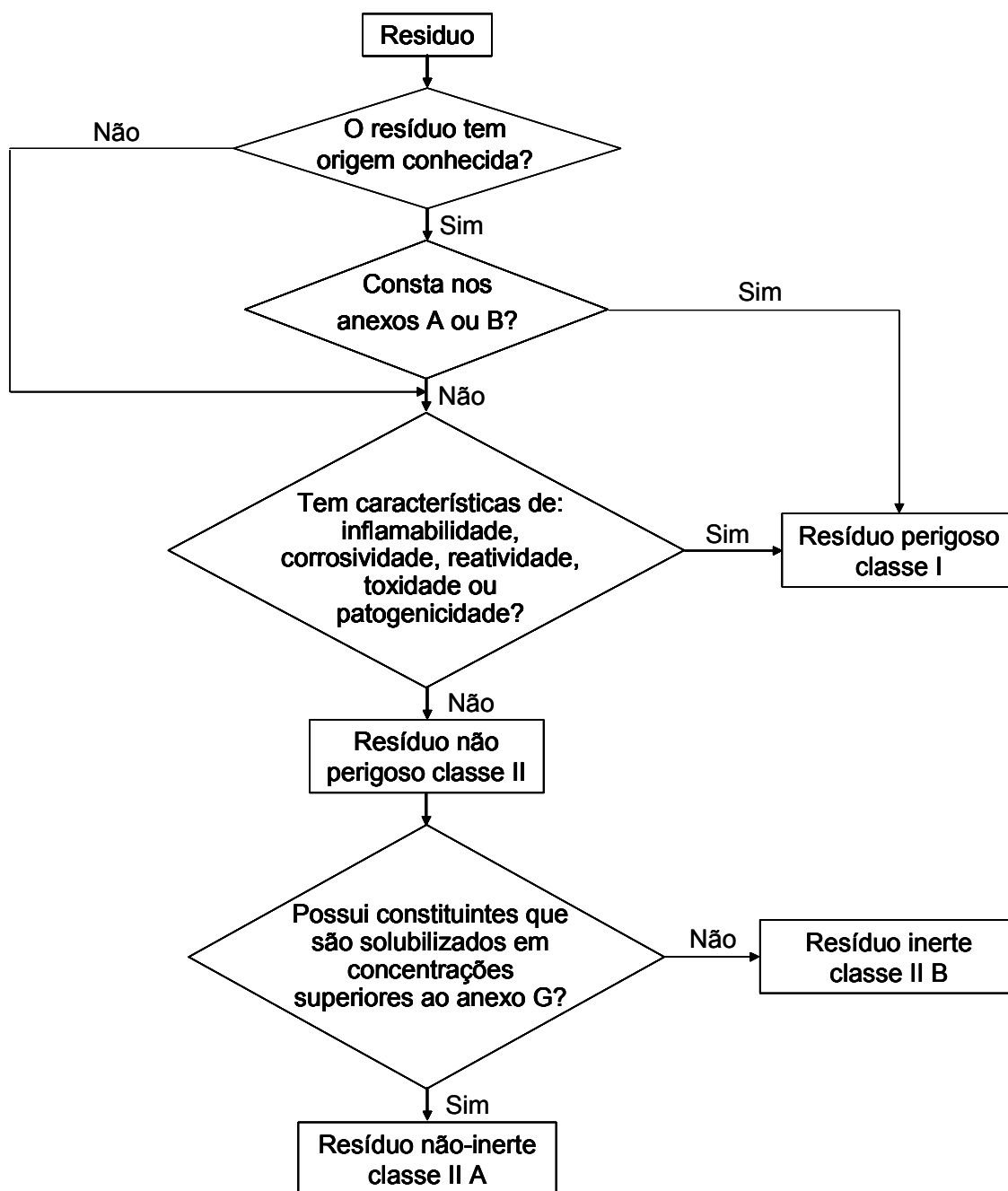


Figura 4.3. Caracterização e classificação de resíduos sólidos segundo a NBR 10004.

4.2 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram matérias primas de pureza comercial e, quando necessário, matérias primas de análise PA como ferramenta de auxílio na análise de formação das fases. Os principais materiais são: óxido de magnésio (MgO), monofosfato dihidrogênio amônio (ADP), tripolifosfato de sódio (STPP), ácido bórico, resíduo da indústria automotiva (registrado no CADRI* como Borra Metálica – Pó de Retífica) e areia. Vale ressaltar que o resíduo, na forma de um pó finamente dividido, é composto de material orgânico (elastômero, fenóis e outros) e inorgânico (componentes metálicos, fibra de vidro e óxidos diversos). A procedência dos materiais utilizados é mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Procedência das matérias primas utilizadas no projeto de dissertação de mestrado.

| Composto | Fórmula Química | Fornecedor |
|---------------------------------------|--|---|
| Óxido de Magnésio calcinado a morte | MgO | Ibar Nordeste S.A. (grau comercial) |
| Monofosfato Dihidrogênio Amônio (ADP) | NH ₄ H ₂ PO ₄ | Solorrico S.A. (grau agrícola) |
| Tripolifosfato de Sódio (STTP) | Na ₅ P ₃ O ₁₀ | Albright & Wilson Phosphates (grau industrial) |
| Ácido Bórico | H ₃ BO ₃ | Produquímica (grau industrial) |
| Pó de Retífica | ... | ZF Sachs do Brasil Ltda. |
| Areia | SiO ₂ | Depósito Pompéia |

* Certificado de Aprovação de Destinação de Resíduos Industriais.

4.2.1 Óxido de Magnésio

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante no planeta e constitui cerca de 2% da crosta terrestre. Além disso, é o terceiro elemento mais dissolvido na água do mar, com uma concentração média de 0,13%. O magnésio é encontrado em mais de 60 minerais mas somente a *dolomita*, a *magnesita*, a *brucita*, a *carnalita* e a *olivina* são de importância comercial [56].

A magnésia (MgO) é o mais importante produto da indústria de compostos de magnésio e é a fonte de cátions metálicos (óxido metálico) para a reação de formação do cimento de fosfato de magnésio. As reservas mundiais de magnésia são virtualmente ilimitadas e a capacidade de produção excede a demanda. A capacidade de produção é estimada em cerca de 10,5 Mt/ano, e a demanda é de cerca de 4,1 Mt/ano [57].

As estatísticas mundiais sobre o setor indicam que as reservas de magnésio situam-se (após revisão das reservas da China, Austrália e Eslováquia) em um patamar de 3,8 bilhões de toneladas, destacando-se como maiores detentores: China (22,2%), Coreia do Norte (19,3%), Rússia (18,8%) e Brasil (8,9%), que atualmente representa a 4ª maior reserva mundial [58], de acordo com a Tabela 4.3.

A quase totalidade da produção brasileira de magnesita bruta e calcinada é proveniente do Estado da Bahia (97,0%), contribuindo o Estado do Ceará com apenas 3,0% [58].

Tabela 4.3. Reserva, produção mundial e matéria-prima utilizada no processo de beneficiamento do MgO.

| Discriminação | Reservas (10 ³ t) | | Produção (10 ³ t) | | | Matéria-prima |
|-----------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| | Países | 2004 | % | 2003 | 2004 | |
| Austrália | 120.000 | 3,1 | 136 | 136 | 3,3 | MN |
| Áustria | 20.000 | 0,5 | 202 | 200 | 4,9 | MN |
| Brasil | 345.000 | 8,9 | 324 | 366 | 8,9 | MN |
| China | 860.000 | 22,2 | 1.070 | 1.100 | 26,8 | MN |
| Coréia do Norte | 750.000 | 19,3 | 288 | 300 | 7,3 | MN |
| Eslováquia | 324.000 | 8,4 | 274 | 250 | 6,1 | MN |
| Espanha | 30.000 | 0,8 | 72 | 80 | 1,9 | MN |
| Estados Unidos | 15.000 | 0,4 | 270 | 300 | 7,3 | MN, AM, SA |
| Grécia | 30.000 | 0,8 | 144 | 150 | 3,6 | MN |
| Índia | 55.000 | 1,4 | 110 | 110 | 2,7 | MN |
| Rússia | 730.000 | 18,8 | 346 | 350 | 8,5 | MN |
| Turquia | 160.000 | 4,1 | 576 | 600 | 14,6 | MN |
| Outros Países | 440.000 | 11,3 | 163 | 170 | 4,1 | MN, AM, SA |
| TOTAL | 3.879.000 | 100,0 | 3.705 | 4.112 | 100,0 | |

Fontes: DNPM-DIDEM e Mineral Commodity Summaries 2005.

MN = magnesita natural; AM= água do mar; SA = salmoura

A magnésia calcinada caustica é produzida a temperaturas inferiores a 900°C e é caracterizada pela sua reatividade química moderada a alta. É usada na alimentação animal e como suplemento mineral e em fertilizantes para tratar solos deficientes de magnésio. É usada para neutralizar e remover compostos ácidos e íons de metais pesados provenientes de resíduos do processo industrial.

A magnésia calcinada à morte é produzida a temperaturas superiores a 1400°C e é caracterizada por sua baixa reatividade química e alta resistência a

escórias básicas. A magnésia calcinada à morte produzida a 1600°C foi utilizada no presente trabalho.

A magnésia fundida é produzida a temperaturas superiores a 2750°C, sendo superior à magnésia queimada à morte em relação à resistência mecânica e à abrasão, além da reatividade química [59].

Devido a sua alta solubilidade e taxa de dissolução, os óxidos de magnésio disponíveis comercialmente tendem a reagir espontaneamente com fosfatos ácidos e formar precipitados antes da formação de cerâmicas. Os mesmos óxidos, no entanto, quando calcinados a altas temperaturas (aproximadamente 1400°C) produzem excelentes cerâmicas, pois se reduz a porosidade de grãos individuais e aumentam o tamanho de partícula, diminuindo-se assim a reatividade e aumentando o tempo de pega (calcinação à morte). Por isso, o controle das características do MgO é essencial para a produção do material.

Quando a superfície dos grãos de um pó não-calcinado é comparada com a do MgO calcinado, podem-se observar os efeitos da calcinação. A superfície do grão de um pó não-calcinado é coberta por uma substância microcristalina ou pulverulenta, enquanto que a mesma superfície do pó calcinado é lisa, indicando a redução do cobrimento amorfo nos grãos individuais por cristalização, como pode ser visto na Figura 4.4. De acordo com estas micrografias, podem-se ver partículas de MgO virgem com dimensão de cerca de 100 nm; as imagens do MgO calcinado à morte tem partículas com diâmetro de cerca de 5 µm. Esta redução significativa na área superficial é a razão para a menor solubilidade do pó de MgO [5].

No presente estudo, foi utilizado um óxido de magnésio comercial, calcinado a morte a uma temperatura de 1600°C, de fabricação brasileira (sinter Ibar OPS 90 – 325) e com teor de MgO entre 88% e 93%. A composição química média pode ser observada na Tabela 4.4.

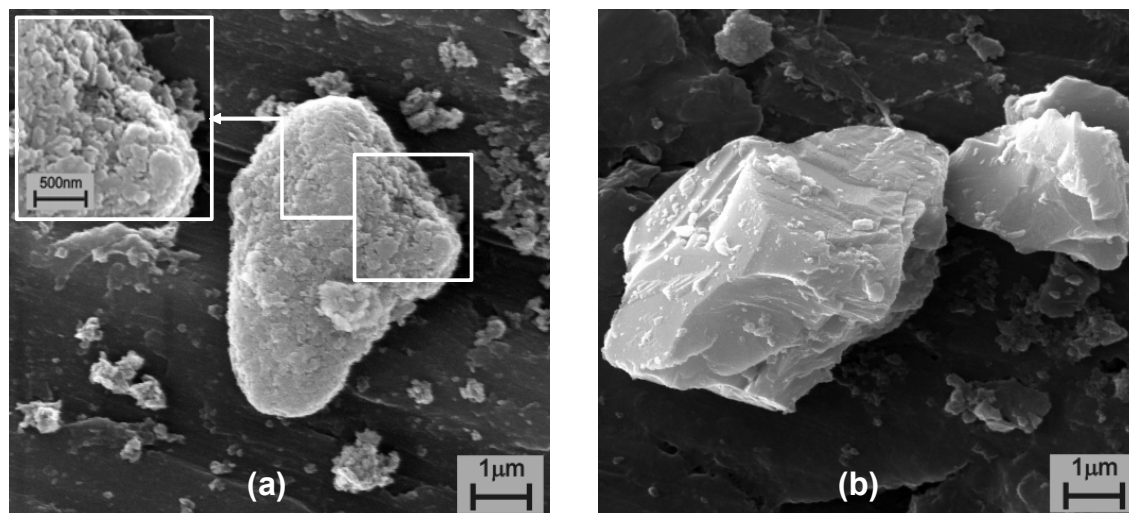


Figura 4.4. Micrografias do MgO (a) virgem e (b) calcinado a morte.

Tabela 4.4. Composição química do MgO obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

| Constituinte | MgO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | MnO | PF |
|--------------|-------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|
| Teor (%) | 90,48 | 3,76 | 2,78 | 2,49 | 0,35 | 0,14 | 0,35 |

A perda ao fogo (PF) do MgO foi de apenas 0,35%. Foram observadas, também, as características físicas do material, mostradas na Tabela 4.5. Também são mostrados os valores para o óxido de magnésio virgem.

Tabela 4.5. Caracterização física do MgO virgem e calcinado.

| Grandeza | MgO virgem | MgO calcinado |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Área superficial específica | 45,80 m ² /g | 0,81 m ² /g |
| Massa unitária | 0,25 kg/dm ³ | 1,34 kg/dm ³ |
| Massa específica | 2,51 kg/dm ³ | 3,61 kg/dm ³ |

Como pode ser visto na Tabela 4.5, a área superficial específica do MgO calcinado é cerca de 56 vezes menor que a do MgO virgem, devido à ação da calcinação. Esse resultado já era esperado, de acordo com as micrografias vistas na Figura 4.4 e refletirá diretamente na reatividade do material. A calcinação tem como resultado, também, um aumento na massa específica e na massa unitária. A diferença na distribuição do tamanho de partículas (e/ou aglomerados) entre o MgO calcinado e o MgO virgem pode ser observada na Figura 4.5.

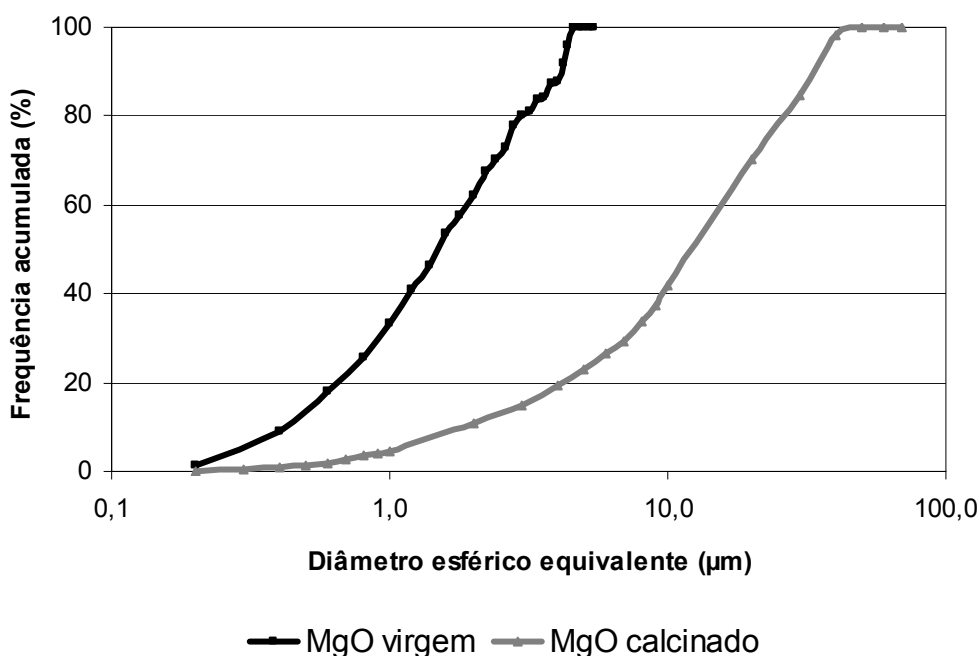


Figura 4.5. Distribuições do tamanho de partículas do MgO, calcinado e virgem.

4.2.2 Monofosfato Dihidrogênio Amônio (ADP)

O monofosfato dihidrogênio amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ou ADP reage com o óxido de magnésio em presença da água numa reação ácido-base, sendo a fonte de ânions fosfato para a reação que, ao ocorrer, libera uma pequena quantidade de amônio para a atmosfera.

Recentes trabalhos mostram que quanto maior a quantidade de ADP, maior a quantidade de hidratos de fosfato que circundam os grãos de MgO e,

conseqüentemente, maior a resistência da pasta de cimento de fosfato de magnésio [17]. A composição química e a caracterização física do ADP são mostradas nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6. Composição química do monofosfato dihidrogênio amônio (ADP) obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

| Constituinte | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ |
|--------------|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Teor (%) | 91,38 | 0,17 | 0,10 | 0,42 | 2,31 | 0,41 | 2,58 | 1,66 | 0,90 |

Tabela 4.7. Caracterização física do monofosfato dihidrogênio amônio (ADP).

| Grandeza | Valor ADP |
|-----------------------------|-------------------------|
| Área superficial específica | 0,68 m ² /g |
| Massa unitária | 0,79 kg/dm ³ |
| Massa específica | 1,87 kg/dm ³ |

4.2.3 Ácido Bórico

Retardantes químicos solúveis em água são necessários em misturas em larga escala. Assim, o ácido bórico (H₃BO₃) é usado com o propósito de retardar as reações de pega, melhorando as condições de trabalhabilidade, dando o tempo necessário para que as reações ocorram e fosfatos sejam formados de forma efetiva.

Em 1978, Stierli et al. [60] patentearam um método para o controle das características de pega de CBPC's usando componentes oxi-boro solúveis, tais como ácido bórico (H₃BO₃) ou bórax (Na₂B₄O₇.10H₂O) e observaram que adições sucessivas de cada componente geram um aumento acumulativo no tempo de pega.

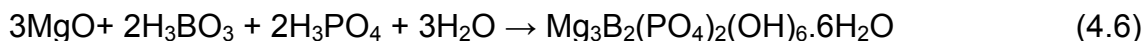
Além disso, a massa fracional do boro no ácido bórico é de aproximadamente 17,5% (56,40% de B_2O_3), enquanto que no bórax é de 11,3%. Como a efetividade destes retardantes foi dependente apenas do teor de boro, a massa de bórax adicionada ao cimento de fosfato de magnésio precisaria ser cerca de 1,55 vez maior que o teor de ácido bórico para produzir um efeito de retardo equivalente. Assim, o uso do ácido bórico foi preferido. A composição química do ácido bórico utilizado é mostrada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Composição química do ácido bórico, obtida pelo método de espectrometria de absorção atômica.

| Constituinte | H_3BO_3 | Cloretos | Fosfatos | Sulfatos | Cálcio | Pb |
|--------------|-----------|----------|----------|----------|--------|-------|
| Teor (%) | 99,50 | 0,001 | 0,001 | 0,005 | 0,005 | 0,001 |

Quando uma quantidade muito pequena de ácido bórico (neste trabalho foi adicionado 10% com relação à quantidade de MgO, em massa) é adicionada à mistura, um revestimento polimérico se desenvolve nas partículas de MgO, retardando a dissolução e, conseqüentemente, a reação ácido-base.

Quando o MgO contendo ácido bórico é misturado em uma solução de fosfato, a *lunebergita* [$Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$] é formada nos grãos de MgO e os cobre. Isto impede os grãos de dissolverem em uma solução ácida [5]. A *lunebergita* é formada pela reação abaixo:



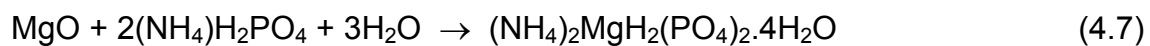
Subseqüentemente, quando o pH aumenta, o revestimento lentamente dissolve-se na solução e expõe os grãos numa solução ácida. Então, devido à dissolução do MgO ser retardada, a taxa de dissolução é reduzida, dando tempo suficiente para que a mistura forme uma cerâmica monolítica [27].

Para materiais preparados com ácido bórico como retardante, houve um aumento pronunciado no tamanho de cristais individuais com o aumento deste retardante e alguns cristais muito grandes, bem formados, foram observados. Houve, então, uma clara evidência da nucleação heterogênea, resultando no crescimento de cristais tipo roseta [52].

Estas observações indicam que a presença de ácido bórico resultou numa menor supersaturação na solução. No entanto, para materiais que incorporam maiores níveis de ácido bórico, em que o tamanho dos cristais foi relativamente grande, a microfissura foi preferencialmente intercrystalina [52].

4.2.4 Tripolifosfato de Sódio (STPP)

A incorporação do tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), ou simplesmente STPP, à mistura de fosfato de magnésio tem um efeito benéfico. Ele age como um retardante, aumentando o tempo de reação e reduzindo a taxa de consumo de ADP. A presença de STPP também aumenta a trabalhabilidade das argamassas e contribui para a formação da fase *schertelita* $[(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Isto influencia as quantidades relativas e a forma de outros produtos de hidratação formados, além da porosidade e resistência à compressão das argamassas. A *schertelita* é formada como uma reação intermediária e se converte em *struvita* $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ [15], de acordo com as equações 4.7 e 4.8.



Além disso, as características defloculantes dos íons tripolifosfatos sugerem que eles têm um papel significativo no aumento da compactação da mistura úmida, reduzindo a porosidade do material endurecido [52].

Apesar de também ser solúvel em água, o STPP apresenta um mecanismo de reação diferente em comparação aos outros retardantes. Ao contrário do que ocorre com o ácido bórico e o bórax, que pareceram retardar a dissolução da magnésia, o STPP funciona por adsorção física no núcleo do cristal, inibindo sua nucleação e crescimento. Além disso, adições sucessivas de ácido bórico geram um aumento acumulativo no tempo de pega, enquanto que a efetividade do STPP como retardante é limitada por sua solubilidade em solução de fosfato amônio saturada, determinada como 340 g/dm^3 , o que faz com que este aditivo não seja tão eficaz no retardo da reação [52].

A composição química do tripolifosfato de sódio utilizado pode ser observada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Composição química do STPP obtida por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

| Constituinte | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | TiO ₂ | MgO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | MnO |
|--------------|-------------------------------|-------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------|
| Teor (%) | 59,52 | 39,56 | 0,06 | 0,13 | 0,33 | <0,01 | 0,07 | 0,34 | <0,01 |

Abdelrazig et al. [16] observaram em seus estudos que a incorporação de STPP em argamassas proporciona um aumento na resistência à compressão e uma diminuição no volume total de poros em argamassas.

4.2.5 Pó de Retífica

A indústria automotiva gera uma grande quantidade e variedade de resíduos. Entre estes, está o pó de retífica, gerado durante o processo de produção de revestimentos de embreagem, durante a etapa de usinagem e que foi utilizado na presente pesquisa de mestrado.

No Brasil, a geração deste resíduo pela maior indústria brasileira do setor já supera as 50 toneladas/mês, de acordo com a Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Geração de pó de retífica, proveniente da etapa de acabamento da produção de embreagens, no Brasil.

| Ano | 2003 | 2004 | 2005 |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| Geração (ton/mês) | 41,49 | 47,85 | 50,17 |

A produção desta empresa brasileira em 2005 foi de cerca de 970.000 peças mensais, o que dá uma média de 51,55 g de resíduo para cada peça produzida. De acordo com estimativas não oficiais, a produção mundial gira em torno de 6 milhões de peças mensais, gerando um total de cerca de 310 toneladas de resíduos por mês.

Como pode ser notado, com o aumento da produção de peças, tem-se gerado cada vez mais resíduo, aumentando os custos de gerenciamento para a empresa (atualmente realizado por uma indústria química ao custo de cerca de R\$ 400,00 por tonelada de resíduo, por meio, principalmente, de incineração e co-processamento pela indústria cimenteira e de tintas), o que faz com que ela busque alternativas mais viáveis de tratamento.

O pó de retífica dos discos de embreagem é o resíduo gerado no processo de acabamento realizado por meio de lixas. O processo de confecção de um disco de embreagem se inicia com a produção de fibras mistas (composta por fibras metálicas, fibras poliméricas e também fibra de vidro) que são posteriormente entrelaçadas e imersas em um banho de borracha em solução contendo os demais aditivos empregados para conferir a composição final do produto.

Os discos são então conformados a partir desse pré-produto emborrachado e levados para a torre de prensagem a quente. O produto é perfurado e retificado e o material gerado neste processo é recolhido por um sistema de sucção e encaminhado para um setor da empresa onde é devidamente acondicionado para posterior destinação. Este processo de produção de revestimentos de embreagem pode ser ilustrado pela Figura 4.6.

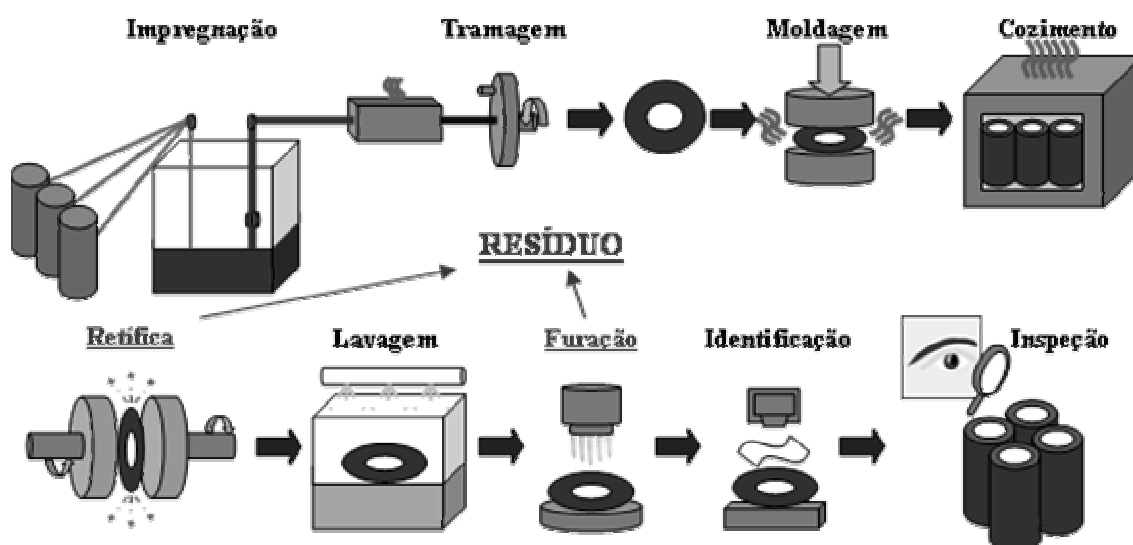


Figura 4.6. Etapas do processo de produção de revestimentos de embreagem.

Nas etapas de retífica (principalmente) e furação, é gerado o pó de retífica, que apresenta a mesma composição média do revestimento de embreagem (produto final, Figura 4.7), pois se constitui numa sobra, proveniente da sobre-medida das peças.



Figura 4.7. Revestimento de embreagem e sua posição numa embreagem completa.

O material apresenta-se bastante complexo, com formas de partículas variadas devido aos seus diversos constituintes (fibras metálicas, fibras poliméricas e também fibra de vidro), como pode ser visto nas micrografias BSE, mostradas na Figura 4.8.

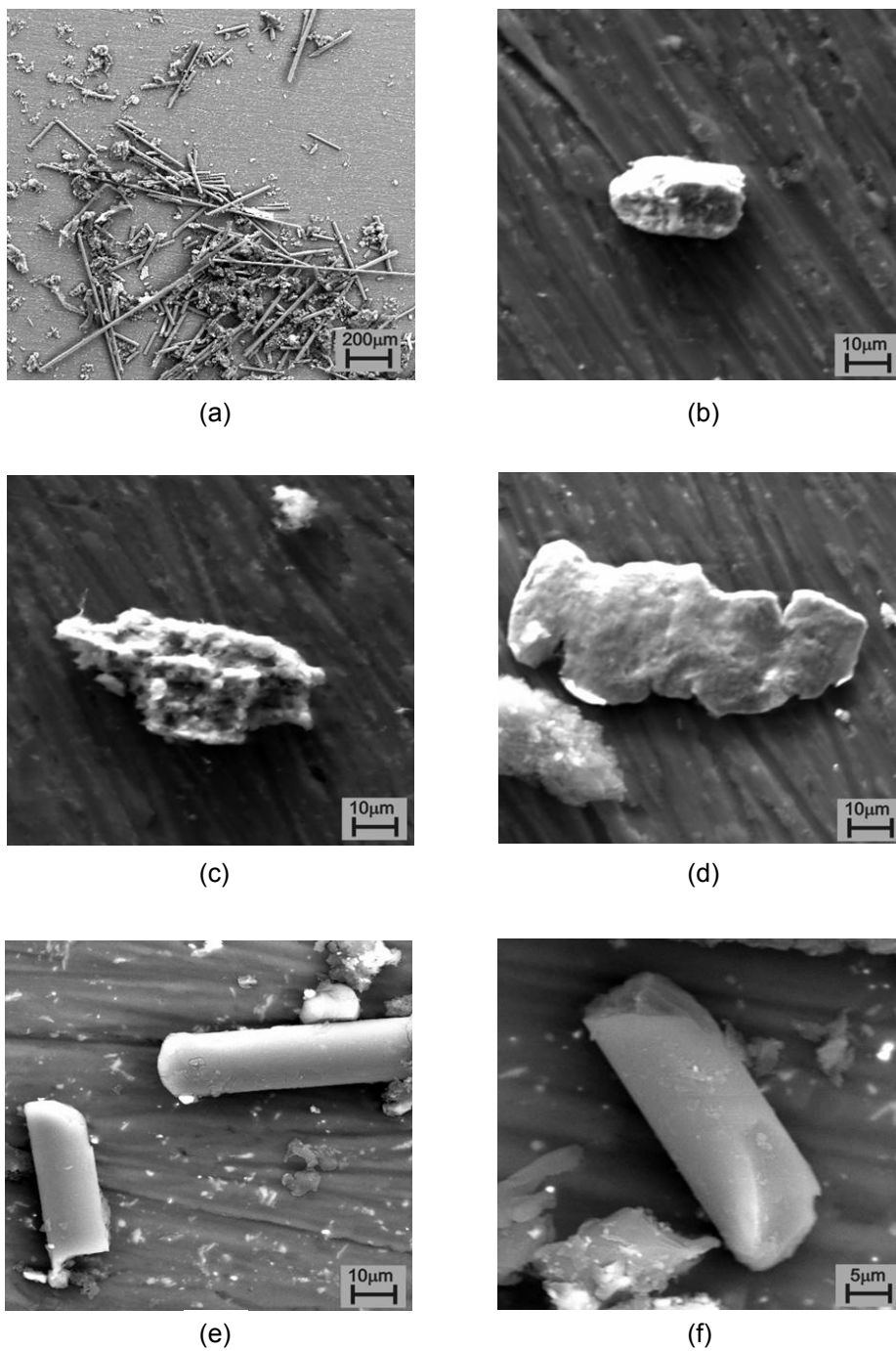


Figura 4.8. Micrografias do pó de retífica obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando: (a) Aspecto geral; (b), (c), e (d) Diferentes formas da fração orgânica; (e) e (f) Forma da fração inorgânica.

Como pode ser visto pela análise por MEV, a forma das partículas é bastante diversa (Figura 4.8a). Por isso, a fração orgânica foi separada da fração inorgânica por sedimentação e observadas distintamente. A fração orgânica apresenta diversas formas, desde aproximadamente cúbica (Figura 4.8b), totalmente indefinida (Figura 4.8c) ou até mesmo em forma de placa achatada (Figura 4.8d). A parte inorgânica apresenta o formato de bastões (Figuras 4.8e e 4.8f), que são as fibras de vidro (caracterizadas por EDS), com diâmetro de cerca de 10 μm e comprimento bastante variado, atingindo valores superiores a 900 μm . Pode ser observado, também, que estes bastões são maciços, de acordo com a micrografia apresentada na figura 4.8.f, o que é de fundamental importância pois, se fossem vazados, alterariam completamente a quantidade de água necessária para a elaboração dos traços das composições.

Devido à sua complexidade, tentou-se verificar as fases presentes no material pelo método de difração de raios X (DRX). No entanto, observou-se uma dificuldade de análise muito grande, devido à grande superposição de picos fazendo com que não fosse possível detectar com precisão as fases presentes, como pode ser verificado pelo difratograma da Figura 4.9.

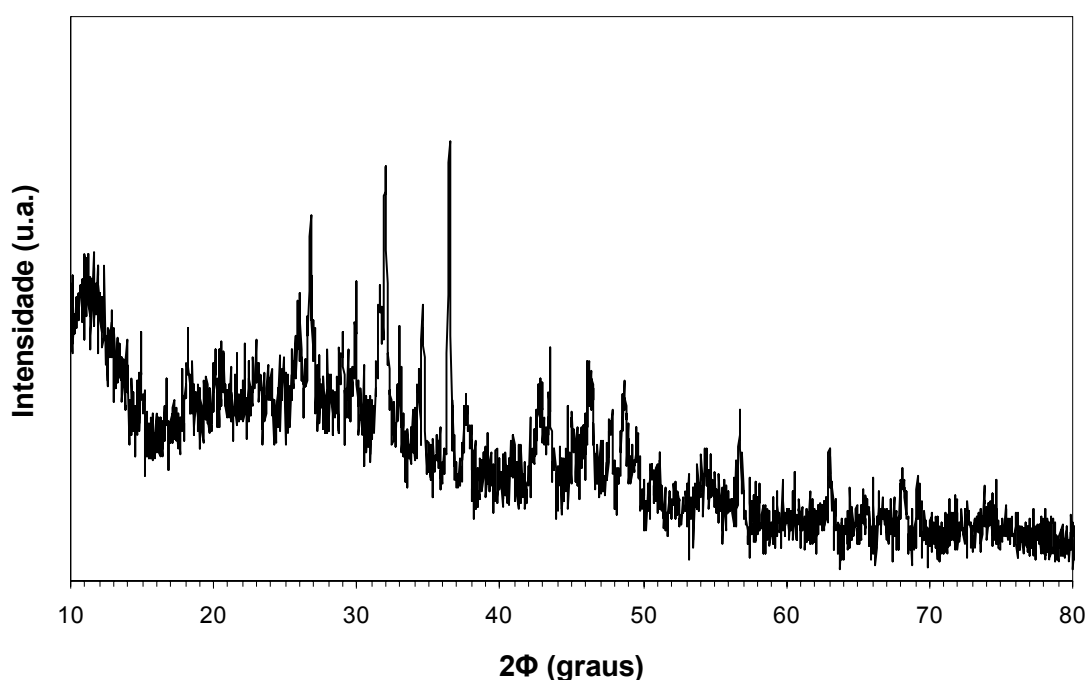


Figura 4.9. Difratograma do pó de retífica.

A situação ideal para reciclagem de materiais é o uso do resíduo como um material sem nenhuma transformação industrial. As atividades industriais requerem consumo de energia elevado e, com o passar do tempo, geram resíduo. A utilização de materiais que não necessitem de elevado grau de processamento reduz o montante de investimento necessário na planta da indústria, como é o caso do pó de retífica, que já apresenta aspecto pulverulento, ideal para a adição à matriz cerâmica.

Foi verificada também a distribuição de tamanho de partículas deste material, num total de 5 análises, sendo que uma delas estava excessivamente fora do padrão e foi descartada (curva pontilhada). Os resultados das quatro análises observadas, assim como do valor médio encontrado (curva mais espessa), são mostrados na Figura 4.10.

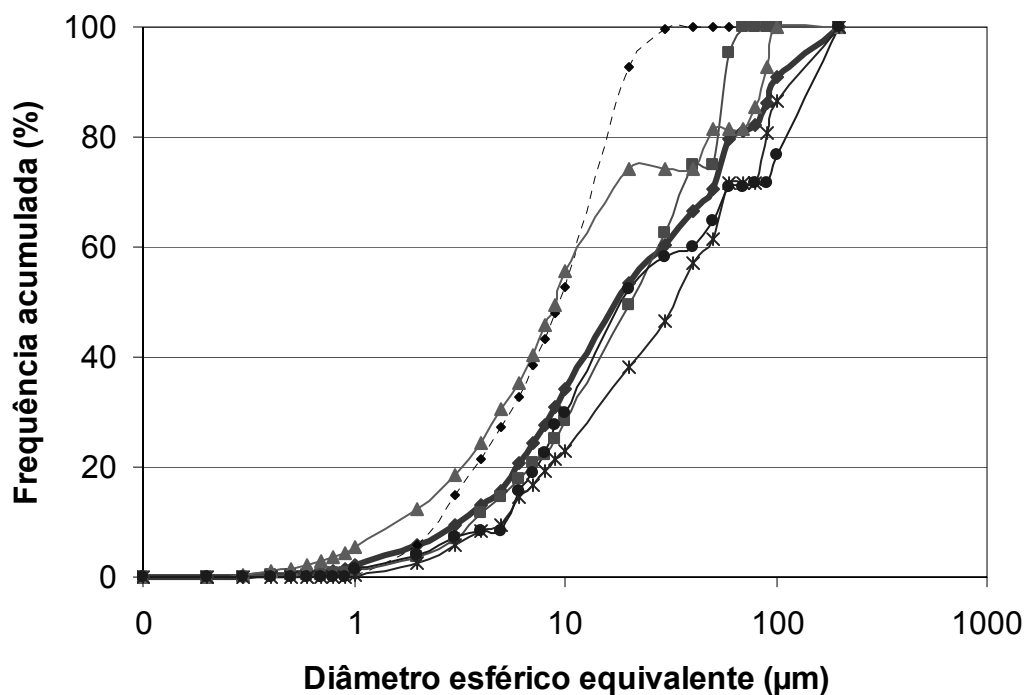


Figura 4.10. Distribuição do tamanho de partículas do pó de retífica.

Como se pode observar, a distribuição é bastante ampla, variando de 0,1 μm a 100 μm e apresenta uma grande dispersão entre os resultados. Isto se deve ao fato do material ser constituído de uma fração com formato de bastões, como pôde ser visto na Figura 4.8. De acordo com o método de

análise utilizado, o diâmetro das partículas é dado pelas circunferências que as circunscvem. Assim, caso haja um bastão com cerca de 600 μm de comprimento (como pode ser visto na Figura 4.8.a), teremos como resultado uma partícula de 600 μm de diâmetro, o que prejudica bastante a análise deste resultado e motivo pelo qual deve-se utilizá-lo com muito cuidado.

Para um melhor conhecimento das características deste material, foram verificados também os valores de área superficial, massa unitária e massa específica do material, além do pH, de acordo com a Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resultados de caracterização física e de pH do pó de retífica.

| Grandeza | Pó de Retífica |
|-----------------------------|------------------------------|
| Área superficial específica | 1,32 m^2/g |
| Massa unitária | 0,52 kg/dm^3 |
| Massa específica | 2,08 kg/dm^3 |
| pH (1 : 1) | 12,55 |

Como pode ser observado nos resultados acima, o pó de retífica é um material bastante leve, muito provavelmente devido à elevada quantidade de compostos orgânicos (elastômeros) e apresenta elevada finura.

O material foi avaliado ainda quanto à fração de orgânicos e inorgânicos presente, utilizando o método de perda ao fogo, que consiste na determinação da diferença de peso do material antes e após queima em mufla. A quantidade de material restante representa a fração de inorgânico na amostra. Os valores médios obtidos foram de 57,19% inorgânico e 42,81% de material orgânico para uma amostra representativa do resíduo, o que explica o baixo peso do material. Vale ressaltar que durante a calcinação ao ar, cátions metálicos presentes no pó de retífica são oxidados e podem causar, assim, certa imprecisão nos resultados

Como o principal foco deste trabalho é a inertização de resíduos sólidos, foram feitos os ensaios de lixiviação/solubilização com o pó de retífica,

segundo as NBR's 10005 e 10006. O teor de voláteis foi de 1,79%. Demais resultados podem ser vistos na Tabela 4.12, a seguir.

Tabela 4.12. Resultados de solubilização e lixiviação do pó de retifica, segundo as NBR's 10004, 10005 e 10006[†].

| Parâmetros | Solubilizado | | Lixiviado | | Amostra Bruta | |
|---------------------|--------------|--------------|------------|------------|---------------|--------|
| | Resultado | VMP | Resultado | VMP | Resultado | VMP |
| | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | Mg/Kg | mg/Kg |
| Arsênio | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | 1,0 | < 0,2 | 1000,0 |
| Bário | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 70,0 | 6385,0 | # |
| Cádmio | < 0,002 | 0,005 | < 0,002 | 0,5 | < 0,02 | # |
| Chumbo | < 0,01 | 0,01 | 7,8 | 1,0 | < 0,2 | 1000,0 |
| Cobre | 0,09 | 2,00 | x | # | 131000,0 | # |
| Cromo Total | < 0,006 | 0,05 | 0,1 | 5,0 | 6,7 | # |
| Manganês | < 0,001 | 0,1 | x | # | X | # |
| Mercúrio | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | 0,1 | < 0,1 | 100,0 |
| Prata | < 0,004 | 0,05 | < 0,004 | 5,0 | X | # |
| Selênio | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | 1,0 | < 0,5 | 100,0 |
| Sódio | 340,0 | 200,0 | x | # | X | # |
| Zinco | 0,1 | 5,0 | x | # | 15600,0 | # |
| Ferro | < 0,002 | 0,3 | x | # | X | # |
| Cianetos | 0,4 | 0,07 | x | # | 3,2 | 1000,0 |
| Cloretos | 24,9 | 250,0 | x | # | X | # |
| Fenóis | 1,60 | 0,01 | x | # | 2,4 | 10,0 |
| Fluoretos | < 0,01 | 1,5 | < 0,01 | 150,0 | X | # |
| Nitratos | 0,1 | 10,0 | x | # | X | # |
| Sulfatos | 250,1 | 250,0 | x | # | X | # |
| Surfactantes | 0,5 | 0,5 | x | # | X | # |

VMP = Valor máximo permitido;

= ausência de limite pela NBR 10004;

x = não solicitado pela NBR 10004.

Os ensaios de solubilização e lixiviação mostram a periculosidade deste resíduo, com um teor de chumbo quase 8 vezes superior ao limite estabelecido

[†] As células destacadas em preto referem-se aos elementos presentes no pó de retifica que estão acima dos limites permitidos pela NBR 10004

pela NBR 10004, o que caracteriza este material como “resíduo perigoso” (Classe I). Além disso, o valor de pH de uma solução numa concentração 1:1 foi de 12,5, valor que se encontra no limite normatizado no tocante à corrosividade e que varia entre 2,0 e 12,5, o que já classifica o material como perigoso.

Vários de seus componentes superaram os valores máximos permitidos pela NBR 10004 para a solubilização, o que ainda classificaria este material como “resíduo não perigoso não inerte” (Classe II-A). Estes componentes são os cianetos, sódio, fenóis, sulfatos e surfactantes e estão destacados na tabela 4.12. No anexo A é apresentada uma lista que informa os malefícios que cada um desses componentes traz à saúde humana.

4.2.6 Areia

Areia, geologicamente, é um sedimento clástico inconsolidado, de grãos em geral quartzosos de diâmetros entre 0,06 e 2,0 mm. Considerada como material de construção, areia é o agregado miúdo e precisa ter grãos formados de material consistente, não necessariamente quartzosos. A areia pode ser de rio, de cava, de britagem, de escória ou de praias e dunas (não utilizada no Brasil devido à sua elevada finura e teor de cloreto de sódio) [50].

Neste trabalho foi utilizada uma areia de rio, normalmente comercializados na cidade de São Carlos, São Paulo. A distribuição do tamanho de partículas desta areia é mostrada na Figura 4.11.

A NBR 7211 classifica as areias em quatro faixas, denominadas muito fina, fina, média e grossa. Ainda na Figura 4.11, podemos ver os limites inferior e superior que caracterizam uma areia como “fina” (faixa 2). Como se pode perceber, todas as porções da areia utilizada se colocam dentro da faixa em questão.

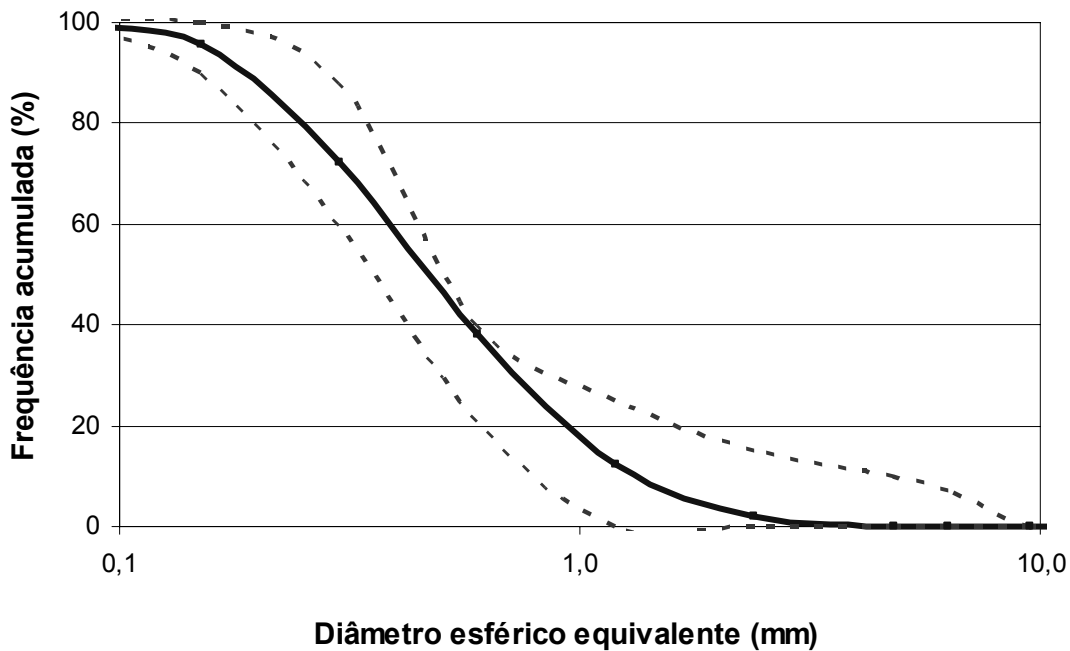


Figura 4.11. Distribuição granulométrica da areia utilizada na produção das argamassas e limites que a classificam como “areia fina – faixa 2”, segundo a NBR 7211.

A composição química e a caracterização física da areia são mostradas nas Tabelas 4.13 e 4.14, respectivamente.

Tabela 4.13. Composição química da areia utilizada na produção das argamassas obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

| Constituinte | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | PF |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------------------|------|
| Teor (%) | 95,33 | 1,91 | 0,64 | 0,20 | 0,15 | 0,91 | 0,32 | 0,47 |

Tabela 4.14. Caracterização física da areia utilizada na produção das argamassas

| Grandeza | Areia |
|--------------------------------|-------------------------|
| Área superficial | 0,68 m ² /g |
| Massa unitária | 1,58 kg/dm ³ |
| Massa específica | 2,70 kg/dm ³ |
| Módulo de Finura | 2,19 |
| Dimensão Máxima Característica | 2,40 mm |

A análise da composição química da areia para a produção de argamassas é de fundamental importância pelo fato de que uma areia contendo minerais com alto teor de CaO, como o CaCO₃, não é muito indicada para o uso. A principal razão está no fato de que um componente chave das CBPC's, o monofosfato dihidrogênio amônio (ADP), pode reagir facilmente com o CaCO₃ ou com os íons Ca²⁺ [30]. Se este teor for elevado na areia, haverá uma competição na reação e o MgO pode não reagir satisfatoriamente.

A areia utilizada na produção das argamassas apresenta um teor de CaO de apenas 0,20% (Tabela 4.13), valor considerado baixo e, portanto, não influenciará nas reações de formação destes materiais compósitos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção das “Composições” mais Promissoras.

5.1.1 Tempo de Pega

As medidas de tempo de pega mostraram que a adição do resíduo à matriz de cimento de fosfato de magnésio acelera a reação de endurecimento de forma bastante considerável. Houve uma redução de cerca de 33% no tempo de reação de endurecimento medido por meio da agulha de Vicat, como pode ser visto na Figura 5.1.

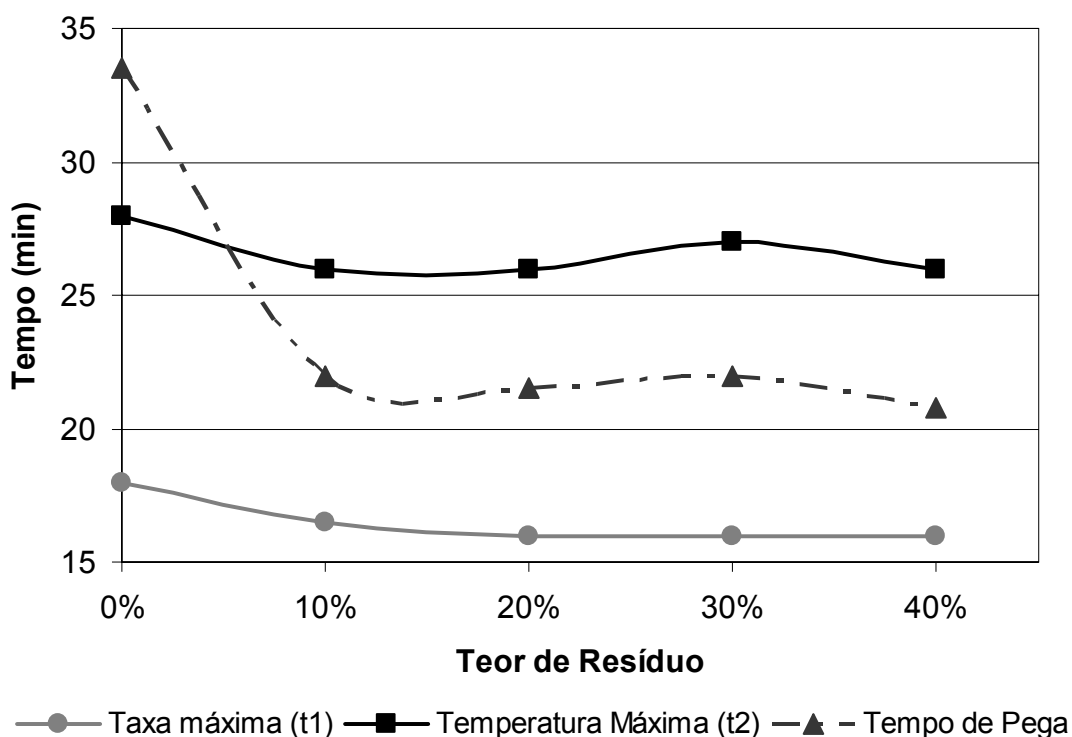


Figura 5.1. Tempo de pega das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado[‡].

[‡] A curva referente ao tempo de pega está tracejada por não podermos afirmar com exatidão o comportamento entre os pontos medidos.

Esperava-se que quanto maior a quantidade de resíduo adicionada, maior seria o efeito retardante, devido ao grande teor de sódio presente no pó de retífica, já que o sódio retarda a reação de formação do cimento de fosfato de magnésio. No entanto, observou-se uma aceleração da reação, o que foi proporcionada por algum(uns) elemento(s) presente(s) no resíduo e que não foi identificado. Adições crescentes do resíduo (a partir de 10%) na matriz não influenciaram consideravelmente no tempo de pega.

Pode-se observar, também, a partir da Figura 5.1 que a curva do tempo de pega medido pela agulha de Vicat assemelha-se bastante à curva que representa o tempo em que ocorre a temperatura máxima de reação (t_2), a partir da composição com 10% de resíduo, de acordo com o previsto por Hall [21]. Apesar desta semelhança, as medidas obtidas por calorimetria podem ser usadas apenas como uma medida qualitativa para o tempo de pega, visto que não há uma evidente correlação entre as duas grandezas obtidas neste trabalho quando comparadas às de estudos anteriores [21, 53].

Além disso, pode-se observar que a adição progressiva de resíduo na matriz gerou um aumento também progressivo na temperatura máxima de reação, como é mostrado na Figura 5.2.

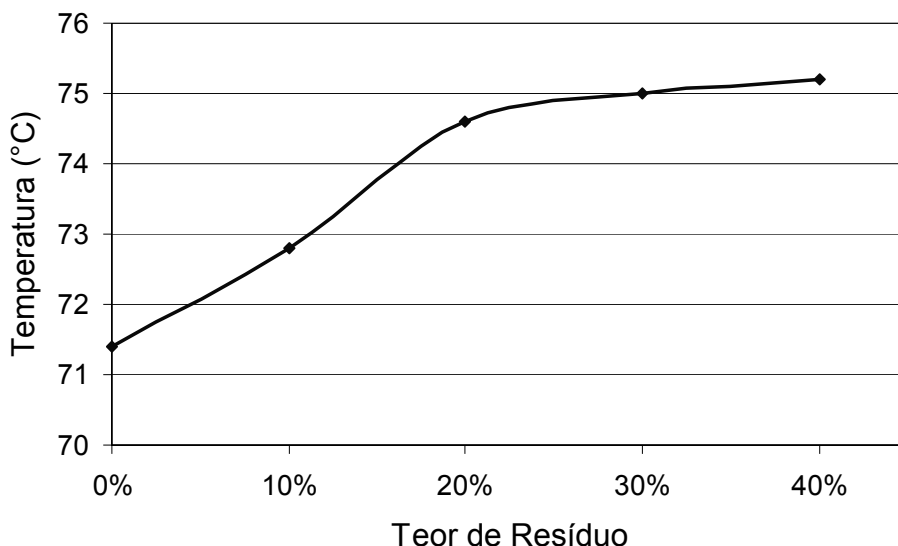


Figura 5.2. Temperatura máxima de reação de endurecimento das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado.

Este comportamento pode ter ocorrido devido às reações paralelas do fosfato com outros íons metálicos presentes no resíduo e que se tornam mais acentuadas com o aumento do teor de pó de retífica adicionado. Esta alta temperatura de reação muito provavelmente ajudou para que houvesse uma diminuição no tempo de pega pois, a grande quantidade de calor liberado durante a reação acelera a cinética e o tempo de pega inicial é geralmente idêntico ao de fim de pega [17, 61].

5.1.2 Resistência Mecânica

Os resultados de resistência mecânica dos cimentos de fosfato de magnésio contendo pó de retífica mostraram que um aumento no teor de resíduo na massa gera um inicial aumento da resistência, até que seja atingido um limite (cerca de 30%), quando começa a decair. Este comportamento foi observado tanto para resultados de resistência à compressão axial quanto para os resultados de resistência à tração por compressão diametral, como pode ser visto nas Figuras 5.3 e 5.4.

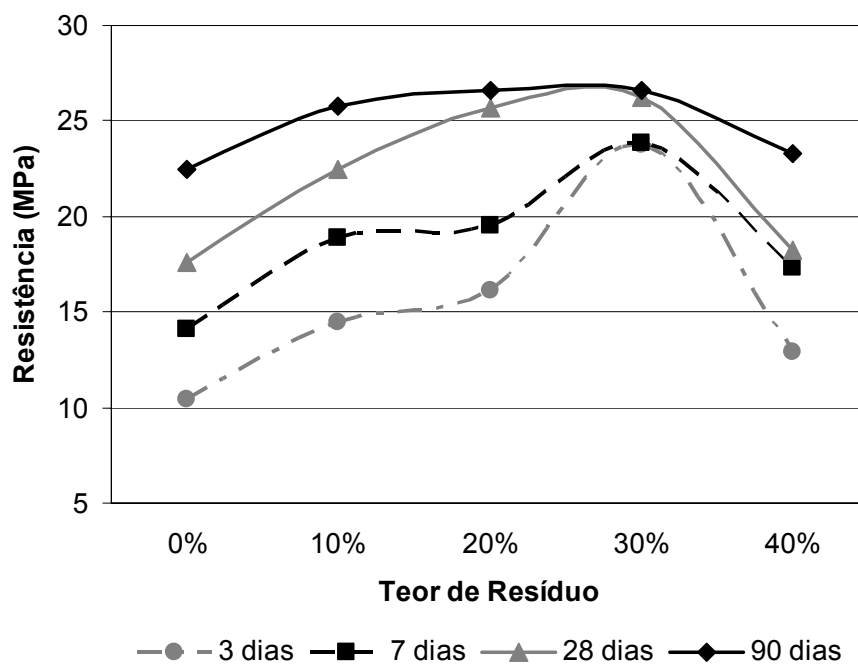


Figura 5.3. Resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado.

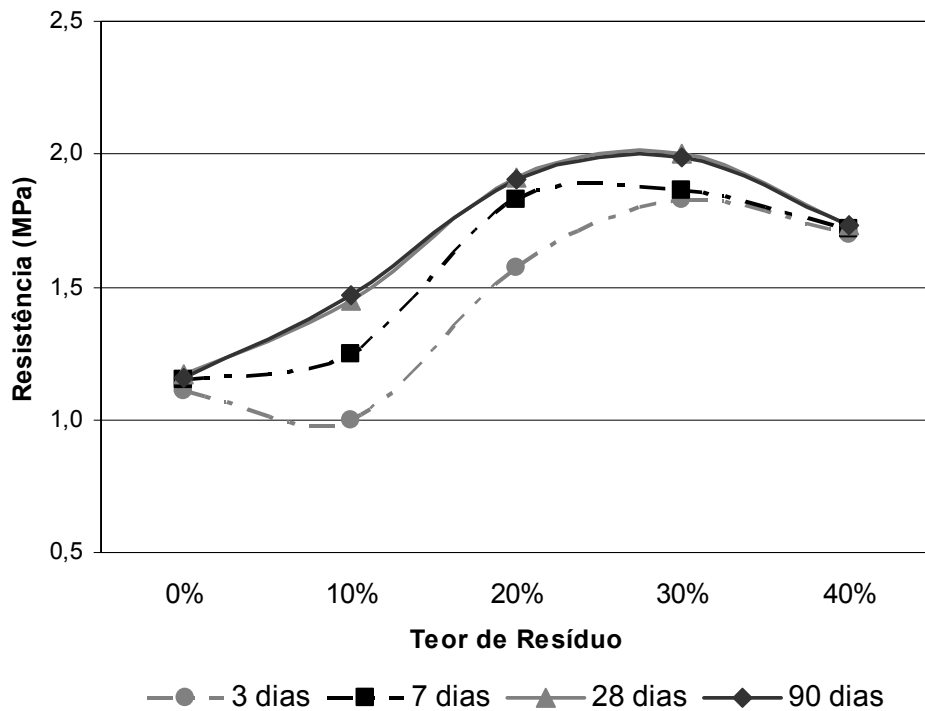


Figura 5.4. Resistência à tração por compressão diametral das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado.

Vale lembrar que o desvio é inferior a 5% para todos os resultados apresentados neste trabalho. Quando os valores superaram este limite de desvio pré-estabelecido, foram substituídos por novos corpos-de-prova.

Comportamento semelhante foi verificado por Zangh *et. al* [62], que observaram um aumento na resistência dos compostos que continham entre 30% e 50% de cinza volante em comparação às amostras que não continham o resíduo, atingindo o máximo aos 50% e decaindo para um teor de 60% adicionado.

Este comportamento pode ser atribuído a uma combinação de dois fatores:

1) Diminuição da relação água/secos, devido ao aumento progressivo do teor de resíduo, fazendo com que haja um aumento da resistência [16, 30], o que, por sua vez, pode ser proporcionado pelo aumento da densidade das

composições com o aumento do teor de resíduo, bem como um melhor empacotamento dos componentes.

2) Interação entre as trincas que avançam e as partículas da fase inorgânica no formato de bastões alongados. A iniciação das trincas ocorre normalmente com a fase matriz, enquanto sua propagação é obstruída ou retardada pelas partículas. Essas partículas podem inibir a propagação das trincas pela deflexão de suas pontas, formação de pontes entre as fases das trincas, absorção de energia a medida que as partículas se desligam e se separam da matriz e/ou indução de uma redistribuição de tensões em regiões adjacentes às pontas das trincas [63, 64].

Este segundo aspecto foi percebido pelo fato dos corpos-de-prova que continham resíduo não romperem de forma catastrófica, tal como acontece com as misturas de cimentos hidráulicos tradicionais, como o cimento Portland. Os corpos-de-prova continuaram suportando boa parte da carga mesmo após terem se rompido, dando a impressão que estavam “travados” por pontes internas (fração inorgânica - fibras de vidro - e em forma de bastão do resíduo).

No entanto, com a adição de 40% de resíduo houve um decréscimo na resistência mecânica, muito provavelmente porque tal adição “atrapalha” o processo de formação das CBPC's, interferindo na estrutura do material de forma negativa. No entanto, vale lembrar que, apesar deste decréscimo, os valores ainda são superiores aos da mistura sem o resíduo, principalmente os de resistência à tração por compressão diametral.

Observou-se, também, que não houve uma estabilização completa do material até os 28 dias de análise, como pode ser visto nas Figura 5.3 e 5.4. Foram feitos ensaios adicionais aos 90 dias para a verificação do comportamento destes compostos, que comprovaram os resultados obtidos por Abdelrazig *et.al* [16], que também observaram valores de resistência constantes entre os 28 e os 90 dias. Estes resultados podem ser verificados nas Figuras 5.3 e 5.4, além das Figuras 5.5 e 5.6.

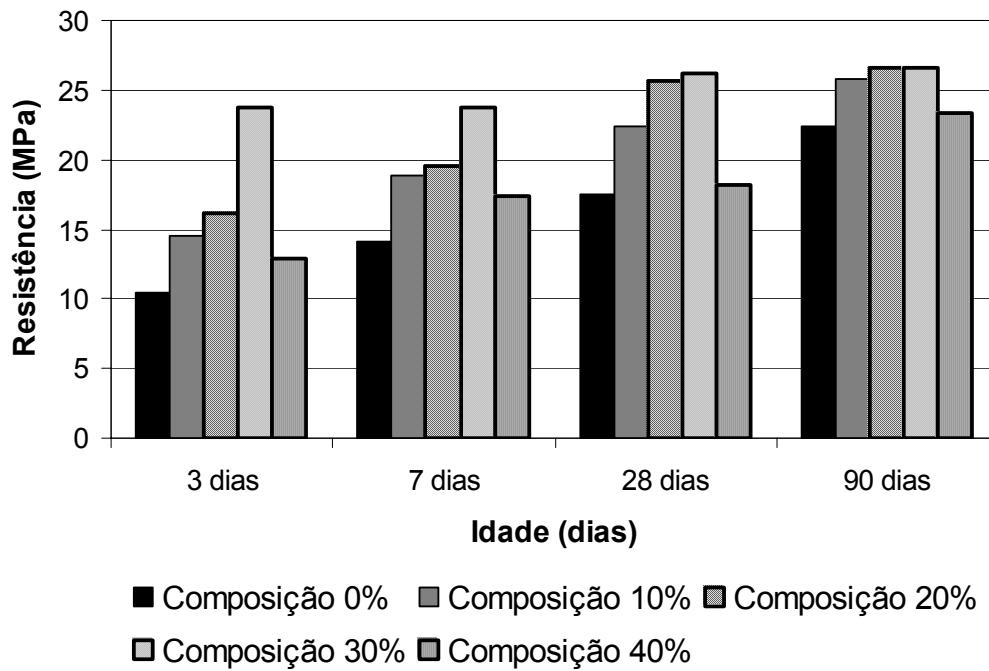


Figura 5.5. Resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica em função da idade.

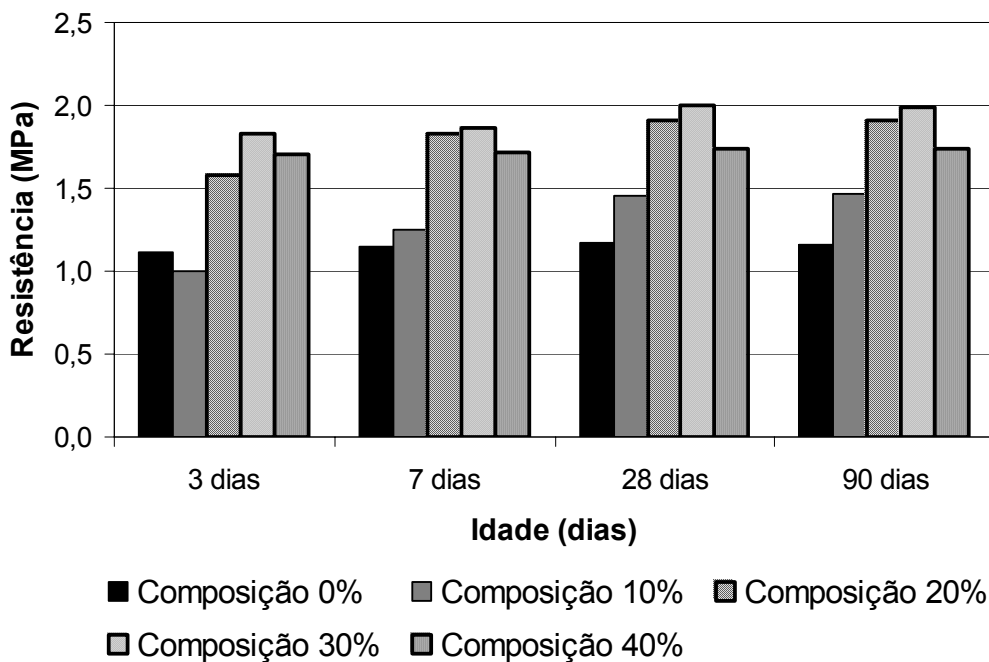


Figura 5.6. Resistência à tração por compressão diametral das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica em função da idade.

O aumento dos valores de resistência à tração por compressão diametral não foi tão significativo entre os 7 e os 28 dias , como pode ser visto na Figura 5.6. Apesar disso, também foram realizados ensaios aos 90 dias, que comprovaram este comportamento.

5.1.3 Formação de Fases (DRX)

Foram realizadas análises por difração de raios X das composições aos 3, 7 e 28 dias. Não se observaram nos difratogramas quaisquer alterações provenientes da presença do pó de retífica, o que pode sugerir a não formação de novas fases nesta matriz com a adição do resíduo. No entanto, fases podem ter sido formadas da reação de fosfato com cátions metálicos presentes no pó de retífica, conforme sugerido pelo aumento da temperatura de reação (figura 5.2), porém não evidenciadas devido ao poder de detecção do equipamento.

Como pode ser visto na Figura 5.7, as fases identificadas nas três idades analisadas são o óxido de magnésio (MgO), a *struvita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a *dittmarita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

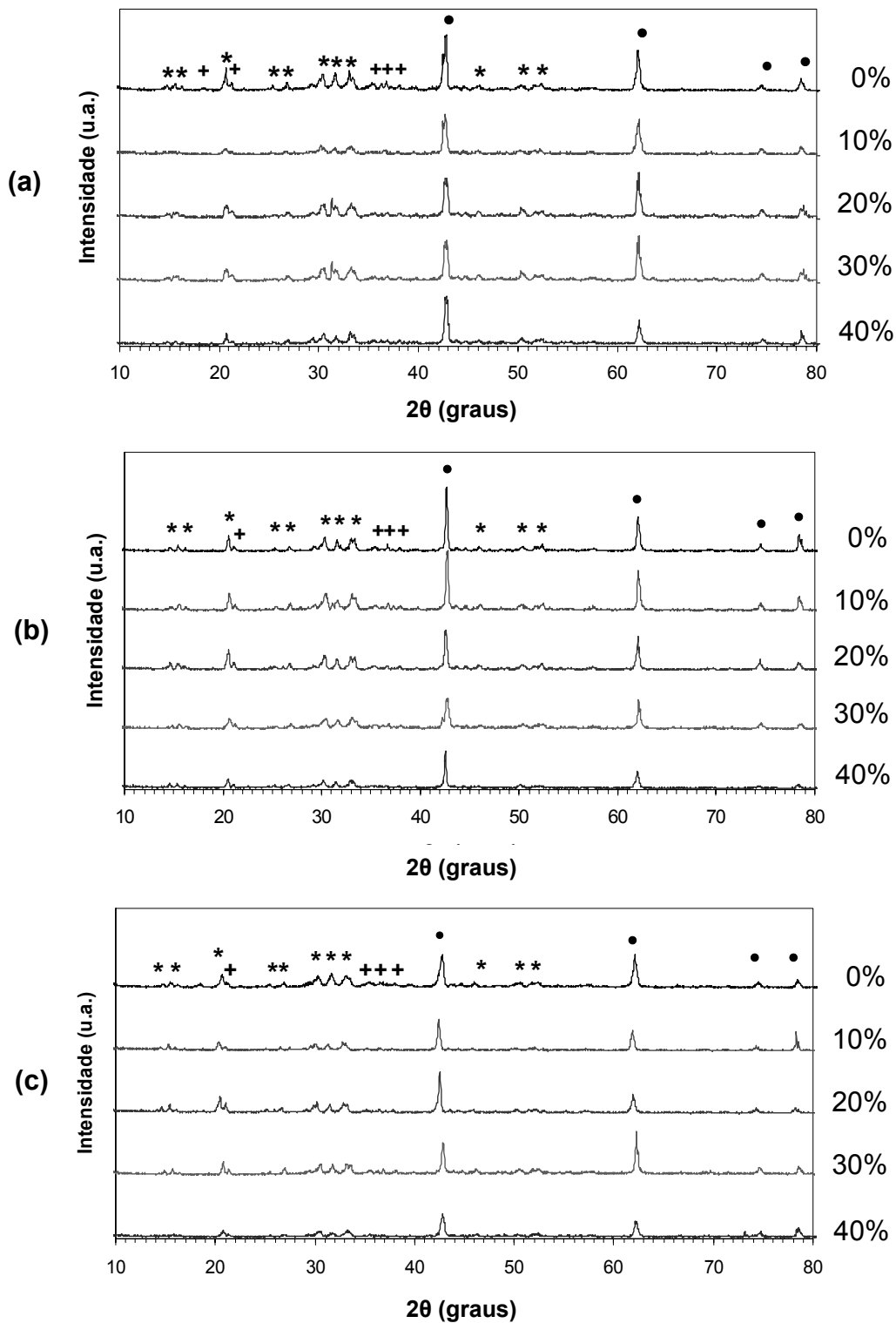


Figura 5.7. DRX das composições aos (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias.

(●) MgO ; (*) Struvita ; (+) Dittmarita

As únicas alterações que podem ser observadas na Figura 5.7 são uma diminuição da intensidade do pico referente ao MgO não reagido, devido à contínua cinética de formação destas cerâmicas com o passar do tempo; e um leve deslocamento dos difratogramas, que pode ser melhor visualizado de acordo com o detalhe mostrado na Figura 5.8.

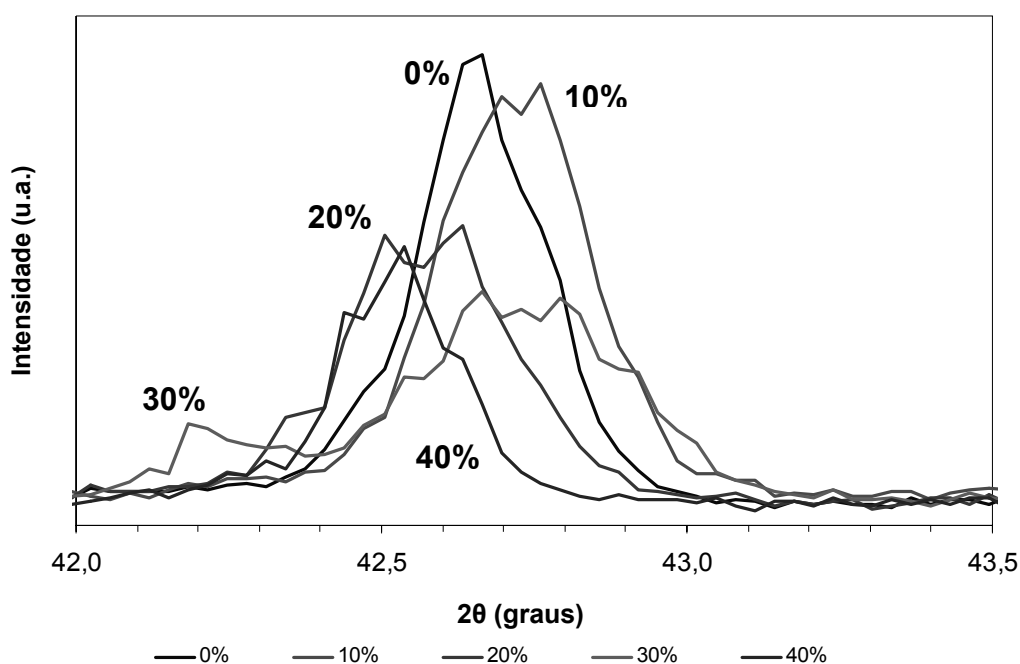


Figura 5.8. Sobreposição de parte do difratograma aos 7 dias de idade.

Apesar de haver um nítido deslocamento dos difratogramas com a adição do resíduo, sugerindo haver uma alteração na estrutura das fases presentes (dopagem), não há qualquer relação do deslocamento com o teor de resíduo adicionado, a não ser uma redução da intensidade do pico em questão com o aumento do teor de resíduo, que no entanto volta a subir um pouco para o composto com um teor de 40%.

5.1.4 Microestrutura (MEV)

As micrografias obtidas das composições aos 3, 7 e 28 dias, a partir de superfícies de fratura, não apresentaram grandes alterações com o passar do

tempo, mostrando uma matriz densa de fosfato de magnésio com a presença de resíduo. A única diferença entre as composições seria uma maior concentração dos bastões que compõem a parte inorgânica do resíduo, que é constituída por fibra de vidro (segundo análise em EDS), como pode ser visto nas Figuras 5.9.A e 5.9.B, que mostram micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

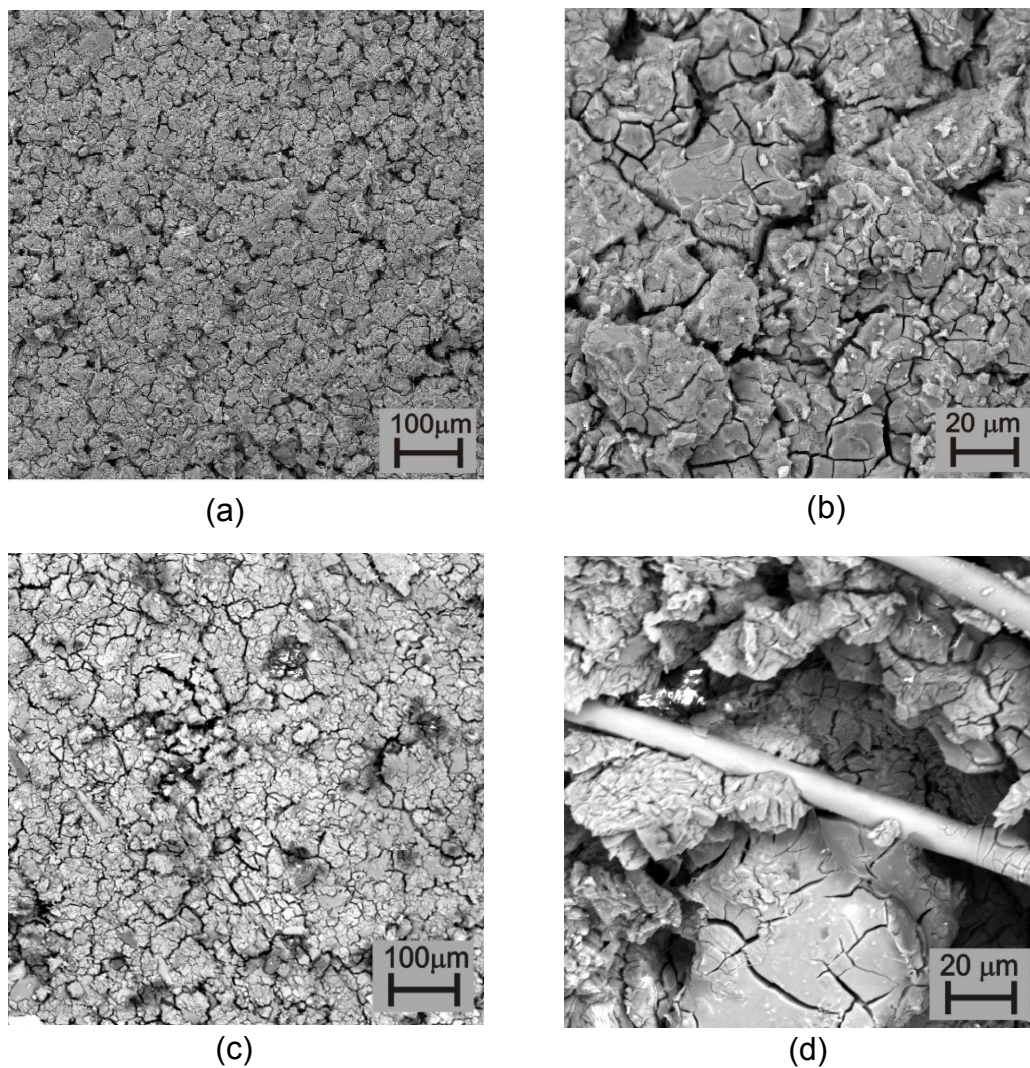


Figura 5.9.A. Micrografias das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. (a) e (b) 0%; (c) e (d) 10%.

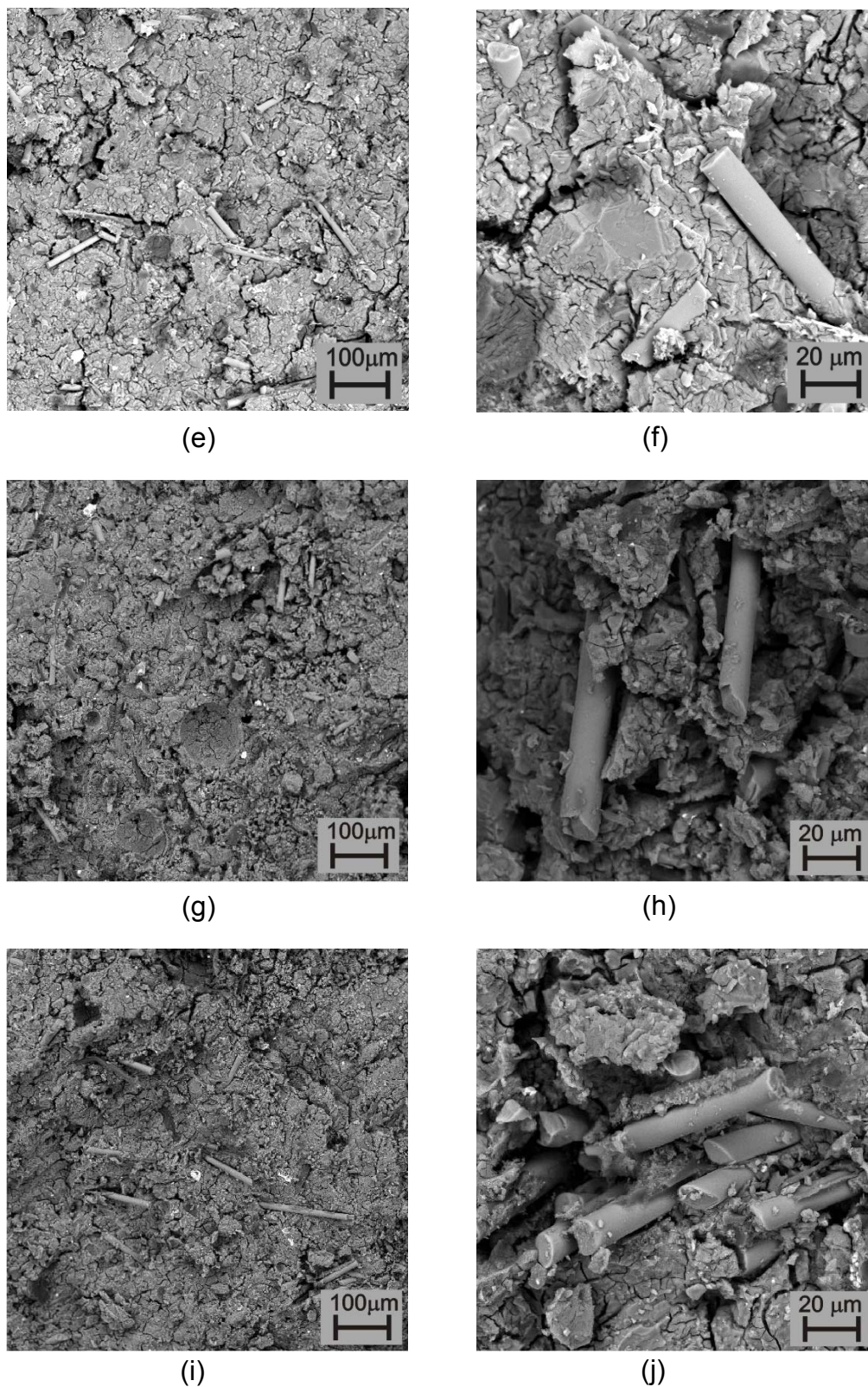


Figura 5.9.B. Continuação das micrografias das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. (e) e (f) 20%; (g) e (h) 30%; (i) e (j) 40%.

O aspecto geral é bastante semelhante, com uma matriz relativamente densa, onde a parte mais bem formada e de superfície lisa corresponde à *struvita*, principal responsável pela resistência, e a rugosa, com reentrâncias, corresponde à *dittmarita*.

Pode-se observar também, na Figura 5.10, a presença de outros detalhes nas micrografias mas, que se referem a grãos de MgO não reagidos ou aglomerados de tripolifosfato de sódio que não se dissolveram durante a mistura.

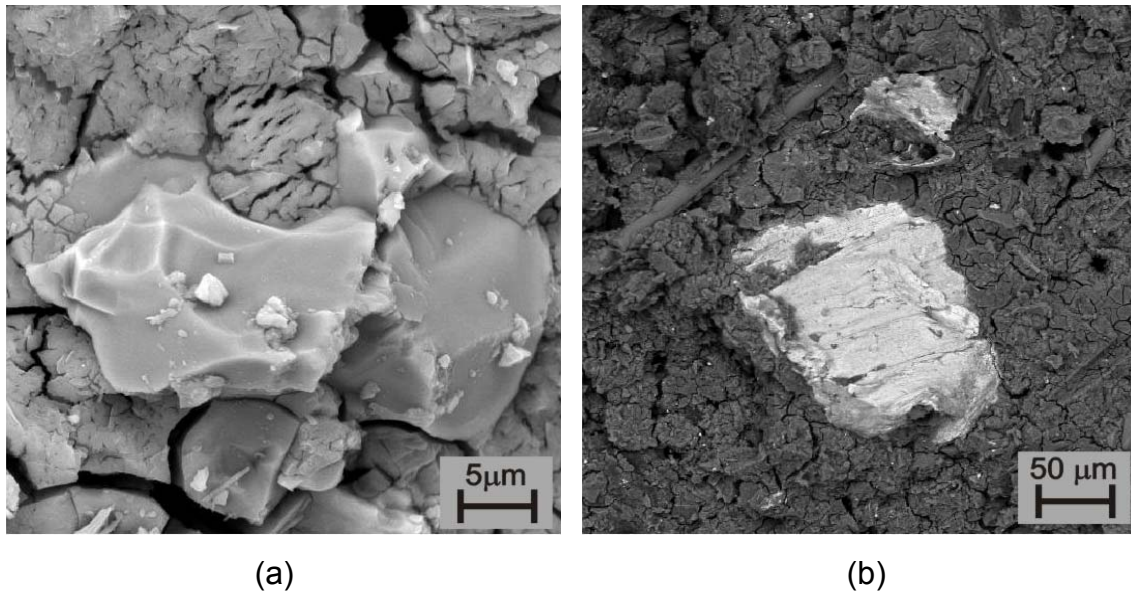


Figura 5.10. Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) grãos de MgO não reagidos e (b) aglomerado de tripolifosfato de sódio.

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X, que não detectou a formação de novos compostos com o passar do tempo ou com a adição de maiores teores de resíduo. Também não era esperada uma mudança na forma das fases presentes na matriz, visto que estas se desenvolvem muito rapidamente (primeiras horas após a cura) e as primeiras análises micrográficas foram realizadas apenas após 3 dias de idade.

5.1.5 Porosidade e Densidade Aparentes

Os resultados de porosidade das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica foram obtidos por dois métodos: porosimetria de mercúrio e pelo método baseado no princípio de Arquimedes, em que as amostras são imersas em água até que seja atingida a saturação. Neste caso, foram analisadas amostras secas ao ar e em estufa.

Nos materiais cerâmicos frágeis, os poros constituem regiões onde a tensão se concentra, e quando a tensão junto ao poro atinge um valor crítico, forma-se uma fenda que se propaga, visto que nestes materiais não existem processos suficientemente absorvedores de energia como aqueles que operam durante a deformação de materiais dúcteis. Os poros são também prejudiciais para a resistência dos materiais cerâmicos porque fazem diminuir a área da seção transversal em que é aplicada a carga e conseqüentemente fazem baixar a tensão que o material pode suportar [64]. Deste modo, o tamanho e a distribuição do tamanho de poros são fatores importantes que afetam sua resistência.

Os resultados verificados para a porosidade obtidos quando as amostras foram deixadas em condições de cura idênticas às dos outros corpos-de-prova (20 ± 1 °C e $70 \pm 5\%$ de umidade) podem ser vistos na Figura 5.11.

Como pode ser visto, a presença do resíduo gera uma inicial diminuição na porosidade da matriz, que posteriormente aumenta em função do gradativo aumento da adição deste resíduo, logo após o endurecimento e desmolde (primeiras 24 horas). A presença do resíduo não exerce qualquer influência além do efeito de preenchimento de vazios pois, quando colocado em estufa, separadamente, a uma temperatura de 100°C, durante 30 dias, não apresentou qualquer perda de massa. Apesar da adição do resíduo preencher vazios na mistura (efeito *filler*), o elevado teor de água não reagida e a amônia formada durante a reação são liberados na forma gasosa, proporcionando um aumento na porosidade.

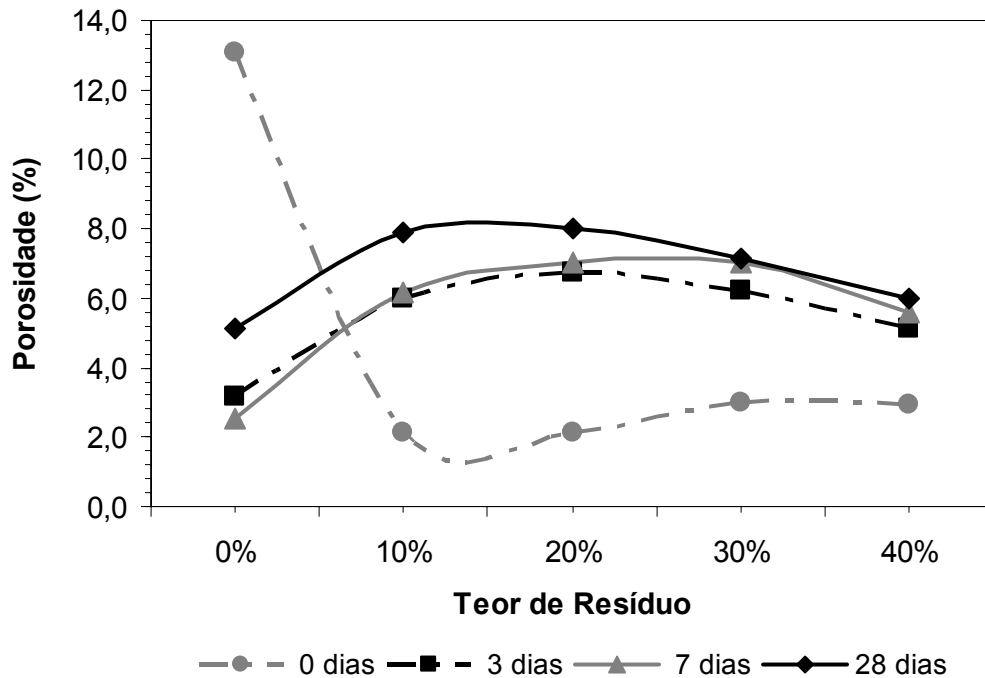


Figura 5.11. Resultados da porosidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo para amostras secas ao ar ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $70 \pm 5\%$).

Observa-se que após a perda da água livre adicional, a porosidade aumenta com uma maior quantidade de resíduo até certo ponto em que começa a cair, muito provavelmente devido a uma maior influência do efeito de preenchimento de vazios (efeito *filler*).

Comportamento bastante diferente foi observado quando foram utilizadas amostras secas em estufa 24 horas antes da realização dos ensaios. Além dos valores serem bastante superiores aos anteriores (como eram de se esperar), um aumento do teor de resíduo gerou uma diminuição também gradativa da porosidade. Neste caso, toda a água não reagida foi eliminada no período que a amostra permaneceu em estufa. Assim sendo, a influência da perda de água livre pode ser desconsiderada e o processo passa a ser governado exclusivamente pelo efeito *filler*, com uma maior interação das partículas do resíduo com a matriz, como pode ser verificado na Figura 5.12.

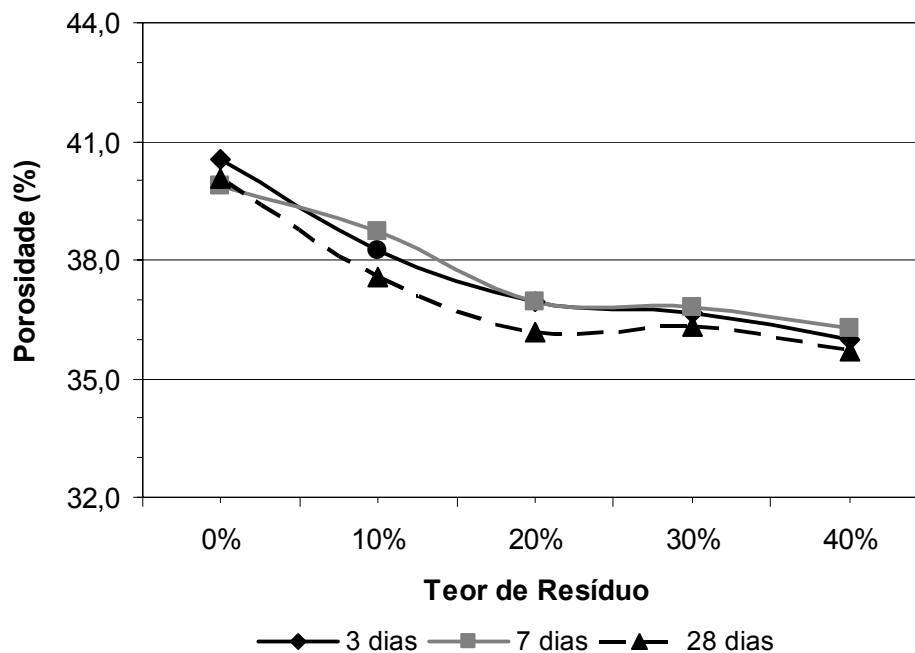


Figura 5.12. Resultados da porosidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo para amostras secas em estufa (100° C), 24 horas antes da realização dos ensaios.

Também é interessante observar na Figura 5.12 que os resultados são praticamente os mesmos, independentemente da idade das composições (3, 7 ou 28 dias). Isso ocorreu pelo fato do material já estar bastante hidratado aos 3 dias e, conseqüentemente, a quantidade de água não reagida, presente nas composições (e perdida em estufa), ser praticamente a mesma, com esta pequena variação podendo estar associada à hidratação dos compostos e conversão destes em struvita.

A análise da distribuição do tamanho de poros não mostrou uma relação evidente entre o teor de resíduo adicionado e esta distribuição. Apenas pode-se observar a presença de poros muito pequenos (da ordem de 0,045 μm) na matriz padrão, que desaparecem com a adição de resíduo mas, no entanto, começam a reaparecer a medida que há um teor maior de resíduo, como pode ser visto na Figura 5.13. Isto pode ser explicado pelo fato da morfologia da

fração inorgânica ser predominantemente bastões, o que dificulta o preenchimento de poros pequenos.

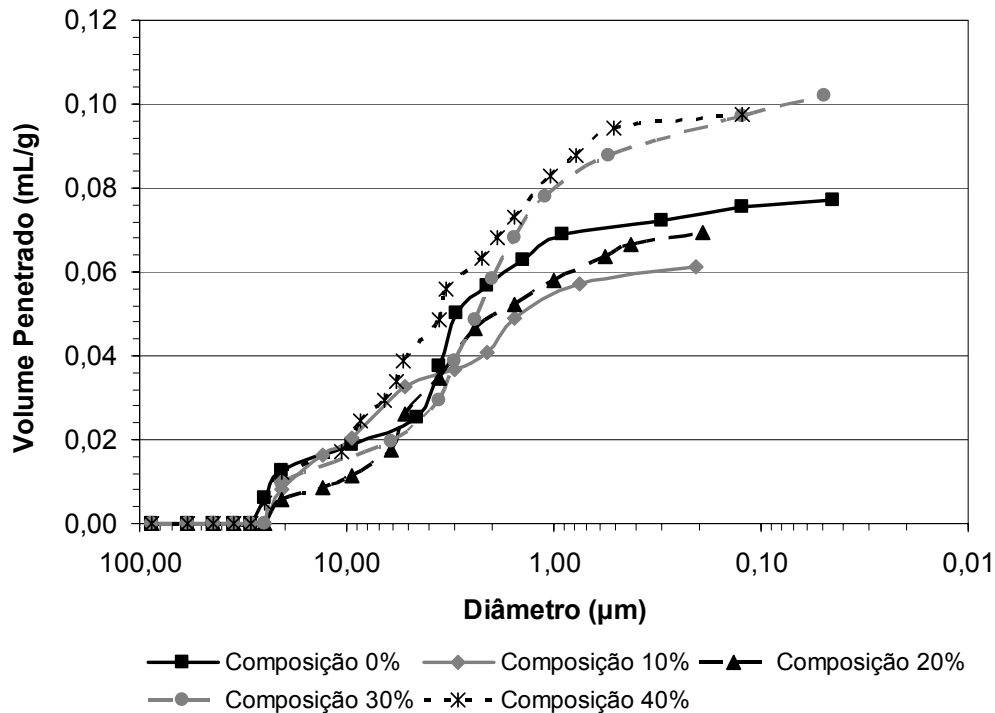


Figura 5.13. Distribuição do tamanho de poros obtidos por meio do método de porosimetria de mercúrio (Hg) das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo diversos teores de pó de retífica.

A variação da densidade aparente em função do teor de resíduo mostrou-se em concordância com os valores de resistência mecânica, isto é, houve um aumento da densidade aparente com a crescente adição de resíduo, com uma ligeira queda para uma adição de 40%, como pode ser visto na figura 5.14.

Como era de se esperar a variação da densidade é inversa à da porosidade, pois o aumento de uma grandeza, normalmente acarreta na diminuição da outra. O resíduo, por ser mais leve que a mistura seca ($\rho_{res.} = 2,08 \text{ kg/dm}^3$ contra $\rho_{mist.} = 2,46 \text{ kg/dm}^3$), faz com que o valor da densidade seja diminuído, como pode ser visto na transição entre as composições 0% e 10% a partir dos 3 dias. A partir daí, com o aumento gradual do teor de resíduo, há um aumento nos valores de densidade, indicando que este preenche os vazios,

num fenômeno exclusivamente físico (efeito *filler*), também responsável pelo aumento da resistência mecânica (figuras 5.5 e 5.6)

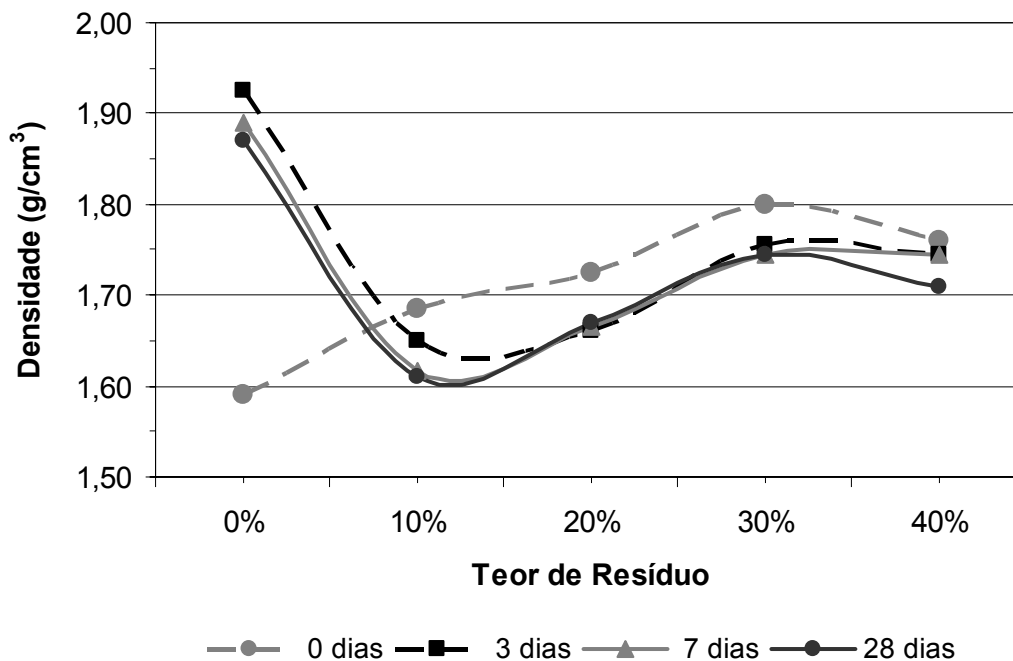


Figura 5.14. Densidade aparente das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo adicionado para amostras secas ao ar.

Também se pode observar na análise da densidade em função do teor de resíduo, que esta praticamente não variou em função da idade, sendo que a pequena variação encontra-se dentro do erro da medida, podendo então ser considerada constante.

A seguir, foram feitas análises das amostras colocadas em estufa 24 horas antes da realização dos ensaios. Como observado na análise da porosidade com estas condições, não houve grande influência da água livre por ela ter sido perdida durante o período em estufa. Como ocorrido nas amostras não colocadas em estufa, houve uma diminuição inicial da densidade com a adição de resíduo ($\rho_{res.} < \rho_{mist.}$). A partir do teor de adição de 10%, a densidade aumentou em função da quantidade de resíduo adicionado (efeito *filler*). Estes resultados podem ser vistos na Figura 5.15.

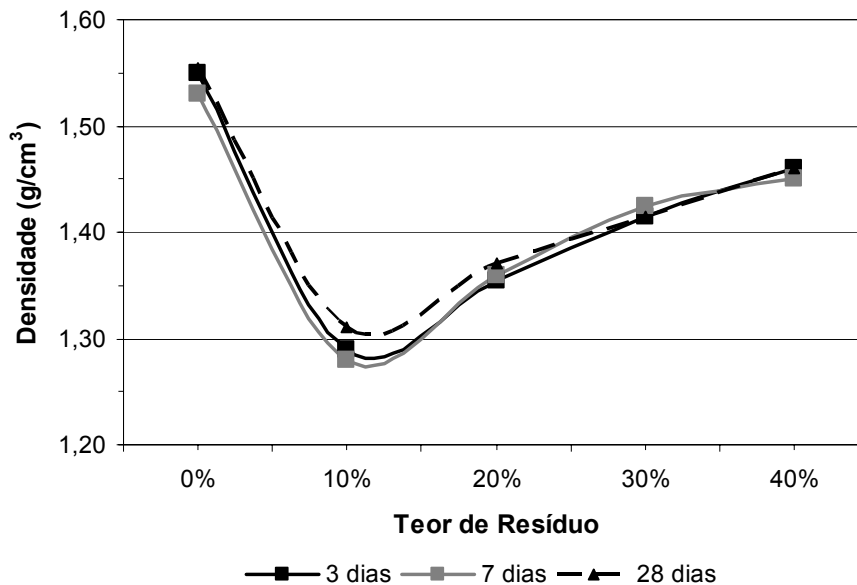


Figura 5.15. Densidade aparente das composições em função do teor de resíduo adicionado para amostras secas em estufa (100° C) 24 horas antes da realização dos ensaios.

5.1.6 Solubilização e Lixiviação

Após a realização dos ensaios para a análise do desempenho das composições de cimento de fosfato de magnésio com a adição de resíduo, foram realizados ensaios para a caracterização quanto à periculosidade destes compósitos. Estes ensaios (lixiviação e solubilização) foram realizados pela *Renova Laboratórios*, com sede na cidade de Arujá, estado de São Paulo.

Os resultados observados na caracterização do pó de retífica classificaram este resíduo como sendo Classe I – Perigoso, devido à grande quantidade de chumbo presente e ao elevado pH, acima dos valores permitidos quanto à corrosividade, como pode ser visto na Tabela 4.12, do item 4.2.5.

Além disso, há componentes que superaram os valores máximos permitidos pela NBR 10004 para a solubilização, o que ainda classificaria este material como “resíduo não perigoso não inerte” (Classe II-A). Estes componentes são os cianetos, fenóis, sulfatos e surfactantes e também podem ser visualizados na Tabela 4.12.

As composições com melhores desempenhos (10%, 20% e 30%) foram selecionadas para a realização dos ensaios de solubilização e lixiviação. Para tanto, utilizaram-se os mesmos corpos-de-prova que foram rompidos e utilizados nas demais análises. Os resultados destes ensaios podem ser vistos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Ensaios de Lixiviação/Solubilização das composições de cimento de fosfato de magnésio selecionadas, em função do teor de resíduo adicionado[§].

| Parâmetros | Solubilizado | | | | Lixiviado | | | |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| | 10% | 20% | 30% | VMP | 10% | 20% | 30% | VMP |
| | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L |
| Arsênio | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Cádmio | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | 0,005 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | 0,5 |
| Chumbo | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Cobre | 1,2 | 1,1 | 1,3 | 2,0 | x | x | x | # |
| Manganês | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,1 | x | x | x | # |
| Selênio | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Sódio | 170,0 | 190,0 | 240,0 | 200,0 | x | x | x | # |
| Ferro | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | x | x | x | # |
| Cianetos | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,07 | x | x | x | # |
| Cloretos | 49,3 | 50,2 | 58 | 250,0 | x | x | x | # |
| Fenóis | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,01 | x | x | x | # |
| Nitratos | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 10,0 | x | x | x | # |
| Sulfatos | 302 | 307 | 335 | 250 | x | x | x | # |
| Surfactantes | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | x | x | x | # |

VMP = Valor máximo permitido;
 # = ausência de limite pela NBR 10004;
 x = não solicitado pela NBR 2004.

[§] São destacados em cinza os elementos presentes no resíduo em teores acima do VMP e que, após o uso na matriz de cimento de fosfato de magnésio, deixaram de estar.

Como se pode observar, houve uma considerável redução nos índices dos elementos condenáveis, principalmente no tocante à presença de chumbo e fenóis nos extratos lixiviados e solubilizados, o que demonstra uma excelente capacidade desta matriz em encapsular os elementos perigosos encontrados neste resíduo.

Para as composições 10% e 20%, apenas fluoretos e sulfatos apresentaram índices acima do limite permitido pela norma. Foi surpreendente a presença dos fluoretos acima deste valor máximo, visto que este não era um dos elementos de preocupação quando da análise do resíduo separadamente, pois seu índice ($< 0,01$ mg/L) estava num patamar bastante abaixo do limite (1,5 mg/L) e que não há a presença de compostos contendo flúor nas matérias primas que compõem a matriz. Por este motivo, considerou-se um erro de análise e este elemento foi descartado do resultado final. Outro aspecto que colabora para a interpretação deste resultado como erro é o fato do teor de fluoretos aumentar com a presença do resíduo, chegando a valores da ordem de 23% para as composições contendo 30% de resíduo.

Os resultados mostram também que o teor de sódio no extrato solubilizado vai aumentando à medida que se aumenta o teor de resíduo, chegando a ultrapassar o limite para a composição com 30% do pó de retífica. Este comportamento é decorrente do elevado teor de sódio presente no resíduo (340 mg/L) e no tripolifosfato de sódio (39,56%). Apesar disso, como pode ser visto na tabela 5.1, o encapsulamento é bastante efetivo para menores teores de resíduo adicionados (10% e 20%)

Outro aspecto a ser analisado é que além do teor de chumbo ter ficado abaixo do limite permitido para o extrato lixiviado, os índices de presença dos cianetos e, principalmente, fenóis também diminuíram até abaixo do valor crítico. A presença de fenóis no resíduo era cerca de 160 vezes superior ao limite máximo permitido, caindo para menos de 10% deste valor máximo quando incorporado à matriz.

No tocante à corrosividade do pó de retífica, houve mais um resultado positivo, visto que, o resíduo, anteriormente bastante alcalino (pH =12,5), e no

limite da norma, passou a ter sua alcalinidade controlada pela matriz de cimento de fosfato de magnésio, como pode ser visto na Tabela 5.2. Apesar do aumento no valor de pH com o aumento do teor de resíduo, o resultado obtido para a composição 30% (8,5) ainda está bastante abaixo do limite normalizado (12,5).

Tabela 5.2. Valores de pH do extrato lixiviado das composições de cimento de fosfato de magnésio em função do teor de resíduo.

| Teor de resíduo | 10% | 20% | 30% | Limite NBR |
|------------------------|------|------|------|-------------------|
| pH do extrato | 7,85 | 8,13 | 8,50 | 12,50 |

Com estes resultados, observa-se que a matriz de cimento de fosfato de magnésio possui uma influência significativa no processo de encapsulamento dos elementos perigosos presentes no pó de retífica, constituindo-se numa alternativa tecnicamente muito interessante para o tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos. Assim, a matriz de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica pode ser classificada como II-A (não perigoso não inerte).

Além disso, pode-se concluir que as composições com teores de 10%, 20% e 30% apresentaram melhor desempenho e resultado de lixiviação/solubilização satisfatório, sendo utilizadas como base para a continuidade deste trabalho.

5.2 Avaliação de Desempenho das Argamassas

Após a análise dos resultados obtidos com as composições, foram selecionadas as três mais promissoras, isto é, aquelas que continham 10%, 20% e 30% de resíduo e formulados traços de argamassas que contivessem teores de 0,5 e 1,0 de areia em relação à massa de MgO. Assim, o traço para

as argamassas foi estabelecido como: 1,0 : 0,75 : 0,10 : 0,30 : 0,5 (ou 1,0); 0,50 (MgO : ADP : ácido bórico : STPP : areia : H₂O).

Depois de moldadas, as argamassas foram avaliadas quanto ao desempenho por meio de ensaios de resistência mecânica, absorção de água por capilaridade, análise quanto à periculosidade (solubilização/lixiviação), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV).

5.2.1 Resistência Mecânica

Os corpos-de-prova de argamassas foram moldados e deixados em cura ao ar sob temperaturas e umidade controladas, em condições iguais às das composições (20 ± 1 °C e $70 \pm 5\%$) e submetidos a ensaios de resistência à compressão axial e tração por compressão diametral. Foram utilizados dois diferentes teores de areia, com o objetivo de se verificar sua influência no resultado final.

Como pode ser visto na Figura 5.16, foram verificados maiores valores para a resistência nas argamassas com o passar do tempo, o que era de se esperar e, principalmente, com um maior teor de areia, o que contraria o observado por YANG *et al.* [30] e DING [31], que sugerem uma queda nos valores de resistência como consequência de um aumento da relação areia/cimento.

Nas pesquisas citadas, a resistência da argamassa é significativamente reduzida com o aumento da relação areia/cimento, no caso em que os hidratos não podem circundar os grãos desidratados de MgO e quartzo (areia). Além disso, um aumento no teor de areia causa uma redução no volume da pasta no corpo-de-prova, aumentando a região interfacial, o que proporciona menores resistências.

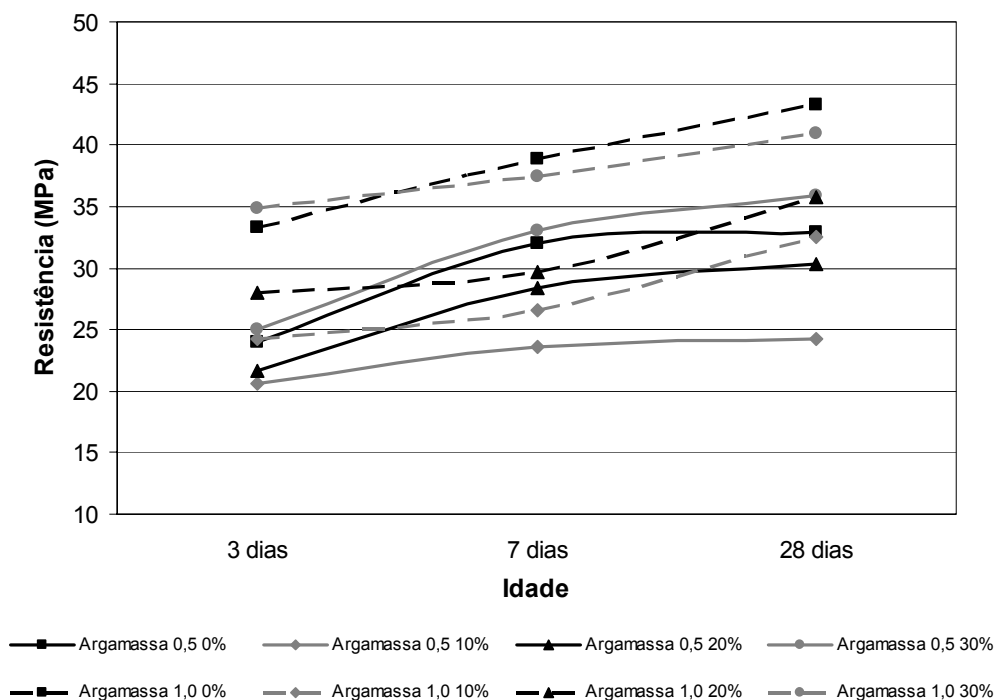


Figura 5.16. Resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função da idade e dos teores de resíduo e areia utilizados^{**}.

Evidentemente, quanto maior a relação ADP/MgO no composto, maior a quantidade de hidratos, e mais areia pode ser circundada por estes hidratos [31]. Nas pesquisas de YANG *et al.* [30] e DING [31] foram utilizadas relações ADP/MgO que variaram entre 0,25 e 0,33 [30] e entre 0,33 e 0,50 [31], com relações água/MgO na faixa de 0,13 - 0,21 e 0,16 - 0,21, respectivamente.

No presente trabalho de pesquisa, utilizou-se uma relação ADP/MgO igual a 0,75 e água/MgO igual a 0,50 para todas as misturas, conforme já descrito no item 4.1.2. Assim, a maior quantidade de água não reagida, ao invés de ser facilmente perdida, participa do molhamento destas partículas de areia adicionais, que terão uma maior quantidade de hidratos para envolvê-las, devido à elevada relação ADP/MgO utilizada. Além disso, um maior teor de

^{**} A primeira notação (0,5 ou 1,0) representa a relação areia/MgO e a segunda (0%, 10%, 20% ou 30%) representa o teor de pó de retífica adicionado.

areia diminui a relação água/secos, facilitando, assim um aumento da densidade, a diminuição da porosidade e, conseqüentemente, colaborando para o aumento da resistência.

Na resistência à tração por compressão diametral, a influência da ligação efetiva entre a areia e a pasta e do aumento da região interfacial, proporcionado pelo aumento do teor de areia, é mais pronunciada. Assim sendo, podemos observar na figura 5.17 que as diferenças entre as argamassas com teores diferentes de areia são bastante reduzidas se comparadas às do resultado de resistência à compressão axial, com a resistência chegando a ser, inclusive, superior para a argamassa com teor 0,5 de areia e sem a presença de resíduo (argamassa 0,5-0%) e aos 28 dias para as argamassas contendo 30% de resíduo.

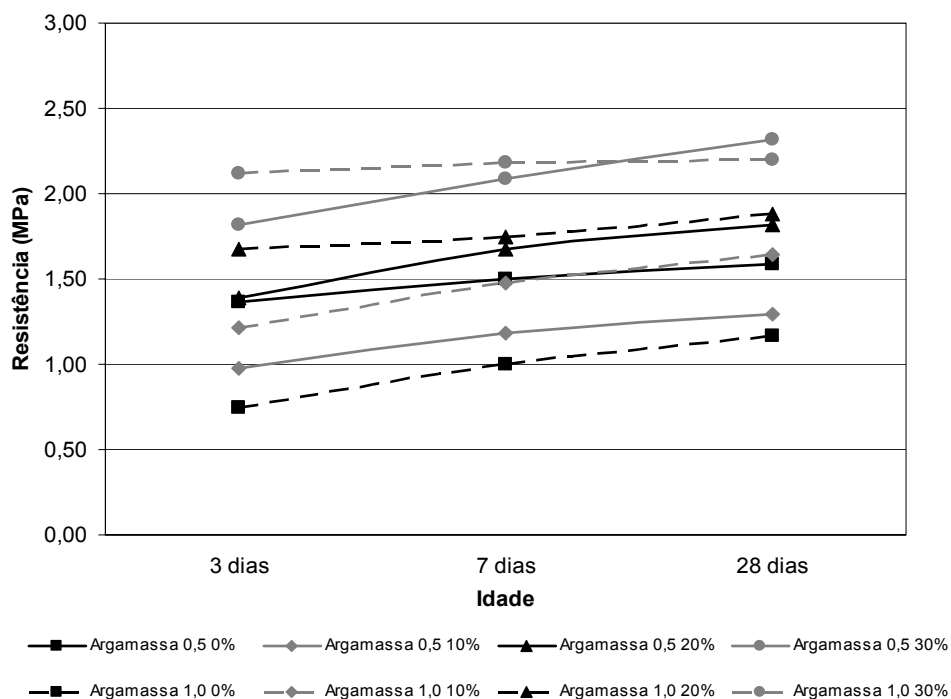


Figura 5.17. Resistência à tração por compressão diametral das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função da idade e dos teores de resíduo e areia utilizados.

A variação da resistência em função do teor de resíduo pode ser melhor visualizada nas figuras 5.18 e 5.19.

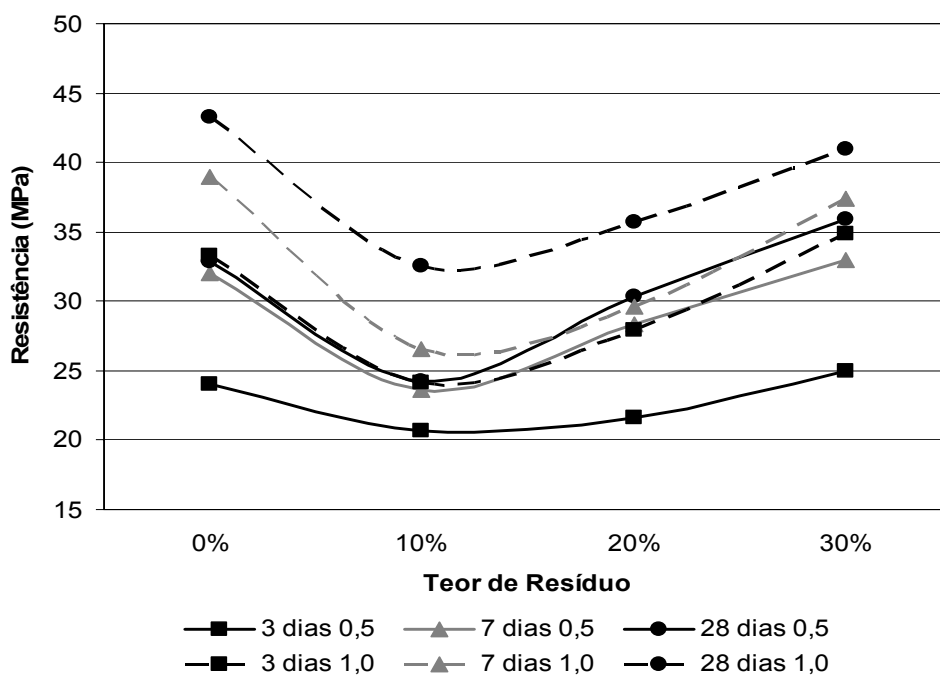


Figura 5.18. Resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de resíduo e de areia utilizados.

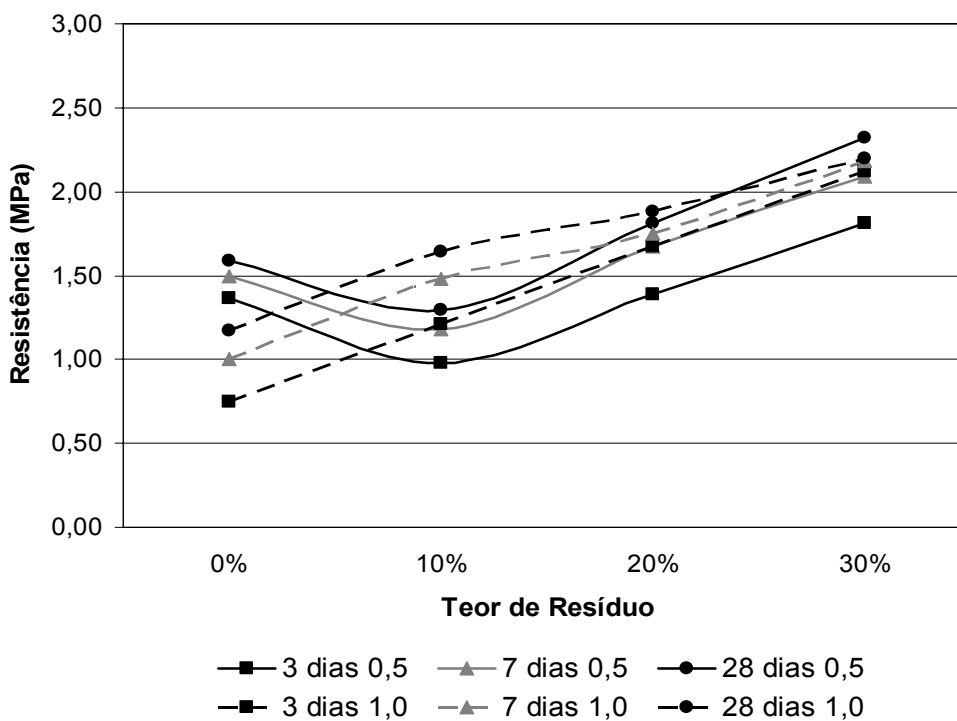


Figura 5.19. Resistência à tração por compressão diametral das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de resíduo e de areia utilizados.

De acordo com o observado nas Figuras 5.18 e 5.19, há uma queda da resistência com a presença do resíduo, que posteriormente volta a crescer como resultado de uma maior densidade do material (comportamento similar ao obtido para as composições de cimento) e ação dos grãos de areia, mais resistentes quando submetidos à compressão que os do resíduo.

5.2.2 Absorção de Água por Capilaridade

Os corpos-de-prova (CP's) com idade de 28 dias foram submetidos ao ensaio de absorção de água por capilaridade com o objetivo de verificar o comportamento destas misturas com relação a esta propriedade, que é um dos mais importantes parâmetros de avaliação de desempenho de argamassas.

Os corpos-de-prova secos em estufa por 24 horas tiveram suas massas verificadas (M_s) e, a seguir foram colocados em um recipiente com água até uma altura de 7 ± 1 mm a partir da extremidade inferior do CP. Os corpos-de-prova foram pesados em intervalos de tempo normatizados, de acordo com a NBR 9779 – Absorção de água por capilaridade, sendo então obtidos os valores dos coeficientes angulares das retas ajustadas, que representam, matematicamente, os coeficientes de absorção capilar. Os valores destes coeficientes, bem como de sua confiabilidade (R^2 – coeficiente de correlação) são apresentados na Tabela 5.3. Estes valores são resultantes de uma média de 3 corpos-de-prova para cada medida, em que todos se apresentaram dentro da faixa de erro admissível neste trabalho (5%).

Tabela 5.3. Coeficientes de absorção capilar ($Tg \varphi$) das argamassas de cimento de fosfato de magnésio em função dos teores de areia e resíduo e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).

| Teor de Areia | 0% | | 10% | | 20% | | 30% | |
|--------------------------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | $Tg\varphi$ | R^2 | $Tg\varphi$ | R^2 | $Tg\varphi$ | R^2 | $Tg\varphi$ | R^2 |
| Argamassa 0,5 SiO ₂ | 0,21 | 0,98 | 0,18 | 0,99 | 0,17 | 0,99 | 0,17 | 0,99 |
| Argamassa 1,0 SiO ₂ | 0,21 | 0,99 | 0,18 | 0,98 | 0,17 | 0,99 | 0,15 | 0,99 |

Para proporcionar uma melhor visualização, estes valores foram plotados em gráfico, de acordo com a Figura 5.20. Como se pode observar facilmente, o coeficiente de absorção capilar diminui em função do aumento do teor de resíduo adicionado, devido a um maior preenchimento de vazios, o que faz com que o corpo torne-se mais denso e, conseqüentemente, absorva uma menor quantidade de água.

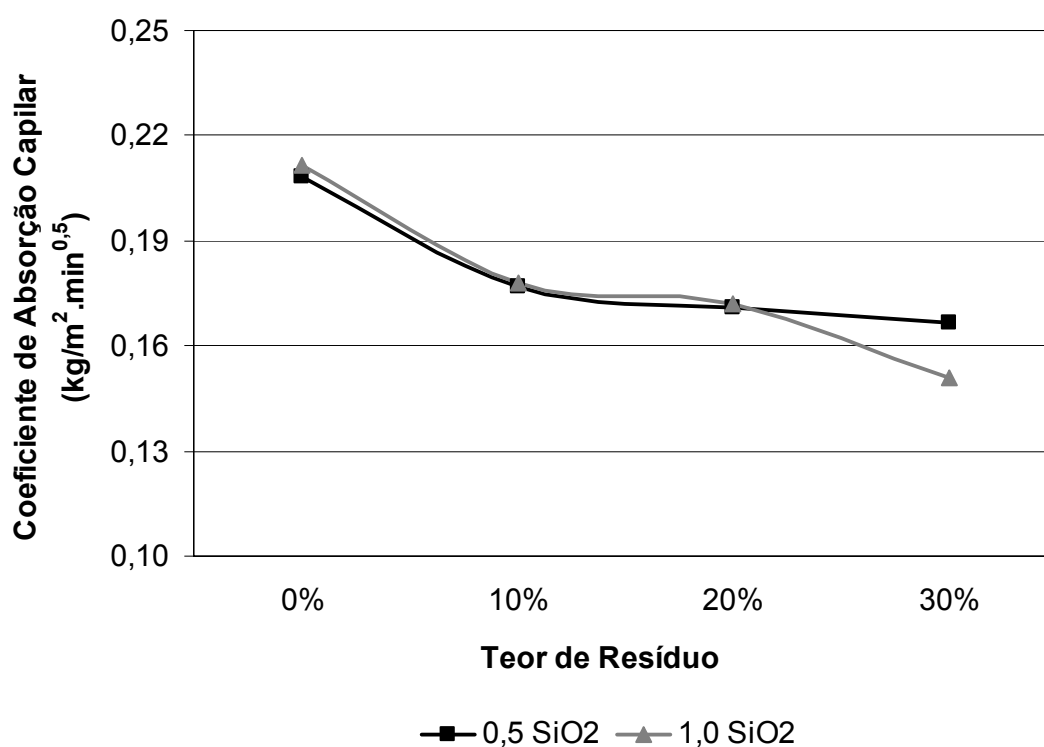


Figura 5.20. Valores dos coeficientes de absorção capilar em função dos teores de resíduo e de areia das argamassas de cimento de fosfato de magnésio.

Outro aspecto que chama atenção é que os valores praticamente não variaram em função do teor de areia, somente sofrendo variação para o teor 30% de resíduo. Se por um lado um maior teor de areia na argamassa

preenche mais os vazios, por outro, um menor teor proporciona uma maior quantidade relativa de resíduo, fazendo com que o preenchimento de vazios acabe sendo equivalente.

Era de se esperar, de acordo com os resultados de porosidade das composições, que quanto maior o teor de resíduo presente na argamassa, menor a absorção de água devido a uma menor porosidade, de acordo com o observado na figura 5.12. A presença de poros capilares, fundamentais para a absorção de água por capilaridade, é bastante próxima para as composições (figura 5.13), não tendo influência preponderante para estes resultados de absorção.

5.2.3 Microestrutura (MEV)

As argamassas de referência (0%) e as contendo adição do pó de retífica (10, 20 e 30%) tiveram sua morfologia observada por meio de microscopia eletrônica de varredura aos 28 dias de idade com o objetivo de verificar como as partículas de areia e resíduo apresentavam-se dispersas na matriz, visto que o surgimento de uma nova estrutura não foi observado quando da análise das composições, sem a presença da areia. Sendo a areia apenas um material de enchimento e de reatividade desprezível, sua presença não seria um fator de influência nas reações paralelas de formação de novas fases. As micrografias obtidas podem ser vistas na figura 5.21.. As micrografias (a), (c), (e) e (g) são das argamassas contendo um teor 0,5 de SiO_2 e as micrografias (b), (d), (f) e (h) das argamassas com um teor 1,0 de SiO_2 .

Como visto anteriormente para as composições de cimento, a única diferença encontrada entre as amostras é uma maior concentração das partículas do resíduo, à medida que se aumenta o teor adicionado.

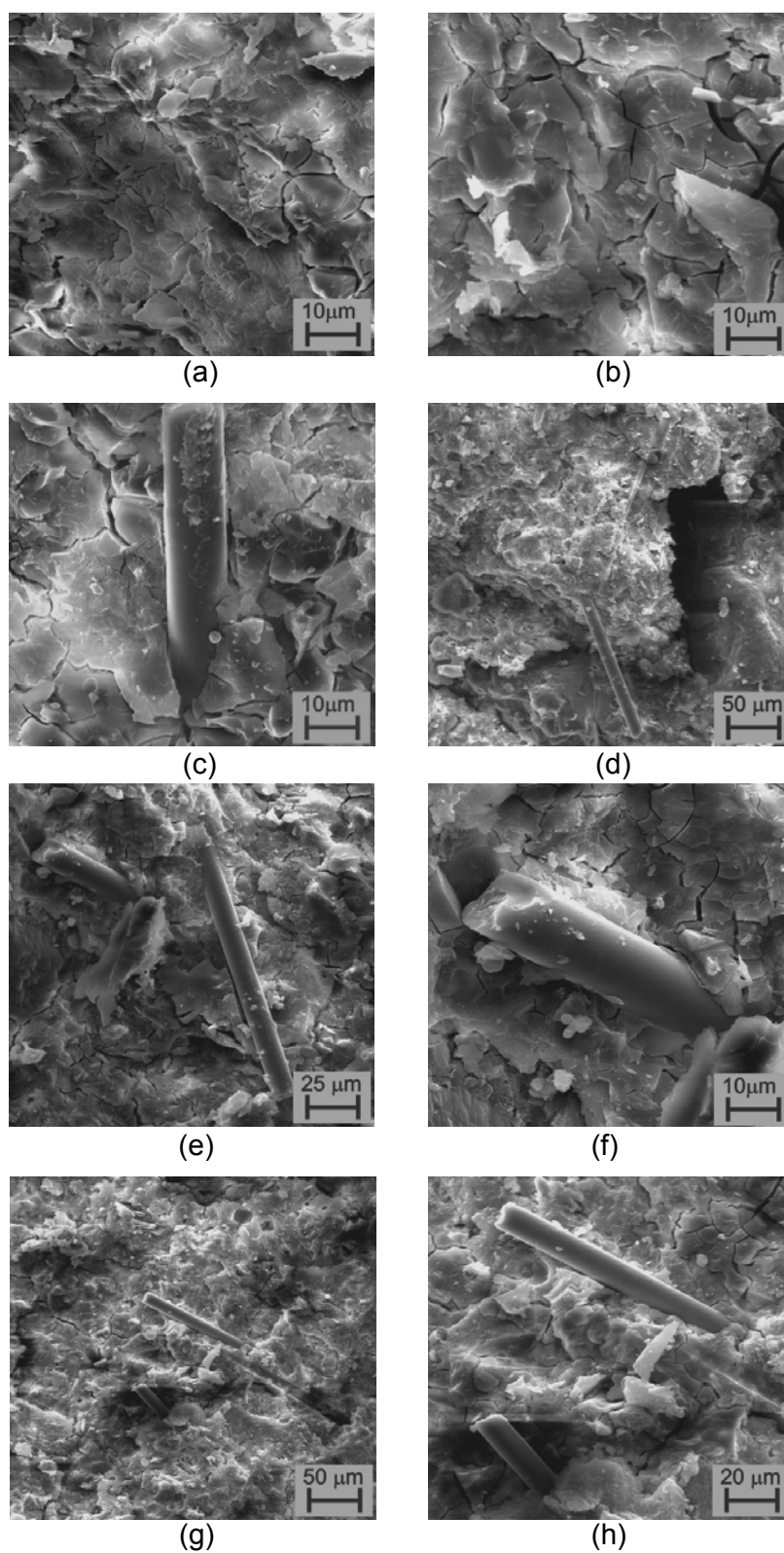


Figura 5.21. Micrografias das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, contendo: (a) e (b) 0%; (c) e (d) 10%; (e) e (f) 20%; (g) e (h) 30% de resíduo.

Outro aspecto que se fez notar quando da análise das micrografias foi a não criação de uma interface de reação cimento-areia, com o acúmulo de grão de MgO não reagidos em regiões adjacentes àquelas onde estavam os grãos de areia. A presença de um grão de areia disperso na matriz e deste “acúmulo” de MgO podem ser vistos na figura 5.22.

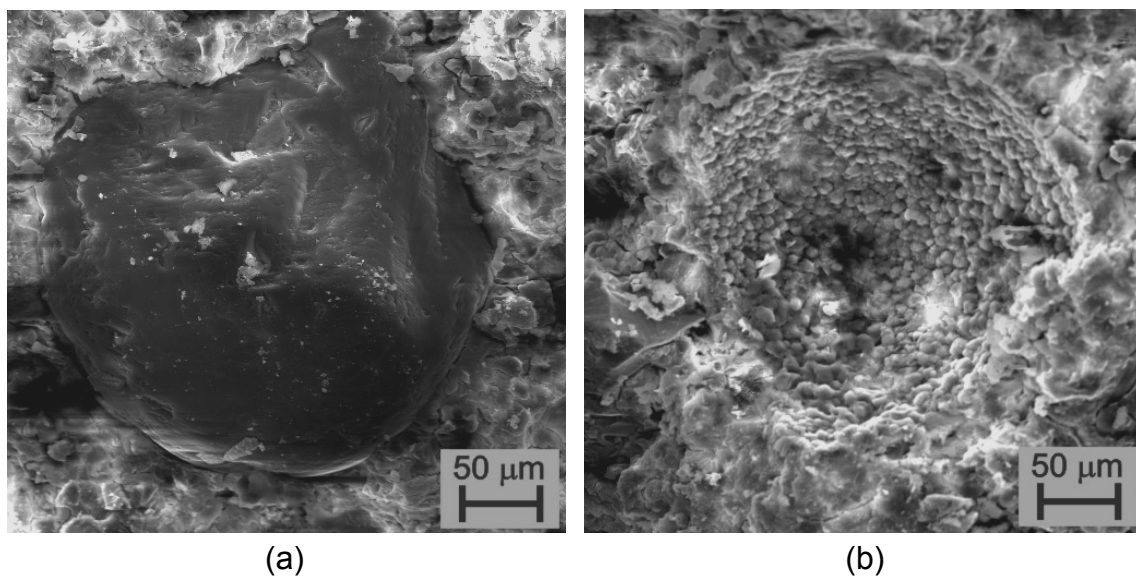


Figura 5.22. Micrografias mostrando: (a) grão de areia disperso na matriz de cimento de fosfato de magnésio; e (b) grãos de MgO acumulados em uma região onde havia um grão de areia.

5.2.4 Lixiviação e Solubilização

Assim como realizado para as composições de cimento, as amostras das argamassas contendo 20% e 30% de resíduo foram submetidas aos ensaios de lixiviação e solubilização, a fim de se verificar a efetividade do encapsulamento de elementos perigosos presentes no pó de retífica. Os resultados destes ensaios estão dispostos na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Ensaio de Lixiviação/Solubilização das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, em função do teor de resíduo adicionado.

| Parâmetros | Solubilizado | | | Lixiviado | | |
|--------------|------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------|
| | 20% | 30%. | VMP | 20% | 30%. | VMP |
| | Resultado | | | Resultado | | |
| | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L |
| Alumínio | < 0,002 | < 0,002 | 0,2 | x | x | # |
| Arsênio | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Bário | 0,005 | 0,006 | 0,7 | 0,005 | 0,005 | 70,0 |
| Cádmio | < 0,002 | < 0,002 | 0,005 | < 0,002 | < 0,002 | 0,5 |
| Chumbo | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Cobre | 4,5 | 4,8 | 2,0 | x | x | # |
| Cromo Total | 0,04 | 0,04 | 0,05 | < 0,006 | < 0,006 | 5,0 |
| Manganês | 0,10 | 0,06 | 0,10 | x | x | # |
| Mercúrio | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,1 |
| Selênio | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 1,0 |
| Sódio | 156,2 | 162,7 | 200,0 | x | x | # |
| Zinco | 0,8 | 0,7 | 5 | x | x | # |
| Ferro | 0,2 | 0,2 | 0,3 | x | x | # |
| Cianetos | 0,3 | 0,5 | 0,07 | x | x | # |
| Cloretos | 1,9 | 4,3 | 250,0 | x | x | # |
| Fenóis | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 | x | x | # |
| Nitratos | 1 | 2,2 | 10,0 | x | x | # |
| Sulfatos | 270,1 | 256,1 | 250,0 | x | x | # |
| Surfactantes | 0,2 | 0,2 | 0,5 | x | x | # |

Apesar de não serem tão efetivas no encapsulamento dos elementos presentes no resíduo em teores acima dos limites permitidos pela norma, quando comparadas às composições, as argamassas de cimento de fosfato de magnésio apresentaram razoável capacidade.

Verificou-se que a presença de chumbo no extrato lixiviado permaneceu sob controle, além de haver uma diminuição nos teores de sódio, fenóis (muito importante) e surfactantes no extrato solubilizado. Os sulfatos, apesar de aparecerem em concentrações menores que as das composições de cimento, ainda permaneceram acima do limite máximo permitido pelas normas.

As principais diferenças verificadas entre estes resultados e os obtidos para as composições de cimento foram a diminuição do teor de sódio para um

valor tolerável e, principalmente, o aparecimento do cobre e do cianeto em concentrações bastante acima dos limites máximos permitidos. Sendo estes dois elementos constituintes importantes na composição do pó de retífica, sua presença em índices tão altos é facilmente explicada. Com a adição da areia ao traço utilizado para as composições (resultando nas argamassas), a quantidade de hidratos disponíveis para circundar as partículas do resíduo é diminuída visto que, os grãos de areia, apesar de serem inertes quimicamente, concorrem com o resíduo no preenchimento de vazios e são igualmente circundados pela matriz de cimento de fosfato de magnésio. Assim, alguns elementos podem ter esse encapsulamento (fenômeno físico) prejudicado, sendo, então, facilmente solubilizados.

Amostras deste mesmo lote analisado e com os mesmos teores de resíduo (20% e 30%) foram submetidos ao envelhecimento artificial acelerado pelo período equivalente a 1 ano e avaliadas quanto à periculosidade (solubilização/lixiviação), para que os resultados pudessem ser comparados.

5.3 Envelhecimento Artificial Acelerado por Radiação Ultravioleta (UV)

O uso de resíduos que não se baseie numa pesquisa científica cuidadosa pode resultar em problemas ambientais maiores que os gerados pelo próprio resíduo. Entre estes possíveis problemas estão os decorrentes da degradação das propriedades dos materiais que os contenham, com o passar do tempo.

Assim sendo, a avaliação dos materiais com idades superiores às convencionais (3, 7, 28 e 90 dias) é de fundamental importância. As composições e as argamassas, com seus diversos teores de resíduo e areia (no caso das argamassas), foram submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV), que simularam um envelhecimento de 1 ano.

As composições e argamassas foram submetidas aos ensaios com a idade de 120 dias e 7 dias, respectivamente. A escolha das idades dos corpos-de-prova foi meramente operacional, visto que os resultados devem ser

comparativos. Apesar de terem sido descartadas anteriormente, as composições de cimento com teor de 40% de resíduo foram utilizadas nesta análise para se verificar o efeito do envelhecimento em compósitos com elevados teores de resíduo.

A disposição dos corpos-de-prova na máquina de envelhecimento pode ser vista na Figura 5.23.

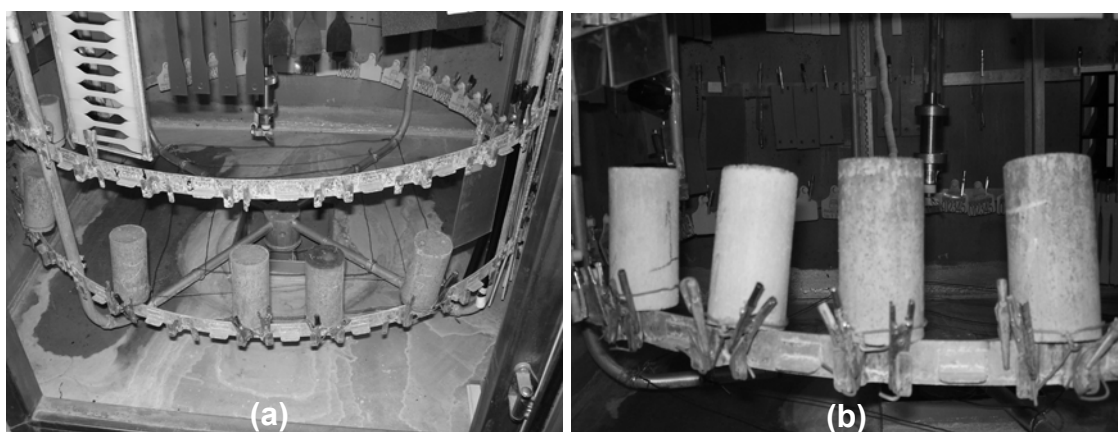


Figura 5.23. Disposição dos corpos-de-prova de (a) argamassa e (b) composições na máquina de envelhecimento artificial acelerado.

Após 50 dias (1200 horas) sofrendo envelhecimento artificial, os corpos-de-prova foram retirados, sendo realizados ensaios de resistência mecânica (compressão axial) para se avaliar a durabilidade dos mesmos. Visualmente, foram observadas alterações na coloração dos corpos-de-prova submetidos ao envelhecimento, que ficaram esbranquiçados, semelhantes a artefatos de cimento Portland com elevadas idades. Estas alterações podem ser vistas na figura 5.24. Nesta figura, os corpos-de-prova em primeiro plano (esbranquiçados) são os submetidos ao envelhecimento e os posteriores são os CP's mantidos em cura ao ar.

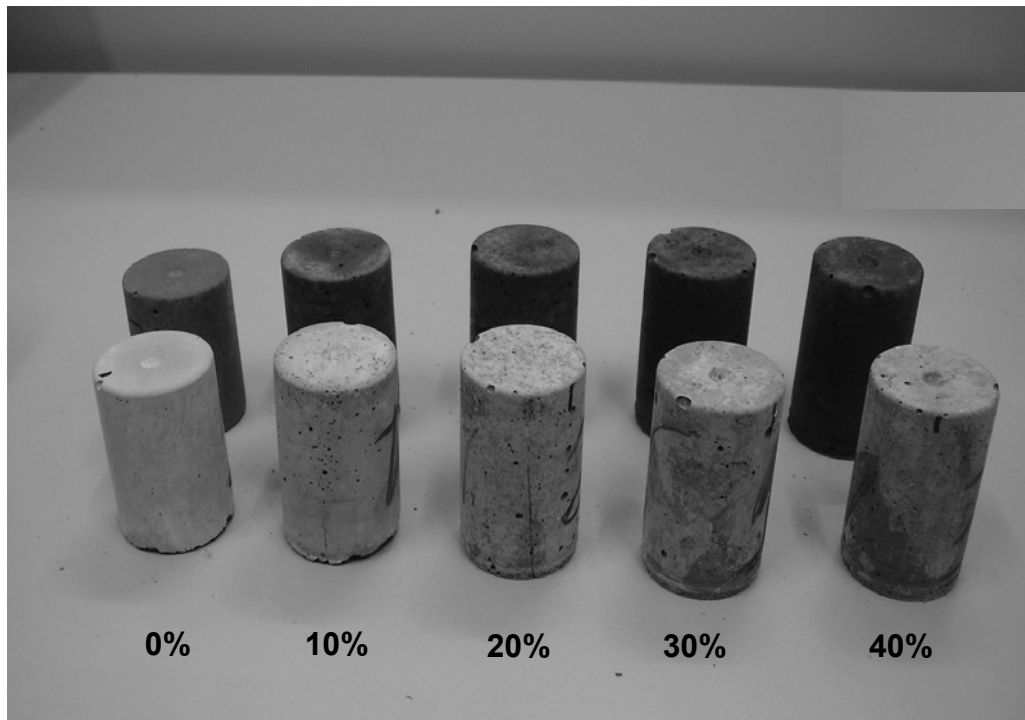


Figura 5.24. Alterações no aspecto das composições de cimento de fosfato de magnésio quando submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV).

Com os resultados de resistência mecânica observados para as composições envelhecidas, podemos ver que há uma redução da resistência que varia entre cerca de 78% (composições contendo 10% de pó de retífica) a 14% (composições contendo 40% de resíduo), como pode ser observado na Figura 5.25. A amostra de referência teve uma queda de cerca de 50% na resistência.

Assim, podemos verificar que a presença do pó de retífica, além de não degradar as propriedades do cimento de fosfato de magnésio, ajuda a manter valores consideráveis de resistência para esse material, o que mostra mais uma vez a viabilidade técnica da utilização deste resíduo.

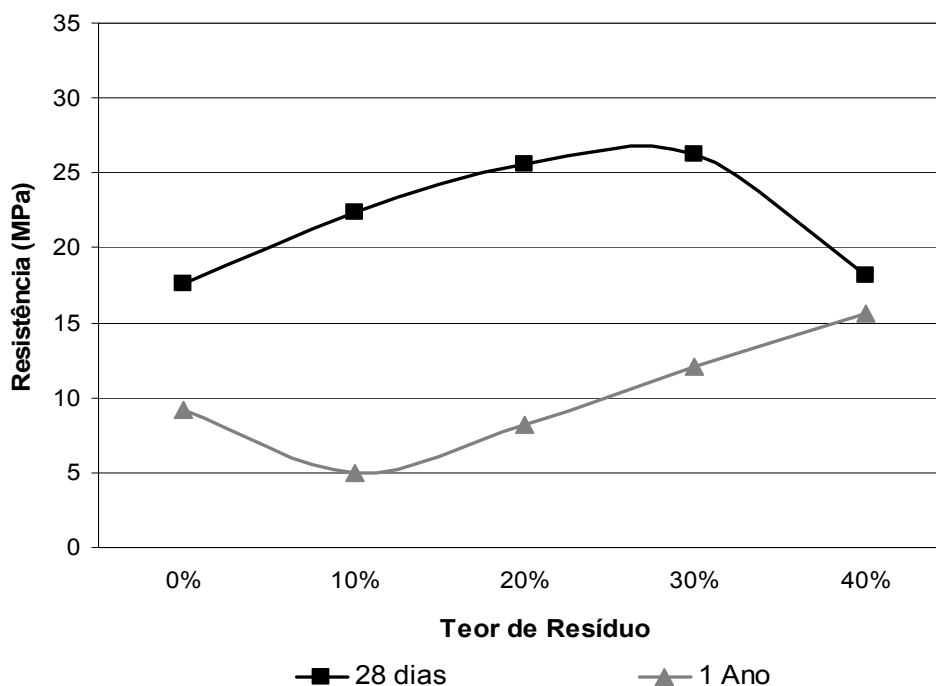


Figura 5.25. Variação dos valores de resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica.

Para as argamassas, observou-se um decréscimo nos valores de resistência à compressão entre os 28 dias e 1 ano de idade, que girou em torno de 17% para as argamassas com teor 0,5 de areia e 25% para as argamassas com teor 1,0 de areia, independentemente do teor de resíduo, como pode ser observado na figura 5.26.

Este comportamento foi observado em estudos anteriores, quando Seera et al. [19] verificaram que a durabilidade depende muito das condições de cura estarem secas ou úmidas. Durante dois anos de investigação sob condição seca, não houve evidência de regressão na resistência para um produto comercial endurecido. No entanto, sob condições úmidas com água presente ou elevada umidade (como ocorreu neste trabalho), houve uma regressão da resistência, mas que ainda era satisfatória em termos absolutos. Essa regressão pode ser atribuída ao fato de que hidratos de fosfato, principalmente a struvita, geralmente são altamente solúveis em água [19].

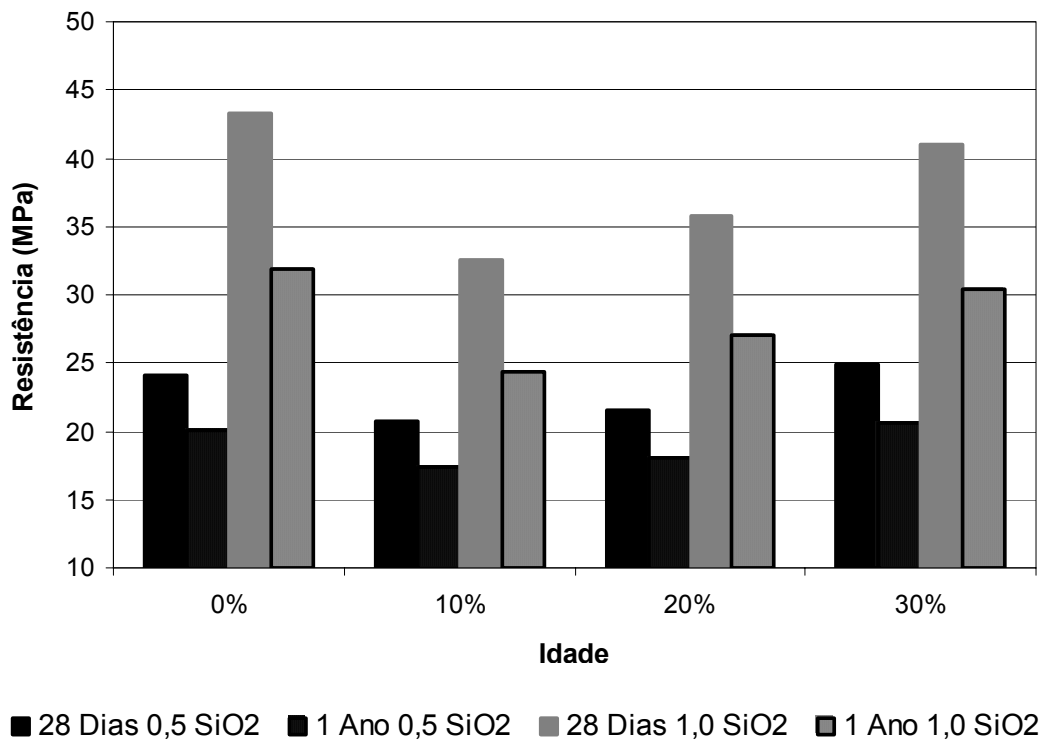


Figura 5.26. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica.

Este comportamento é bastante interessante, visto que, as argamassas que não continham resíduo em sua composição também experimentaram esta diminuição na resistência (16,6% e 24,3% para as argamassas com teores 0,5 e 1,0 de areia, respectivamente), sendo inclusive na mesma magnitude das argamassas com resíduo. Assim, não podemos associar esta perda de desempenho à presença do resíduo, o que mostra mais uma vez a efetividade do encapsulamento deste material na matriz de cimento de fosfato de magnésio. Este fenômeno pode, então, estar associado com uma perda excessiva de água, inclusive com a degradação da struvita, e um conseqüente aumento da porosidade. Apesar deste decréscimo na resistência, seu comportamento em função do teor de resíduo não foi alterado, visto que ocorreu na mesma magnitude para todas as misturas, como pode ser visto na figura 5.27.

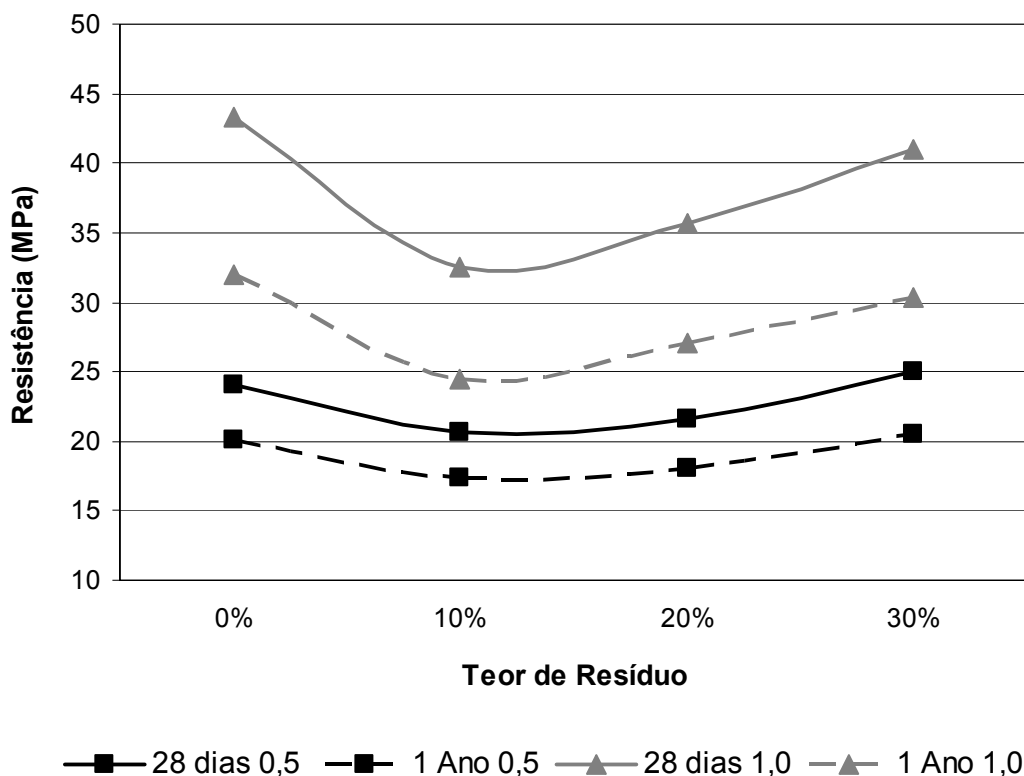


Figura 5.27. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, em função do teor de resíduo adicionado, em comparação às amostras com 28 dias.

Deve-se ressaltar a elevada perda de massa nas argamassas (com teores 0,5 e 1,0 de areia) e nas composições, que chegou a $10 \pm 1\%$ e $19 \pm 1\%$, respectivamente, reduzindo drasticamente a densidade e sendo responsável pelo aumento da porosidade e queda da resistência mecânica. A redução de volume dos corpos-de-prova foi desprezível, não atingindo 1% para as argamassas e chegando a, no máximo, 2,32% para as composições.

A perda de massa e de volume dos corpos-de-prova, após serem submetidos ao envelhecimento artificial, são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5. Perda de massa (ΔM) e de volume (ΔV) das composições e argamassas de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica, após submetidas ao envelhecimento artificial acelerado, por um período equivalente a 1 ano, em porcentagem.

| Misturas | 0% | | 10% | | 20% | | 30% | | 40% | |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | ΔM (%) | ΔV (%) | ΔM (%) | ΔV (%) | ΔM (%) | ΔV (%) | ΔM (%) | ΔV (%) | ΔM (%) | ΔV (%) |
| Composições | 19,9 | 2,10 | 19,8 | 2,32 | 19,0 | 1,01 | 18,7 | 1,02 | 18,2 | 1,34 |
| Argamassas 0,5 | 9,5 | 0,88 | 10,3 | 0,65 | 11,0 | 0,70 | 9,4 | 0,84 | --- | --- |
| Argamassas 1,0 | 9,5 | 0,52 | 11,3 | 0,66 | 10,0 | 0,60 | 10,1 | 0,54 | --- | --- |

Outro fator importante a ser observado no tocante à durabilidade foi o fato do aparecimento de eflorescências na superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento, que estavam em cura em um ambiente de elevada umidade ($UR = 70 \pm 5 \%$). As eflorescências apareceram em todos os corpos-de-prova das composições, independentemente do teor de resíduo adicionado, como pode ser visto na Figura 5.28(a). O pó foi raspado cuidadosamente da superfície dos corpos-de-prova para que pudesse ser analisado (Figura 5.28(b)).

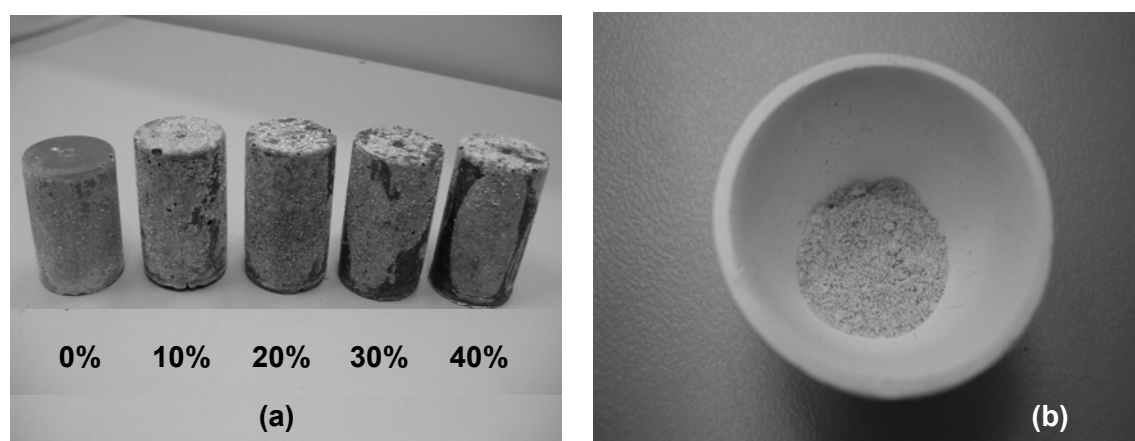


Figura 5.28. Fotografias dos (a) corpos-de-prova das composições aos 28 dias de idade que apresentaram eflorescências em suas superfícies e (b) do pó das eflorescências raspado da superfície dos CP's..

As eflorescências podem ser divididas em dois grandes grupos: subflorescências (criptoflorescências) e eflorescências. As subflorescências são florescências não visíveis, porque os depósitos salinos se formaram sob a superfície da peça, enquanto que nas eflorescências os depósitos salinos se formam na superfície dos produtos cerâmicos, resultantes da migração e posterior evaporação de soluções aquosas salinizadas [65].

As eflorescências podem se apresentar como depósitos pulverulentos, ou incrustações com alterações de cor da superfície dos revestimentos, nos tons esbranquiçado, acinzentado, esverdeado, amarelado ou pretos [66] e trazem em si um problema mais de ordem estética do que estrutural. No entanto, por se tratar de um fenômeno complexo e com reflexos econômicos, preocupa fabricantes e construtores.

As eflorescências de cor branca e pulverulentas podem se apresentar sobre a massa na forma de um véu (como observado na Figura 5.28(a)).

Os sais solúveis que dão origem às eflorescências podem ter várias origens, dentre elas as matérias-primas, a água ou o ambiente [65]. Entre estes sais solúveis estão, principalmente, os formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como os sulfatos e carbonatos de sódio e potássio, o MgO, MgCO₃, MgF₂, CaO, CaCO₃, CaF₂ e CaI [66]. Os metais alcalinos terrosos, ao reagirem com a água, liberam H₂ e formam hidróxidos dos metais. Além disso, é bom lembrar que os silicatos são insolúveis, logo este tipo de elemento não é agente causador de eflorescências [66].

A solução aquosa é formada no interior dos corpos pelo contato entre a água e sais solúveis presentes no material, ou é oriunda de fontes externas e movimenta-se de uma parte a outra da estrutura através da rede capilar do material. Assim, as condições necessárias para que ocorra a formação destes depósitos em alvenarias e concretos são a coexistência de: (1) água, (2) sais solúveis em água e (3) condições ambientais e de estrutura que proporcionem a percolação e evaporação da água (pressão hidrostática) [50, 67, 68]. A evaporação da solução aquosa de sais pode ocorrer na superfície ou em

regiões próximas a esta, apenas quando existe um gradiente de umidade entre a atmosfera ambiente e o material que favoreça este fenômeno [65].

O pó das eflorescências, raspado da superfície dos corpos-de-prova, foi observado no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias assim obtidas são mostradas na Figura 5.29.

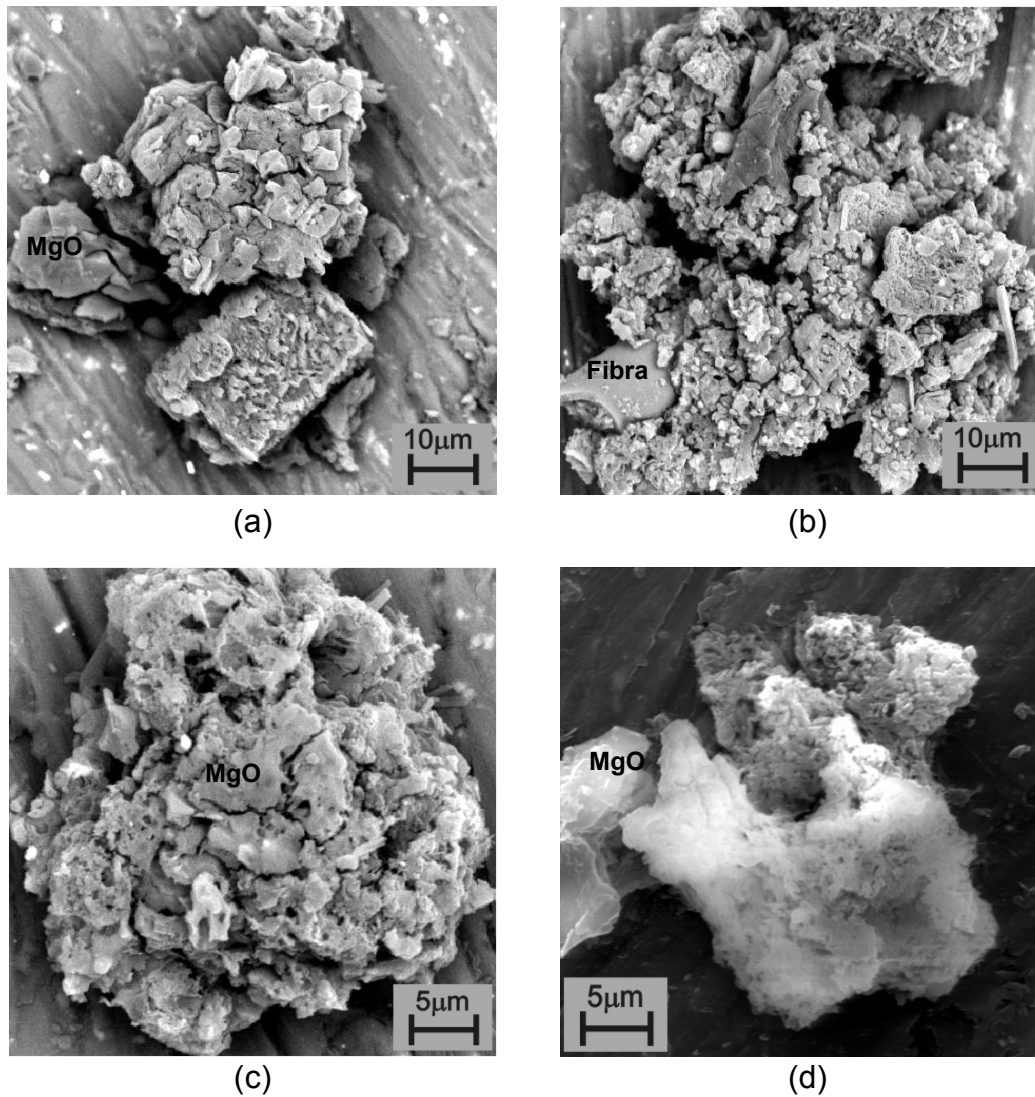


Figura 5.29. Micrografias do pó das eflorescências, extraído da superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento.

Como se pode observar na figura 5.29, a microestrutura do pó das eflorescências é enovelada, contendo pedaços da fibra de vidro dispersas

(muito provavelmente contaminação no momento da raspagem) e MgO não reagido, que se constitui em um composto altamente solúvel. Os elementos constatados pela análise por EDS foram C, O, Mg, Na, P, Ca, e Fe, sendo alguns destes elementos possíveis formadores de sais solúveis.

A seguir, o pó foi avaliado por difração de raios X (DRX), para que se verificassem os compostos efetivamente presentes nas eflorescências. O difratograma obtido pode ser visto na figura 5.30.

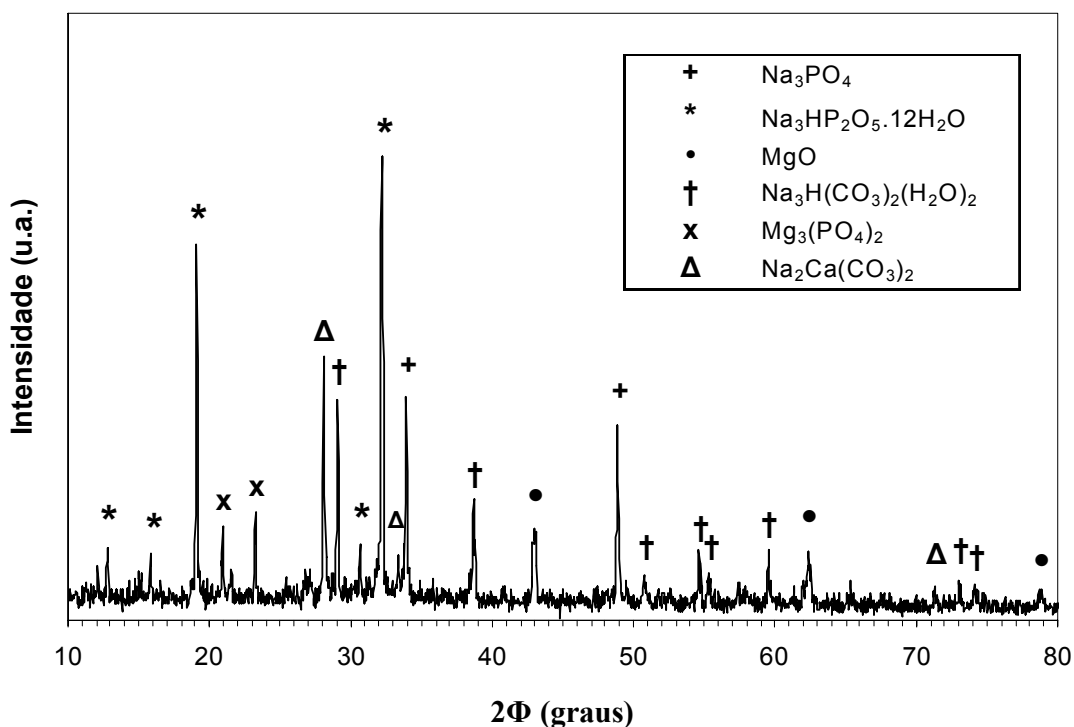


Figura 5.30. Difratograma do pó das eflorescências, obtido a partir da superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica.

Como se pode ver na figura 5.30, os principais compostos observados nas eflorescências encontradas na superfície dos corpos-de-prova são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos, como era previsto. Os compostos observados foram: o fosfato de sódio (Na_3PO_4), o fosfito hidrogênio de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), o óxido de magnésio não reagido (MgO), o carbonato hidrogênio de sódio [$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$], o fosfato de

magnésio [$Mg_3(PO_4)_2$] e o carbonato de sódio-cálcio [Natrofairchildite, $Na_2Ca(CO_3)_2$].

A formação destes compostos, que caracterizam as eflorescências, pode ser evitada por um rigoroso controle de umidade durante o processo de cura (baixa umidade) e maior densificação do material, fazendo com que haja uma menor porosidade, a fim de evitar a percolação dos sais solúveis.

Para finalizar a análise da durabilidade do cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica, amostras de argamassas contendo 20% e 30% de resíduo, submetidas ao envelhecimento artificial, foram analisadas quanto à periculosidade (lixiviação/solubilização) para que fosse verificada a influência do tempo no encapsulamento dos elementos perigosos.

Os resultados comparativos podem ser vistos na Tabela 5.6. São apresentados apenas os resultados dos extratos solubilizados, visto que a lixiviação apresentou resultados que estavam bastante abaixo dos limites máximos permitidos.

Tabela 5.6. Comparação entre os ensaios de solubilização das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, em função do teor de resíduo adicionado com 28 dias e 1 ano de idade.

| Parâmetros | Extrato Solubilizado | | | | |
|--------------|----------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|
| | Resultado | | | | VMP |
| | 20%-28d | 20%-1ano | 30%-28d | 30%-1ano | |
| | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L |
| Cádmio | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | 0,005 |
| Chumbo | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 |
| Cobre | 4,5 | < 0,003 | 4,8 | 0,04 | 2,0 |
| Cromo Total | 0,04 | < 0,006 | 0,04 | < 0,006 | 0,05 |
| Prata | < 0,004 | < 0,004 | < 0,004 | < 0,004 | 0,05 |
| Sódio | 156,2 | 113 | 162,7 | 147,7 | 200,0 |
| Zinco | 0,8 | 0,005 | 0,7 | 0,6 | 5,0 |
| Ferro | 0,2 | 0,01 | 0,2 | < 0,002 | 0,3 |
| Cianetos | 0,3 | 0,8 | 0,5 | 1,1 | 0,07 |
| Cloretos | 1,9 | 2,4 | 4,3 | 3,8 | 250,0 |
| Fenóis | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 |
| Nitratos | 1,0 | 2,0 | 2,2 | 1,7 | 10,0 |
| Sulfatos | 270,1 | 269,4 | 256,1 | 302,7 | 250,0 |
| Surfactantes | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |

Ao se comparar os resultados obtidos para as amostras com 28 dias de idade com os obtidos nas amostras envelhecidas por um período equivalente a 1 ano, observa-se que a grande maioria dos elementos perigosos presentes mantêm-se em concentrações bastante semelhantes e, inclusive, têm esses índices diminuídos em alguns casos (cobre, cromo, sódio, zinco e ferro). Esta diminuição foi bastante significativa para o cobre que, inclusive, saiu do grupo dos elementos com concentrações acima da permitida. Apenas os cianetos tiveram suas concentrações no extrato solubilizado aumentadas com o passar do tempo, permanecendo, assim, acima da concentração tolerável. Por não apresentarem nenhum elemento com concentração acima do valor máximo permitido (VMP) nos extratos lixiviados, as argamassas de cimento de fosfato de magnésio podem ser classificadas, assim, como classe II-A (não perigoso não inerte).

Estes resultados mostram a efetividade do encapsulamento do pó de retífica na matriz de cimento de fosfato de magnésio mesmo quando adicionada a areia (para as argamassas), que diminui a quantidade de hidratos disponíveis para envolver o resíduo.

5.4 Estudo da Viabilidade Econômica

Apesar de todos os resultados mostrarem a viabilidade técnica do uso do cimento de fosfato de magnésio tanto como material de construção quanto no tratamento de resíduos sólidos, é de fundamental importância a análise da viabilidade econômica para se verificar se este material é competitivo em comparação aos outros materiais e processos.

Tendo um método (ou material) competitivo, podemos amenizar a dificuldade em se introduzir novas tecnologias, principalmente no setor construtivo. Quando se trata de um material que conta com a presença de resíduos perigosos em sua composição, este problema é aumentado devido às várias experiências sem sucesso que estão associadas ao uso de resíduos.

Isso se deve, principalmente, ao uso empírico destes materiais, sem nenhum controle ou estudo prévio de seu desempenho e durabilidade.

Além disso, é importante que haja uma sinergia entre indústrias, autoridades e comunidade para que os subprodutos e os resíduos sejam fontes de matérias primas que promovam a sustentabilidade.

O custo total de gerenciamento de resíduos é, normalmente, uma boa forma de calcular o interesse para a sua reciclagem e é sempre um forte argumento quando se questiona o suporte financeiro. Se o resíduo não tem um custo significativo ou não é objeto de pressão social, provavelmente não despertará interesse em sua reciclagem, de acordo com o ponto de vista do gerador [69].

Deve-se ter cuidado também quando da utilização de resíduos sólidos devido à variação das matérias-primas e dos processos de produção. Frequentemente, estas diferenças podem resultar em resíduos com características muito diferentes, apesar de terem o mesmo nome.

Assim sendo, é de fundamental importância apresentar um estudo da viabilidade econômica da utilização deste material. Os custos das matérias-primas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Custo das Matérias Primas utilizadas no trabalho de dissertação de mestrado.

| Material | Fornecedor | R\$/Kg | U\$/Kg^{††} |
|------------------|------------------------------|---------------|----------------------------|
| MgO | Ibar Nordeste | 1,05 | 0,47 |
| ADP | Solorrigo S. A. | 2,90 | 1,29 |
| STPP | Albright & Wilson Phosphates | 0,43 | 0,19 |
| Ácido Bórico | Produquímica | 1,38 | 0,62 |
| Resíduo | ZF Sachs do Brasil Ltda. | 0,00 | 0,00 |
| Areia | Depósito Pompéia | 0,04 | 0,02 |
| Cimento Portland | Cimento Itaú | 0,38 | 0,17 |

^{††} Dólar cotado em junho de 2006 (1 dólar = R\$ 2,1956)

Calculou-se, a partir da tabela anterior e do traço utilizado para a moldagem das composições e das argamassas, o consumo das matérias-primas para a produção de 1 m³ de material, além dos respectivos custos. Foi verificado também o custo para se para tratar 1 tonelada do resíduo e seu respectivo rendimento (em m³ de mistura pronta). Estes cálculos podem ser vistos nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10.

Tabela 5.8. Custo para a produção de 1 m³ de material

| Custo | Composições | | | | Argamassa | | | |
|-----------------------|-------------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| | 0% | 10% | 20% | 30% | 0% | 10% | 20% | 30% |
| (R\$/m ³) | 2.402,20 | 2.325,30 | 2.253,10 | 2.185,30 | 1.923,08 | 1.874,70 | 1.827,90 | 1.783,50 |
| (U\$/m ³) | 1.070,05 | 1.035,77 | 1.003,62 | 973,40 | 856,94 | 835,05 | 814,22 | 794,42 |

Tabela 5.9. Consumo de matérias-primas (kg) para a produção de 1 m³ de material

| Material (Kg) | Composições | | | | Argamassa | | | |
|------------------|-------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| | 0% | 10% | 20% | 30% | 0% | 10% | 20% | 30% |
| MgO | 687,28 | 665,26 | 644,61 | 625,20 | 544,88 | 530,96 | 517,72 | 505,13 |
| ADP | 515,46 | 498,95 | 483,46 | 468,90 | 408,66 | 398,22 | 388,29 | 378,85 |
| STPP | 206,18 | 199,58 | 193,38 | 187,56 | 163,46 | 159,29 | 155,32 | 151,54 |
| Ac. Bórico | 68,73 | 66,53 | 64,46 | 62,52 | 54,49 | 53,10 | 51,77 | 50,51 |
| Resíduo | 0,00 | 66,53 | 128,92 | 187,56 | 0,00 | 53,10 | 103,54 | 155,32 |
| Areia | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 544,88 | 530,96 | 517,72 | 505,13 |

Tabela 5.10. Custo para se para tratar 1 tonelada do resíduo e seu respectivo rendimento (produção).

| Custo | Composições | | | Argamassa | | |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 10% | 20% | 30% | 10% | 20% | 30% |
| (R\$/ton) | 34.953,23 | 17.476,62 | 11.651,08 | 35.307,40 | 17.653,70 | 11.482,93 |
| (U\$/ton) | 15.569,37 | 7.784,68 | 5.189,79 | 15.727,13 | 7.863,56 | 5.114,89 |
| Prod. (m ³) | 15,03 | 7,76 | 5,33 | 18,83 | 9,66 | 6,44 |

Como se pode observar nas tabelas acima, o custo para a produção deste material é bastante elevado se comparado ao custo para a produção de 1 m³ de argamassa de cimento Portland, por exemplo, que gira em torno de R\$ 240,00 ou até mesmo o custo para descarte em aterros para resíduos perigosos, que é de R\$ 420,00 por tonelada^{‡‡} (cerca de 28 vezes menos).

Assim sendo, a princípio, pode-se ter uma idéia de não viabilidade econômica atual da utilização deste material em substituição a nenhum dos dois processos tradicionalmente utilizados. No entanto, a adição do pó de retífica melhorou o desempenho da matriz de cimento de fosfato de magnésio, que pode então, ser requisitada em pequenas quantidades, quando for necessário um material de alta performance, principalmente nas idades iniciais (até 24 horas). Como a demanda é bem inferior à capacidade produtiva de MgO, um aumento do consumo pode gerar uma redução no custo final.

A adição do pó de retífica fez com que o custo de produção destes materiais fosse reduzido em 6,2% (composições) e 7,3% (argamassas), como observado na tabela 5.8, o que é bastante significativo se somarmos a isso a melhoria de desempenho obtida.

Do ponto de vista do gerador do resíduo, também pode ser de interesse a utilização, visto que este gerador não teria nenhum custo adicional para descarte do seu resíduo pois, estaria dando uma destinação segura de acordo

^{‡‡} Dados fornecidos pela CETESB em março de 2006.

com o exigido pela legislação ambiental, tendo como principal argumento, a melhoria das propriedades do material. O resíduo, assim, passaria a ser tratado como um sub produto da empresa, podendo ser comercializado e gerando lucro.

5.5 Discussão Geral

A partir das análises dos resultados experimentais apresentados, são feitas algumas considerações válidas dentro das condições e dos limites específicos dos ensaios realizados.

Na primeira etapa do trabalho foram moldados corpos-de-prova das composições de cimento de fosfato de magnésio com a adição de resíduo em diferentes teores (de 10% a 40% em massa com relação ao teor de MgO, com variação de 10% entre cada mistura) para estudo comparativo em relação às amostras obtidas para a composição de referência (0%, sem a presença de resíduo). Estas composições foram, então, avaliadas no tocante à homogeneização (dispersão) e às características físicas e mecânicas, análise das fases formadas por difração de raios X (DRX) e da microestrutura (MEV), com posterior escolha das 3 composições mais promissoras. Paralelamente, foi feita a observação da correlação existente entre o tempo de pega pelo método de Vicat (NM 65) e por medidas indiretas de calorimetria. A partir destes resultados pôde-se observar que:

- Com relação ao tempo de pega, a adição do pó de retífica à matriz de cimento de fosfato de magnésio acelera a reação de endurecimento de forma bastante considerável. Houve uma redução de cerca de 33% no tempo de pega medido por meio do método da agulha de Vicat (NBR NM 65).

Adições crescentes do resíduo (10%, 20%, 30% e 40%) na matriz de cimento de fosfato de magnésio não influenciam consideravelmente no

tempo de pega. Ainda assim, a adição progressiva de resíduo gera um aumento também progressivo na temperatura máxima de reação.

A curva do tempo de pega medido por meio da agulha de Vicat assemelha-se bastante à curva que representa o tempo em que ocorre a temperatura máxima de reação. No entanto, apesar desta semelhança, as medidas obtidas por calorimetria podem ser usadas apenas como uma medida qualitativa para o tempo de pega.

- Por meio da análise dos resultados de resistência mecânica, pode-se afirmar que um aumento no teor de pó de retífica na massa gera um inicial aumento da resistência, até que seja atingido um limite (cerca de 30% de resíduo), quando esta começa a decair. Este comportamento é atribuído a uma diminuição da relação água/secos, devido ao aumento progressivo do teor de resíduo e à interação entre as trincas que avançam e as partículas da fase inorgânica no formato de bastões alongados, que funcionam como pontes dissipadoras de tensões.

Não há uma estabilização completa da resistência do material até os 28 dias de análise, o que só ocorre aos 90 dias.

- De acordo com a análise das fases presentes por meio de DRX, dentro do poder de detecção do equipamento, não se observaram nos difratogramas quaisquer alterações provenientes da presença do pó de retífica. Houve apenas um leve deslocamento dos picos, o que sugere uma dopagem da estrutura.

- As microestruturas das composições de cimento aos 3, 7 e 28 dias, observadas a partir de superfícies de fratura, não apresentam grandes alterações com o passar do tempo, mostrando uma matriz densa de fosfato de magnésio com a presença de resíduo. A única diferença entre as composições seria uma maior concentração dos bastões que compõem a parte inorgânica do resíduo.

- Quando utilizadas amostras secas em estufa 24 horas antes da realização dos ensaios, um aumento do teor de resíduo gera uma diminuição também gradativa da porosidade. A influência da perda de água livre é desconsiderada e o processo passa a ser governado exclusivamente pelo efeito *filler*, com uma maior interação das partículas do resíduo com a matriz de cimento.

Não há uma relação evidente entre o teor de resíduo adicionado e a distribuição do tamanho de poros.

O resíduo, por ser mais leve que a mistura seca ($\rho_{res.} = 2,08 \text{ kg/dm}^3$ contra $\rho_{mist.} = 2,46 \text{ kg/dm}^3$), faz com que o valor da densidade do compósito seja inicialmente diminuído. A partir daí, com o aumento gradual do teor de resíduo, há um aumento nos valores de densidade, indicando que este preenche os vazios, num fenômeno exclusivamente físico (efeito *filler*). A variação da densidade é inversa à da porosidade.

De acordo com os resultados observados, escolheram-se as composições contendo 10%, 20% e 30% por apresentarem melhor desempenho. Fizeram-se, então, ensaios de lixiviação e solubilização destas composições escolhidas, e posterior análise dos teores dos elementos perigosos encontrados, de acordo com a normatização brasileira.

Os resultados observados na caracterização do pó de retífica classificaram este resíduo como sendo “Classe I – Perigoso”, devido à quantidade de chumbo e ao elevado pH, acima dos valores permitidos com relação à corrosividade. De acordo com os resultados dos ensaios de solubilização e lixiviação provenientes das composições, viu-se que:

- Há uma considerável redução nos índices dos elementos em teores acima do permitido, principalmente no tocante à presença de chumbo, cianetos e fenóis nos extratos lixiviados e solubilizados. A presença de fenóis no pó de retífica era cerca de 160 vezes superior ao limite máximo permitido, caindo para menos de 10% deste valor máximo quando

incorporado à matriz, o que demonstra a excelente capacidade deste material em encapsular os elementos encontrados neste resíduo.

- Nas composições contendo 10% e 20% de resíduo, apenas os sulfatos apresentam índices acima do limite permitido pela norma.
- O teor de sódio no extrato solubilizado vai aumentando à medida que se aumenta o teor de resíduo, chegando a ultrapassar o limite para a composição com 30% do pó de retífica. Este comportamento é decorrente do elevado teor de sódio presente no resíduo (340 mg/L) e no tripolifosfato de sódio (39,56%).
- No tocante à corrosividade do pó de retífica, o resíduo, anteriormente bastante alcalino (pH = 12,5), e no limite da norma, diminuiu consideravelmente esta basicidade. Apesar do aumento no valor de pH com o aumento do teor de resíduo, o resultado obtido para a composição 30% (8,5) ainda está bastante abaixo do limite normatizado (12,5).
- A matriz de cimento de fosfato de magnésio é bastante competente no processo de encapsulamento dos elementos químicos presentes no pó de retífica, constituindo-se numa alternativa tecnicamente muito viável para o tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos. Assim, a matriz de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica pode ser classificada como II-A (não perigoso não inerte), independentemente do teor de resíduo adicionado.

As composições com teores de 10%, 20% e 30% de pó de retífica, que apresentaram os melhores desempenhos e os resultados de lixiviação e solubilização satisfatórios, foram utilizadas como base para a continuidade deste trabalho.

Na segunda etapa do trabalho foram formulados traços de argamassas que contivessem teores de 0,5 e 1,0 de areia. Depois de moldadas, as

argamassas foram avaliadas quanto ao desempenho por meio de ensaios de resistência mecânica, absorção de água por capilaridade, solubilização/lixiviação e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir destes resultados, podemos concluir que:

- Após a análise da resistência mecânica dos corpos-de-prova de argamassa, podemos concluir que a presença do pó de retífica gera uma inicial queda da resistência que, a seguir, aumenta com adições sucessivas do resíduo.

Um aumento do teor de areia faz com que haja um aumento da resistência das argamassas, o que é contrário ao observado na literatura. Isso se deve à maior quantidade de água não reagida que, ao invés de ser facilmente perdida, participa do molhamento destas partículas de areia adicionais, que terão uma maior quantidade de hidratos para envolvê-las, devido à elevada relação ADP/MgO utilizada. Além disso, um maior teor de areia diminui a relação água/secos, facilitando, assim um aumento da densidade, a diminuição da porosidade e, conseqüentemente, colaborando para o aumento da resistência.

Na resistência à tração por compressão diametral, a influência da ligação efetiva entre a areia e a pasta e do aumento da região interfacial proporcionado pelo aumento do teor de areia é mais pronunciada. Assim sendo, as diferenças entre as argamassas com teores diferentes de areia são bastante reduzidas se comparadas às do resultado de resistência à compressão axial, com a resistência chegando a ser, inclusive, superior para a argamassa com teor 0,5 de areia e sem a presença de resíduo (argamassa 0,5 0%) e aos 28 dias para as argamassas contendo 30% de resíduo.

- O ensaio de absorção de água por capilaridade é de fundamental importância para a análise de desempenho de argamassas. A partir dos resultados observados, podemos concluir que o coeficiente de absorção capilar diminui em função do aumento do teor de resíduo adicionado,

devido a um maior preenchimento de vazios, o que faz com que o corpo torne-se mais denso e, conseqüentemente, absorva uma menor quantidade de água. Além disso, os valores praticamente não variam em função do teor de areia. Se por um lado um maior teor de areia na argamassa preenche mais os vazios, por outro, um menor teor proporciona uma maior quantidade relativa de resíduo, fazendo com que o preenchimento de vazios acabe sendo equivalente.

- Sendo a areia apenas um material de enchimento e de reatividade desprezível, sua presença não é um fator preponderante para a formação de novas fases nos materiais. A única diferença nas micrografias entre as amostras é uma maior concentração das partículas do resíduo, à medida que se aumenta o teor adicionado e, neste caso, a presença de grãos de areia dispersos na matriz. Além disso, grãos de MgO pouco calcinados se aglomeram em regiões adjacentes àquelas onde estavam os grãos de areia.

- Apesar de não serem tão efetivas no encapsulamento dos elementos presentes no resíduo quanto as composições, as argamassas de cimento de fosfato de magnésio são competentes neste propósito. A presença de chumbo no extrato lixiviado ficou abaixo do valor máximo permitido, além de haver uma diminuição nos teores de sódio, fenóis (muito importante) e surfactantes no extrato solubilizado. Os sulfatos, apesar de aparecerem em concentrações menores que as das composições, ainda estiveram acima do limite máximo permitido pelas normas e o cianeto ficou razoavelmente acima deste limite.

Com a adição da areia ao traço utilizado para as composições (resultando nas argamassas), a quantidade de hidratos disponíveis para circundar as partículas do resíduo é diminuída visto que, os grãos de areia, apesar de serem inertes quimicamente, concorrem com o resíduo no preenchimento de vazios e são igualmente circundados pela matriz de cimento de fosfato de magnésio. Assim, alguns elementos podem ter

esse encapsulamento (fenômeno físico) prejudicado, sendo, então, facilmente solubilizados.

A partir da análise dos resultados obtidos com as argamassas, podemos ver que o cimento de fosfato de magnésio também apresenta propriedades superiores quando a areia é adicionada, apresentando-se como uma alternativa viável para utilizações específicas na construção civil, caso seja necessária a utilização de um material com elevada resistência inicial e pega ultra-rápida.

Na terceira etapa do trabalho, as composições e argamassas utilizadas nas etapas anteriores foram avaliadas quanto à durabilidade, sendo submetidas ao ensaio de Envelhecimento Artificial Acelerado por Radiação Ultravioleta (UV), que simulou um envelhecimento referente a um ano 1 ano dos corpos-de-prova. Ainda no tocante à durabilidade, foi observada a presença de eflorescências com o passar do tempo, nas amostras curadas ao ar, com umidade controlada relativamente alta ($UR = 70 \pm 5 \%$). A partir destes resultados, chegamos às seguintes conclusões:

- Nas composições, há uma redução da resistência que varia entre cerca de 78% (composições contendo 10% de pó de retífica) a 14% (composições contendo 40% de resíduo). Assim, vemos que a presença do resíduo, além de não degradar as propriedades do cimento de fosfato de magnésio, ajuda a manter valores consideráveis de resistência para esse material.

Para as argamassas, há uma diminuição nos valores de resistência à compressão entre os 28 dias e 1 ano, que girou em torno de 17% para as argamassas com teor 0,5 de areia e 25% para as argamassas com teor 1,0 de areia, independentemente do teor de resíduo. Assim, conclui-se que a presença do resíduo não está associada a esta perda de desempenho.

- Os principais compostos observados nas eflorescências encontradas na superfície dos corpos-de-prova são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os compostos observados foram: o fosfato de sódio (Na_3PO_4), o fosfito hidrogênio de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), o óxido de magnésio não reagido (MgO), o carbonato hidrogênio de sódio [$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$], o fosfato de magnésio [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$] e o carbonato de sódio-cálcio [Natrofairchildite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$].

A formação destes compostos, que caracterizam as eflorescências, pode ser evitada por um rigoroso controle de umidade durante o processo de cura (baixa umidade) e maior densificação do material, fazendo com que haja uma menor porosidade, a fim de evitar a percolação dos sais solúveis.

- A partir da análise de lixiviação/solubilização, observou-se que a grande maioria dos elementos presentes mantém-se em concentrações bastante semelhantes e, inclusive, têm esses índices diminuídos em alguns casos (cobre, cromo, sódio, zinco e ferro). Apenas os cianetos tiveram suas concentrações no extrato solubilizado aumentadas com o passar do tempo, permanecendo, assim, acima da concentração tolerável.

As argamassas apresentaram-se menos competentes na efetividade do encapsulamento do pó de retífica. No entanto, a partir dos ensaios nas amostras envelhecidas, a argamassa de cimento de fosfato de magnésio mostrou-se um material confiável na retenção de elementos perigosos por razoáveis períodos de tempo.

Após envelhecimento de 1 ano, as argamassas de cimento de fosfato de magnésio continuam podendo ser classificadas como classe II-A (não perigoso não inerte).

Para a finalização do trabalho foi feito um estudo da viabilidade econômica de utilização do material, visto que a viabilidade técnica se mostrou bastante positiva.

O custo para a produção deste material é bastante elevado, sendo cerca 50 vezes superior a uma produção equivalente de material com cimento Portland e 28 vezes se comparado ao custo atual de descarte em aterros.

Esta análise de momento pode ser alterada futuramente, visto que a demanda atual é bem inferior à capacidade produtiva do MgO e um aumento do consumo pode gerar uma redução no custo final. Além disso, o custo de descarte em aterros, ainda bastante baixo no Brasil, tende a aumentar, tornando mais viável outros meios de gerenciamento.

Do ponto de vista do gerador, o resíduo pode ser tratado como um sub produto da empresa, podendo ser comercializado e gerando lucro.

Assim sendo, a partir de todos os resultados comentados, finalmente conclui-se que a viabilidade técnica do uso do cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica seja como material de construção ou na inertização de rejeitos industriais perigosos é muito positiva. No entanto, atualmente, a viabilidade econômica da utilização deste material ainda está bastante abaixo das necessidades de mercado, apesar da adição do resíduo ter reduzido o custo final de produção, além de melhorar o desempenho destes materiais.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e das discussões apresentadas anteriormente, podemos concluir que:

- A presença do resíduo na matriz de fosfato de magnésio acelera a reação de endurecimento e gera um aumento progressivo na temperatura máxima de reação;
- Um aumento no teor de pó de retífica na massa gera um inicial aumento da resistência, até que seja atingido um limite (cerca de 30% de resíduo), quando esta começa a decair;
- Não se observaram a formação de novas fases na matriz de cimento de fosfato de magnésio devido a adição do resíduo;
- Um aumento do teor de resíduo gera uma diminuição nos valores de porosidade e um aumento nos valores de densidade;
- Quando o resíduo foi incorporado à matriz de cimento de fosfato de magnésio, os teores dos elementos químicos presentes e com valores acima do máximo permitido pela NBR 10004 (principalmente no tocante à presença de chumbo, cianetos, sódio e fenóis) foram bastante diminuídos;
- A presença do pó de retífica causa uma inicial queda da resistência nas argamassas de cimento de fosfato de magnésio que, a seguir, aumenta com adições sucessivas do resíduo.
- Há uma queda na resistência dos compósitos de cimento de fosfato de magnésio após o envelhecimento, o que não está associado à presença do resíduo;
- Há a necessidade de se agregar valor aos materiais produzidos com o cimento de fosfato de magnésio, para que estes tenham potencial de mercado.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Análise de desempenho de argamassas de cimento de fosfato de magnésio nos estados fresco, endurecido e aplicado.
- Utilização do cimento de fosfato de magnésio como camada protetora à ação da corrosão em concretos armados.
- Avaliação da durabilidade de compósitos a base de cimento de fosfato de magnésio.
- Estudo da emissão gasosa proveniente da moldagem de compósitos a base de cimento de fosfato de magnésio.
- Estudo da influência das condições de cura nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio.
- Estudo de formas de se agregar valor comercial aos produtos produzidos com o cimento de fosfato de magnésio.

8 REFERÊNCIAS

- [1] ARGONNE NATIONAL LABORATORY. **Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste.** Disponível em: <<http://www.techtransfer.anl.gov/techtour/ceramicrete-pubs.html>> Acesso em 15 dez. 2005.
- [2] SARKAR, A.K. Phosphate cement-based fast-setting binders. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 234-237, 1990.
- [3] SHAND, M. A. Magnesia cements. **Premier Chemicals**. Disponível em: <<http://premierchemicals.com/corner/articles/cement.html>> Acesso em: 07 out. 2005.
- [4] KINGERY, W. Fundamental studies of phosphate bonding in refractories, II: cold setting properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 33, n. 8, p. 239-250, 1951.
- [5] WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics I: a dissolution model of formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.
- [6] UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. **Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics**. US Patent nº 5.830.815, 03 nov. 1998.
- [7] UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). WAGH, A.S.; SINGH D. **Phosphate bonded structural products from high volume wastes**. US Patent nº 5.846.894, 08 dez. 1998.
- [8] UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. **Method for producing chemically bonded phosphate ceramics and for stabilizing contaminants encapsulated therein utilizing reducing agents**. US Patent nº 6.133.498, 17 out. 2000.
- [9] UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). WAGH, A.S. *et al.* **Chemically bonded phosphate ceramics**. US Patent nº 6.518.212, 11 fev. 2003.

- [10] UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). WAGH, A.S.; JEONG S.Y. **Formation of Chemically Bonded Ceramics with magnesium dihydrogen phosphate binder**. US Patent nº 6.776.837, 17 ago. 2004.
- [11] ROY, D. New strong cement materials: chemically bonded ceramics. **Science**, v. 235, p. 651-658, 1987.
- [12] DOUBLE, D.D. Chemically bonded ceramics: taking the heat out of making ceramics. **Journal of Materials Education**, v. 12, n. 2, p. 353-381, 1990.
- [13] SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia – phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 315-321, 2000.
- [14] SARKAR, A.K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining of magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 12, p. 2514-2518, 1991.
- [15] ABDELRAZIG, B.E.I.; SHARP, J.H.; EL-JAZAIRI, B. The chemical composition of mortars made from magnesia – phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 3, p. 415-425, 1998.
- [16] ABDELRAZIG, B.E.I.; SHARP, J.H.; EL-JAZAIRI, B. The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia – phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 2, p. 247-258, 1989.
- [17] YANG, Q.; WU, X. Factors influencing properties of phosphate cement – based binder for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 3, p. 389-396, 1999.
- [18] SUGAMA, T.; KUKACHA, L.E. Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 4, p. 499-506, 1983.
- [19] SEEHRA, S.S.; GUPTA, S.; KUMAR, S. Rapid setting magnesium phosphate for quick repair of concrete pavements – characterisation and durability aspects. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 254-266, 1993.

- [20] SANT'ANNA, J.A.P.; MORELLI, M.R. Massas moldáveis de rápido endurecimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41., 1997, São Paulo. **Anais ...**, vol. 2, São Paulo, 1997, p. 809-813.
- [21] HALL, D.A.; STEVENS, R. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia – phosphate cement mortar. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1550-1556, 1998.
- [22] PÉRA, J.; AMBROISE, J. Fiber-reinforced magnesia – phosphate cement composites for rapid repair. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, n. 1, p. 31-39, 1998.
- [23] SANT'ANNA, J.A.P.; MORELLI, M.R. Chemically bonded MgO mouldable ceramics. **Acta Microscopia**, v. 7, p. 41-44, 1998.
- [24] SHELLEY, T. Moldable ceramics challenge plastics. **Eureka on Campus Oxford, U.K.**, 1992. Cópia xerográfica.
- [25] MORELLI, G. L.; **Utilização de cimento de fosfato de magnésio em substituição ao ligante para a produção de moldes para fundição em areia**. 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [26] LAMBLE, C.M. Preparation and use of plaster molds. In: _____. **Ceramic fabrication processing**, Ed. MIT Press, 1968, p. 31-39.
- [27] ARGONNE NATIONAL LABORATORY, **Chemically Bonded Phosphate Ceramics**: cementing the gap between ceramics, cements and polymers. Disponível em: <<http://www.techtransfer.anl.gov/techtour/ceramicrete-pubs.html>>. Acesso em: 15 dez. 2005.
- [28] KMITA, A. A new generation of concrete in civil engineering. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 106, n. 1, p. 80-86, 2000.
- [29] KAYALI, O.; HAQUE, M.N.; ZHU, B. Drying shrinkage of fibre-reinforced lightweight aggregate concrete containing fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n 11, p. 1835-1840, 1999.

- [30] YANG, Q. *et al.* Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. **Cement & Concrete Composites Journal**, v. 30, n. 11, p. 1807-1813, 2000.
- [31] DING, Z.; LI, Z. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement. **Cement & Concrete Composites Journal**, v. 27, n. 1, p. 11-18, 2005.
- [32] PARK, S.B; YOON, E.S; LEE, B.I. Effects of processing and materials variations on mechanical properties of lightweight cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 2, p. 193-200, 1999.
- [33] NARAYANAN, N.; RAMAMURTHY, K. Structure and properties of aerated concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 321-329, 2000.
- [34] GAO, J.; MORINO, K. Mechanical properties of steel fiber-reinforced high-strength, lightweight concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 19, n. 2, p. 307-313, 1997.
- [35] COIMBRA, M.A.; MORELLI, M.R. Characterization of lightweight micro porous mortar for civil construction. **Acta Microscopica**, v. 8, p. 323-324, 1999.
- [36] COIMBRA, M.A.; MORELLI, M.R. Desenvolvimento de argamassas microporosas para a construção civil. **Cerâmica**, v.13, n. 3, p. 203-206, 1999.
- [37] LOSIEWICZ, M. *et al.* An investigation into the properties of micro-sphere insulating concrete. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 8, p. 583-588, 1996.
- [38] MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Ed. PINI, 1994, 249 p.
- [39] OLLITRAULT-FICHET, R. *et al.* Microstructural aspects in a polymer – modified cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1687-1693, 1998.
- [40] RHA, C.Y *et al.* Preparation and characterisation of absorbent polymer – cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 2, p. 231-236, 1999.

- [41] FU, X.; CHUNG, D.D.L. Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 12, p. 1799-1804, 1999.
- [42] DI CESARE, G.F.; ASSOLATERIZI, A. Cerâmica estrutural e inovação. **Cerâmica Informação**, v. 15, n. 1, p. 58-61, 2001.
- [43] MAIO, V. *et al.* Testing of low-temperature stabilization alternatives for salt containing mixed wastes – approach and results to date. **Proceedings Spectrum**, American Nuclear Society, 1998.
- [44] SINGH D. *et al.* Environmental issues and waste management technologies. **Ceramic and Nuclear Industries**, v. 3, p. 653-664, 1998.
- [45] RANDALL, P.; CHATTOPADHYAY, S. Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114 B, p. 211-223, 2004.
- [46] WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. High strength phosphate cement using industrial byproducts ashes, In: **Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook**, 1998, p. 1-9.
- [47] CHAN, Y.M.; AGAMUTHU, P.; MAHALINGAM, R. Solidification and stabilization of asbestos waste from an automobile brake manufacturing facility using cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 77 B, p. 209-226, 2000.
- [48] SUGAMA, T.; KUKACHA, L.E. Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 3, p. 407-416, 1983.
- [49] WAGH, A.S.; SINGH, D. **Stabilization using phosphate bonded ceramics – Salt containing mixed waste treatment**, United States: U.S. Department of Energy, 1999, 17 p. Relatório Anual
- [50] BAUER, L.A.F. **Materiais de Construção 1**, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 1994, 435 p.
- [51] CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. **Materials Science and Technology**. London, U.K., 1992, 567 p.

- [52] HALL, D.A.; EL-JAZAIRI B.; STEVENS, R. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia – phosphate cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 3, p. 455-465, 2001.
- [53] PAULA, G.R. **Processamento e caracterização de cimentos de fosfato de magnésio**. 2004. 235 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [54] SOUSA, S.A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: EDUSP, 1974, 210 p.
- [55] ANDREOLA, F.; LEONELLI, C.; ROMAGNOLI, M. Techniques used to determine porosity. **American Ceramic Society Bulletin**, n. 7, p. 49-53, 2000.
- [56] KRAMER; D.A. **Magnesium, its alloys and compounds**. Disponível em: < <http://www.pubs.usgs.gov>>. Acesso em 07 out. 2005.
- [57] COPP, A.N. Magnesia/magnesite. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 75, n. 6, p. 135-138, 1996.
- [58] CORREIA; D.M.B. **SUMÁRIO MINERAL 2005**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 07 out. 2005.
- [59] ALVARADO, E. *et al.* Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. **Polyhedron**, v. 19, p. 2345-2351, 2000.
- [60] STIERLI, F.R.; GAIDS, C.T.; CLAYTON C.T. **Control of setting time in magnesia-phosphate cement**, UK Patent n. 1.512.275, 1978.
- [61] SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 153-157, 2002.
- [62] ZANGH, Y.; DING, Z.; LI, Z. Development of sustainable cementitious materials. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND CONCRETE TECHNOLOGY, 2003. **Anais...**, 2003, p. 55-76.

- [63] CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC., 2002, 589 p.
- [64] SMITH, W.F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: Mc-Graw Hill de Portugal, 1998, 891p.
- [65] MENEZES, R.R. *et al.* Sais solúveis e eflorescências em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**, v. 52, n.1, p. 37-49, 2006.
- [66] SOUZA, G.F. Eflorescências nas argamassas de revestimento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 2., 1997, Salvador. **Anais...**, Salvador, EDUFBA, 1997, p. 344-356.
- [67] UEMOTO, K.L. Patologia: Danos causados por eflorescências. In: _____ **Tecnologia das edificações**. São Paulo: PINI, 1988, p. 561-564.
- [68] NEVES, C. *et al.* Influência de cloretos e sulfatos solúveis nas propriedades das argamassas In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 2., 1997, Salvador. **Anais...**, Salvador, EDUFBA, 1997, p. 208-215.
- [69] JOHN, V.M.; ZORDAN, S.E. Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal. **Waste Management**, v. 21, n. 3, p. 213-219, 2001.

ANEXO A

Toxicidade dos elementos que estão acima do limite permitido conforme norma NBR 10004, classificando o pó da retífica como classe I (perigoso).

- **Chumbo:** Pode provocar anorexia, vômito, indisposição, convulsão devido ao aumento da pressão intracraniana, podendo levar a prejuízos permanentes no cérebro. Crianças mostram perda de peso, fraqueza e anemia. A intoxicação pode ocorrer pela inalação do pó ou vapor. Considera-se envenenamento por chumbo conteúdos de Pb na ordem de 0,05 mg/L no sangue e > 0,02 mg/L na urina.
- **Sódio:** É extremamente cáustico para todos os tecidos, aumentando as chances de hipertensão.
- **Cianeto:** Os íons CN^{-1} são muito venenosos, apresentando rápida absorção pelo organismo, formando complexos altamente estáveis com enzimas associadas com a oxidação celular e causando a morte por asfixia. Os sinais de envenenamento por cianeto incluem vertigem, dores de cabeça, pulsação acelerada, náusea e olhos avermelhados. Uma exposição mais prolongada causa vômito, perda de consciência, fraqueza, interrupção da respiração, em seguida a morte. O cianeto pode entrar no organismo de várias formas; pela inalação, absorção cutânea ou oral.
A inalação de 20 ppm de HCN no ar causa sintomas leves após várias horas e de 50 ppm causa distúrbios dentro de 1 hora, 300 ppm é fatal; a absorção cutânea normalmente é baixa, porém 2% de HCN no ar poderão causar uma contaminação em três minutos. A absorção oral é rapidamente fatal em 1 mg HCN/Kg corporal.
- **Fenol:** É rapidamente absorvido pela pele, estômago e pulmão. A intoxicação pode ocorrer pela ingestão da solução, inalação ou absorção cutânea da solução ou vapor. Uma sobre-exposição pode provocar edema pulmonar, cianose, tremor, convulsão, espasmos, irritação aos olhos, nariz e

garganta, queimadura na pele, dermatite, acronose, morte devido à falha respiratória. A ingestão pode causar ardência na boca e garganta, dores abdominais, lesão necrótica no tecido da boca, esôfago e estômago. Exposição crônica pode resultar em vômito, dificuldade de ingestão, excesso de salivação, diarreia, anorexia, perda de peso, dor de cabeça, desmaios, vertigem, distúrbios mentais, dores musculares, franqueza e prejuízo no órgão secretor.

- **Sulfatos:** Podem ser fatais se engolidos ou inalados. Afeta o sangue e a próstata, pode afetar o sistema reprodutivo e causar irritação dos olhos e pele, além de náuseas, tontura e dor de cabeça.

- **Surfactantes:** Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é freqüentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para um grande número de aplicações industriais entre elas destaca-se: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases. A maior utilização dos surfactantes é na indústria de produtos de limpeza sabão e detergentes, petróleo, cosméticos e de produtos de higiene. Concentrações superiores a 0,1 mg/L na água podem interferir no desenvolvimento de estágios juvenis de alguns invertebrados e, também, propiciar efeitos sinérgicos, aumentando a incorporação de outros poluentes.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)