

**UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO ORIGINADO NO PROCESSO DE
FUSÃO DE FERRO FUNDIDO**

JOSÉ VALNEI RIBAS DA SILVA

Joinville/SC

2022

**UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE ORIGINATED IN THE CAST IRON
MELTING PROCESS**

JOSÉ VALNEI RIBAS DA SILVA

Joinville/SC

2022

**UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC ORIGEN EN EL PROCESO DE
FUSIÓN DE HIERRO FUNDIDO**

JOSÉ VALNEI RIBAS DA SILVA

Joinville/SC

2022

JOSÉ VALNEI RIBAS DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO ORIGINADO NO PROCESSO DE
FUSÃO DE FERRO FUNDIDO**

Trabalho apresentado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos do Curso de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville.

Orientador: Prof. Dr. Regis D. Cava

Joinville

2022

Catalogação na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S586c	Silva, José Valnei Ribas da Caracterização do óxido de zinco originado no processo de fusão de ferro fundido / José Valnei Ribas da Silva; orientador Dr. Regis D. Cava. – Joinville: UNIVILLE, 2022. 98 p.: il. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville) 1. Metalurgia do pó. 2. Ferro fundido - Metalurgia. 3. Óxido de zinco. 4. Resíduos de metal. I. Cava, Regis Daniel (orient.). II. Título. CDD 671.37
-------	--

Termo de Aprovação

“Caracterização do Óxido de Zinco Originado no Processo de Fusão de Ferro Fundido”

por

José Valnei Ribas da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Régis Daniel Cava
Orientador (UNIVILLE)

Prof. Dr. César Edil da Costa
(UDESC)

Profª. Dra. Bianca Goulart de Oliveira Maia
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Prof. Dr. Régis Daniel Cava
Orientador (UNIVILLE)



Profª. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 09 de setembro de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à inteligência suprema do universo, a causa primária de todas as coisas que nos dá vida e fornece recursos para encontrarmos na ciência as respostas para os problemas que nos afligem, impulsionando a evolução humana.

Aos meus pais, pela educação e o exemplo galgado em princípios morais. A minha querida irmã, que me incentivou a persistir na elaboração deste trabalho. A minha esposa, pela compreensão e pelo apoio nas situações de ausência.

A todos os mestres que me formaram com paciência e dedicação desde meu letramento. A todos os líderes, visionários que dedicaram parte de suas vidas à construção e manutenção das instituições de ensino de nosso país.

À orientação do professor Dr. Regis Daniel Cava, que a partir de seu conhecimento e ideias contribuiu de forma decisiva na elaboração deste trabalho.

A esta instituição e especificamente aos Professores do Mestrado em Engenharia de Processos da Univille, que incansavelmente trazem a luz do conhecimento aos seus alunos.

Aos colegas de curso, por propiciarem ambiente de colaboração.

Aos professores do Laboratório de Engenharia de Materiais da UDESC, Prof. Dr. Cesar Edil da Costa e Prof. Dra. Marilena Valadares Folgueras, que viabilizaram a realização de ensaios disponibilizando os recursos.

Aos membros da banca examinadora que aceitaram avaliar este trabalho.

Às equipes de profissionais especialistas dos laboratórios da Univille.

Agradeço também a CAPES pelo importante financiamento da pesquisa e concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

O trabalho desenvolvido consiste no estudo para caracterização do resíduo coletado dos sistemas de exaustão dos fornos de indução na produção de ferro fundido visando sua valorização. Este é um subproduto da fabricação de componentes fundidos para indústria automotiva, sendo as principais matérias primas a sucata de chapa de aço e ferro gusa. O principal motivador foi a utilização deste material como matéria prima, reduzindo a necessidade de extração de materiais diretamente da natureza, buscando a racionalização dos recursos, aumentando o tempo de vida dos materiais nos ciclos de produção, conforme propõe a economia circular.

O ponto de partida foi a investigação das características do resíduo, composto basicamente de óxido de zinco, além de outros elementos como alumínio, ferro e silício. Investigando-as não só sob a ótica de classificação ambiental, conforme determina a legislação, mas também de suas propriedades e composição, avaliando possível aplicação como matéria prima. Foi utilizado método de segregação e extração de componentes do resíduo, adotando o ensaio de peneiramento evidenciando que existem diferentes granulometrias no pó. Submetendo as diferentes faixas granulométricas a técnicas consolidadas de investigação, valendo-se dos ensaios de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, difração de raio x e microscopia eletrônica, sendo identificado o comportamento térmico, a morfologia das partículas bem como a composição química dos materiais segregados. Constatando-se que a maior homogeneidade em termos de morfologia e composição química ocorre no pó retido nas peneiras com malha de 106 μ m a 45 μ m, composta em sua maior fração de óxidos de zinco. Assim, foram obtidos parâmetros de temperatura e pressão para desenvolvimento da aplicação da metalurgia do pó, viabilizando através do experimento a confecção de corpos de prova sinterizados compostos de óxido de zinco, a partir dos quais foram avaliadas as propriedades como composição química, dureza e ecotoxicidade.

Palavras-chave: Caracterização de resíduos, ferro fundido, óxido de zinco, metalurgia do pó, compactação a quente, microestrutura.

ABSTRACT

This work consists in a study for the recovery of the waste collected from the exhaust systems of induction furnaces in the production of cast iron, which uses steel plate scrap and pig iron, as main raw materials in the manufacture of components for the automotive industry. One of the main motivators refers to the current world order, which indicates the need of reducing the share of raw materials extracted directly from nature, seeking the rational use of resources, increasing the lifetime of materials in production cycles, as proposes the circular economy. The starting point was the investigation of characteristics of waste, not only from the point of environmental classification, according to the legislation, but also the evaluation of its properties and composition, for application as a possible raw material. A method of segregation and collection of waste components was developed, with the sieving test, showing that there are different granulometries in the powder. With the application of consolidated research techniques, undergoing to different granulometric ranges, using the thermogravimetry, differential scanning calorimetry, x-ray diffraction and electron microscopy tests, was identifying the thermal behavior, particle morphology as well as the chemical composition of the segregated materials, noting that the greater homogeneity occurs in the range of 106 μ m to 45 μ m, composed in its largest proportion of zinc oxides. Thus, from these advanced techniques of investigation of the residue, temperature and pressure parameters were obtained for the development of the application of the powder technology, making it possible to obtain sintered oxide zinc specimens, from which they were possible observe the properties, such as chemical composition, hardness and ecotoxicity.

Keywords: waste characterization, cast iron, zinc oxide, powder metallurgy, hot compaction, microstructure

RESUMEN

El trabajo desarrollado consiste en un estudio para caracterizar los residuos recolectados de los sistemas de escape de los hornos de inducción en la producción de hierro fundido, con el objetivo de su valorización. Este es un subproducto de la fabricación de componentes de fundición para la industria automotriz, siendo las principales materias primas la chatarra de chapa de acero y el arrabio. El principal motivador fue el uso de este material como materia prima, reduciendo la necesidad de extraer materiales directamente de la naturaleza, buscando racionalizar los recursos, aumentando la vida útil de los materiales en los ciclos de producción, tal como lo propone la economía circular.

El punto de partida fue la investigación de las características del residuo, compuesto básicamente por óxido de zinc, además de otros elementos como aluminio, hierro y silicio. Investigarlos no sólo desde la perspectiva de la clasificación ambiental, tal y como determina la legislación, sino también desde sus propiedades y composición, valorando su posible aplicación como materia prima. Se utilizó un método de segregación y extracción de los componentes del residuo, adoptando la prueba de tamizado, demostrando que existen diferentes granulometrías en el polvo. Someter los diferentes rangos granulométricos a técnicas de investigación consolidadas, utilizando pruebas de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y microscopía electrónica, identificando el comportamiento térmico, la morfología de las partículas, así como la composición química de los materiales segregados. Obsérvese que la mayor homogeneidad en cuanto a morfología y composición química se presenta en el polvo retenido en los tamices con malla de 106 μm a 45 μm , compuesto en su mayor fracción por óxidos de zinc. Así, se obtuvieron parámetros de temperatura y presión para el desarrollo de la aplicación de la pulvimetalurgia, posibilitando a través del experimento realizar probetas sinterizadas compuestas por óxido de zinc, a partir de las cuales se evaluaron propiedades como composición química, dureza y ecotoxicidad.

Palabras clave: Caracterización de residuos, fundición, óxido de zinc, pulvimetalurgia, compactación en caliente, microestructura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução Industrial.....	23
Figura 2 - Macrofluxo do processo de fundição.....	25
Figura 3 - Fluxo do processo de fusão com forno de indução.....	26
Figura 4 - (a) Esquema mostrando a estrutura para o ZnO, (b) Crescimento do Cristal	28
Figura 5 - Representação esquemática do processo de sinterização	32
Figura 6 - Mecanismos de Sinterização a) transporte de material na fase sólida; b) transporte de material fase líquida. R =raio da partícula, r =raio do pescoço e ρ =raio do perfil do pescoço	35
Figura 7 - Mecanismos de transporte de material durante o estado sólido de sinterização	36
Figura 8 - Fluxograma do experimento	40
Figura 9 - Esquema de um sistema de exaustão de fornos de indução	44
Figura 10 - Conjunto Matriz e Punção, Prensa utilizada e CP obtido.....	45
Figura 11 - Rampa de aquecimento do compactado verde.....	46
Figura 12 - Corpo de prova verde aquecido em forno a 450°C.....	47
Figura 13 - Conjunto Matriz Punção Utilizado no 2° Experimento.....	47
Figura 14 - Etapas utilizadas no processo de prensagem e aquecimento	48
Figura 15 - Rampa de aquecimento utilizada na prensagem a quente	49
Figura 16 - Rampa de aquecimento utilizada na sinterização	50
Figura 17 - Inclusão da etapa de aquecimento a 1000°C	50
Figura 18 - Picnômetro utilizado.....	53
Figura 19 - Preparo da solução teste com resíduo de exaustão de fundição nas granulometrias de 45 e 105 μ m aquecidos a 1000°C.	55
Figura 20 - Obtenção da solução teste, parâmetros de pH, DO e EC.....	55
Figura 21 - Representação esquemática do teste de toxicidade aguda com Daphnia Magna	57
Figura 22 - Gráfico Distribuição granulométrica do pó bruto	59
Figura 23 - Distribuição granulométrica do pó seco e úmido	60
Figura 24 - Imagens do pó obtidas por MEV para granulometria de 106 μ m	62
Figura 25 - Imagens do pó obtidas por MEV para granulometria de 45 μ	63
Figura 26 - Imagem obtida da superfície das partículas do pó, com ensaio de MEV-FEG para granulometria de 106 μ m	65
Figura 27 - Imagem obtida da superfície das partículas do pó, com ensaio de MEV-FEG para granulometria de 45 μ m	66
Figura 28 - Gráfico comparando as curvas de TGA das primeiras faixas granulométricas selecionadas	68
Figura 29 - Gráfico da curva TGA e DTG para granulometria de 45 μ m	70
Figura 30 - Gráfico da curva TGA e DTG para granulometria de 106 μ m	71
Figura 31 - Gráfico comparando as curvas de DSC para o material bruto e para as faixas.....	72
Figura 32 - Gráfico das curvas de 1° e 2° aquecimento para o resíduo classificado (a) 106 μ m e (b) 45 μ m.....	72

Figura 33 - Imagem dos corpos de prova prensado a quente	74
Figura 34 - Imagem dos corpos de prova sinterizados a 1000°C.....	74
Figura 35 - Imagem MEV CP 45µm prensado a quente.....	77
Figura 36 - Imagem MEV CP 106µm prensado a quente.....	78
Figura 37 - Imagem da superfície do material revelando os elementos químicos encontrados para o material composto pela granulometria de 45µm sinterizado	79
Figura 38 - Imagem da superfície do material revelando os elementos químicos encontrados para o material composto pela granulometria de 106µm sinterizado ...	80
Figura 39 - Ampliação 800x das partículas do material com 106µm	82
Figura 40 - Difratoograma de raio x para corpo de prova prensado a quente e sinterizado nas granulométricas de 45µm e 106µm.....	84
Figura 41 - Imagens de MEV Comparando microestruturas sinterizadas com resíduo estudado com os resultados obtidos por Faria et al. (2022). a) corpo de prova sinterizado com pó 106µm; b) corpo de prova sinterizado com pó 45µm; c) material cerâmicas de ZnO tratados	86
Figura 42 - Comparação entre os difratogramas do ZnO utilizado por Maia et al. (2016) em seu trabalho e a do corpo de prova sinterizado com granulometria 106µm.	87
Figura 43 - Imagem coletada durante o ensaio de microdureza Vickers para CP prensado a quente e sinterizado a 1000°C para a) 45 µm b) 106µm com a incrustação com alta dureza.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Laboratórios utilizados para realizar os ensaios.	58
Tabela 2 - Classificação dos pós.....	64
Tabela 3 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-FEG para seleção de 106µm	65
Tabela 4 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-FEG para seleção de 45µm	66
Tabela 5 - Elementos químicos identificados no ensaio de FRX.....	67
Tabela 6 - Perda de massa da matéria prima do material verde, prensado a quente e sinterizado a 1000°C	75
Tabela 7 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE para o CP 45µm prensado a quente	77
Tabela 8 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE CP 106µm prensado a quente	78
Tabela 9 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE CP 45µm prensado a quente e aquecido a 1000°C	79
Tabela 10 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV- BSE CP 106µm prensado a quente e aquecido a 1000°C	80
Tabela 11 - Composição química média e desvio padrão do pó nas granulometrias de 45µm e 106µm	81
Tabela 12 - Composição química média e desvio padrão do sinterizado nas granulometrias de 45µm e 106µm.....	81
Tabela 13 - Composição química das partículas do pó com classificação granulométrica 106µm.....	82
Tabela 14 - Elementos químicos detectados no pó nas granulométricas de 106µm e 45µm	83
Tabela 15 - Elementos químicos detectados no material sinterizado nas granulométrica de 106µm e 45µm.....	83
Tabela 16 - Resultado do Ensaio de Dureza.....	88
Tabela 17 - Resultado do ensaio de ecotoxicidade aguda observando a mobilidade da D. magna ao ser exposta ao solubilizado.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Área

ABIFA - Associação Brasileira de Fundição

CV - Coeficiente de Variação

Dvac - Concentração de vacâncias

R - Constante universal dos gases

CP - Corpo de Prova

d - Densidade

ds - Densidade do Sólido

DRX - Difração de Raio X

D - Difusividade

HV - Dureza Vickers

FEG - Emissão de Campo

γ - Energia de Superfície

EDS - Energia Dispersiva de Raio x

EPC - Equipamento de Proteção Coletiva

EPI - Equipamento de Proteção Individual

F - Força

g - Grama

ICDD - International Center Diffraction Data

m - Massa

μm - Micrometro

MRV - Microscópio Eletrônico de Varredura

nm - Nano Metro

PNR - Política Nacional de Resíduos Sólidos

μ - Potencial químico

CIP - Prensagem Isostática a Frio

HIP - Prensagem Isostática a Quente

p - Pressão

RSP - Processo de Solidificação Rápida

kv - Quilo volt

a - Raio da esfera

X - Raio de pescoço

T - Temperatura

t - Tempo

TG - Termogravimetria

RLE - Ustulação Lixiviação Eletrólise

Q - Volume molecular

Ω - Volume atômico

v - Volume

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	20
1.1	Objetivo Geral	20
1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	Economia Circular e Indústria 4.0	21
2.2	Legislação Ambiental	24
2.3	Processo de Fundição	25
2.4	Óxido de Zinco	27
2.5	Produção de óxido de zinco	29
2.6	Destinação do resíduo de fornos de fundição de ferro	30
2.7	Metalurgia do pó	31
2.7.1	Matérias Primas	32
2.7.2	A Sinterização	33
2.7.3	Mecanismo de Sinterização	34
2.7.4	Considerações Referente ao Processo de Metalurgia do Pó	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	Técnicas utilizadas na investigação das propriedades do pó	41
3.1.1	Umidade	41
3.1.2	Morfologia	41
3.1.3	Densidade	41
3.1.4	Composição Química	42
3.1.5	Propriedades Térmicas	42
3.1.6	Toxicidade	43
3.2	Obtenção do resíduo	43
3.3	Distribuição granulométrica	44
3.4	Compactação e sinterização	44
3.4.1	Metalurgia do pó	45
3.5	Caracterização microestrutural e morfologia química	51
3.5.1	Estudo através de MEV-FEG e MEV-EDS	51
3.5.2	Fluorescência de Raio X	51

3.5.3	Difração de Raio X.....	51
3.6	Determinação da densidade	52
3.7	Caracterização térmica dos materiais	53
3.7.1	Termogravimetria – TGA/ DTG.....	53
3.7.2	Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC.....	53
3.8	Microdureza	54
3.9	Toxicidade	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1.	Propriedades do pó	58
4.1.1	Separação Granulométrica dos Pós	58
4.1.2	Análise de Umidade.....	59
4.1.3	Ensaio de Densidade.....	60
4.1.4	Morfologia das Partículas	61
4.1.5	Ensaio de Fluorescência de Raio X (FRX)	67
4.1.6	Propriedades Térmicas do Pó	67
4.2.	Aplicação do processo de metalurgia do pó.....	73
4.2.1.	Processo de compactação e sinterização	73
4.2.2.	Densidade do Corpo de Prova	75
4.2.3.	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raio x (FRX) e Difração de Raio-X (DRX)	76
4.2.4.	Ensaio de Microdureza	87
4.2.5.	Ensaio de Ecotoxicidade	90
5	OBJETIVOS ALCANÇADOS.....	91
6	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
	BIBLIOGRAFIA	94

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Segundo anuário 2018 da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), o Brasil é o 9º colocado no ranking das fundições, com 2.103 mil toneladas de metal fundido no ano de 2017, empregando 53 mil trabalhadores e movimentando US\$ 6,7 bilhões. Além disso, o país destaca-se como fornecedor para o setor automotivo na produção de componentes como blocos de motor, sapatas de freio, cubos de rodas, componentes de máquinas agrícolas, tratores para agricultura, máquinas e guindastes para os setores de construção e infraestrutura, representando, assim, um importante setor da indústria e da economia brasileira.

O processo de fusão para obtenção do ferro fundido utiliza como principal matéria prima sucata de ferro proveniente dos mais variados segmentos metalúrgicos, como indústria automobilística, eletrodoméstico, construção etc. sendo entendido como uma forma de reciclagem. O ferro possui a característica de oxidar facilmente em contato com o ar. Para proteger deste processo oxidativo são empregadas técnicas para conter a oxidação do material ferroso, sendo o mais empregado a galvanização com zinco, fazendo com que este elemento químico tenha expressiva participação na composição desta matéria prima (sucata de ferro).

Conforme dados coletados de uma grande fundição, 70% dos resíduos advêm das areias utilizadas no processo. O resíduo dos sistemas de exaustão dos fornos de indução corresponde a 20%, o restante se deve a embalagens plásticas, escória de fornos, óleos etc. O resíduo dos sistemas de exaustão, representa aproximadamente 1% do volume de fundido. Assim, a cada 100.000 t/ano de ferro fundido, são gerados 1.000 t/ano (4 t/dia) do resíduo, composto basicamente de óxido de zinco.

O Zinco, por ter ponto de ebulição inferior (906,9°C) ao ponto de fusão do ferro (1538°C), é liberado como fumo metálico na fusão do ferro, cujo resíduo, representa risco à saúde humana e ao meio ambiente.

Considerando as características de geração, este resíduo é classificado como perigoso, tóxico (k 061) de acordo com os parâmetros contidos no anexo B da NBR 10004:2020.

Os valores de exposição humana são limitados nos ambientes de trabalho pela norma regulamentadora 15, prevista no capítulo V, título II da Consolidação das Leis

do Trabalho brasileira, definindo que a exposição a estes fumos metálicos deve ser controlada com adoção de sistemas de captação nos locais de fusão (EPCs) capturando os contaminantes do ar respirado pelos trabalhadores. Caso os sistemas de exaustão não sejam suficientes para conter os agentes, o controle é complementado com uso de respiradores (EPIs).

Com foco no impacto ao meio ambiente, em 2010, foi publicada a lei 12.305 conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos, que traz diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos gerados pelos diversos segmentos econômicos, às responsabilidades dos geradores, do poder público e os instrumentos econômicos aplicáveis.

Assim, estes fumos metálicos gerados, são capturados por exigências legais, tanto ambientais como trabalhistas, conforme descrito anteriormente. O conhecimento das características destes resíduos, bem como suas possíveis aplicações, proporciona o desenvolvimento de tecnologias para sua utilização, permitindo que estes, ao invés de representarem custo, passem a ser parte da receita destas fábricas sendo inseridos ao ciclo produtivo, viabilizando tecnologias de controle mais eficientes.

Este resíduo normalmente é reciclado, sendo aplicado como componente em fertilizantes. O trabalho que se desenvolve busca conhecer o resíduo, subsidiando futuros trabalhos de valorização desta matéria prima, fornecendo conhecimento para sua aplicação.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Caracterizar o resíduo originado no sistema de exaustão do processo de fusão do ferro fundido; obter material sinterizado a partir desta matéria prima, subsidiando estudos de valorização para aumentar o valor agregado do resíduo.

1.2 Objetivos Específicos

Estudar as características físico-químicas do resíduo de fundição, identificando as particularidades da composição e morfologia das partículas nas granulometrias segregadas;

Identificar o tamanho das partículas mais adequadas para aplicação do processo de metalurgia do pó;

Definir os parâmetros de temperatura, tempo, pressão aplicada no processo de metalurgia do pó para obtenção de corpos de prova;

Identificar a composição química e características microestruturais da matéria prima obtida a partir da aplicação do processo de metalurgia do pó, comparando com as características necessárias para possíveis aplicações;

Avaliar a toxicidade aguda do material após os processos de peneiramento e aquecimento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Economia Circular e Indústria 4.0

Especificamente para fundições, Oman (1988) define que algumas ações devem ser tomadas ao longo do processo para diminuir a produção de resíduos como: reduzir ou alterar os requisitos do produto; alterar as matérias primas; melhorar o controle de produção; reciclar para o sistema produtivo original de produção; reciclar para utilizar em outros sistemas produtivos; por fim, o tratamento para descarte. Ao longo dos anos técnicas e equipamentos vêm sendo desenvolvidas neste sentido como regeneradores de areia para aumentar vida útil desta importante matéria prima; equipamentos para recuperação de areia de machos; utilização de arames para inserção de elementos de liga.

Araújo e Schalch (2014) sugerem em seu artigo a reciclagem de pó de fornos de arco elétricos (EAF) utilizados na produção de aço, a partir da sinterização de aglomerado compósito pré-moldado, carepa de laminação e fluorita cerâmica na produção de pellets, permitindo a reutilização nos fornos e a recuperação do zinco contido no resíduo a partir do processo de lixiviação.

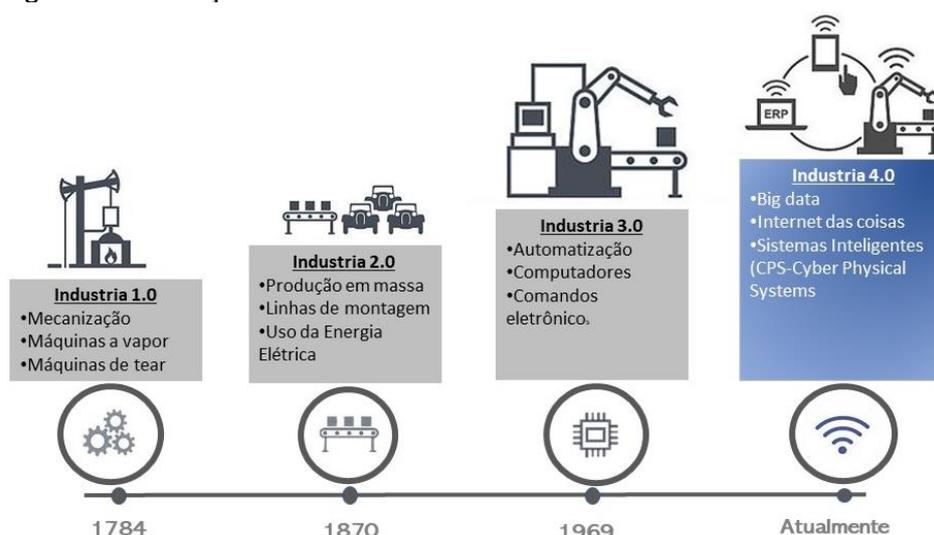
Exemplos de pesquisas apontam possíveis aplicações de reciclagem da areia de fundição podem ser encontrados em trabalhos que demonstram a viabilidade de sua aplicação como aglomerante de argamassa para construção civil conforme estudado por Krüger, Patrícia, Luana Aparecida Cabral (2015), também como componente de argamassa, sugerido por E. S. Rufino (2015). Maia (2017) demonstra em seu trabalho de valorização deste resíduo a viabilidade técnica da produção de vidro a partir da utilização de areia de descarte de fundição combinada com o resíduo de conchas resultante de atividade de ostreicultura como matéria prima na fabricação de vidro.

Para Ritzén e Sandström (2017), é imprescindível o amadurecimento das empresas para obtenção de desenvolvimento sustentável, requerendo mudanças disruptivas e inovações radicais, adaptando-se ao modelo de economia circular. A economia circular é pouco aplicada na prática devido a barreiras financeiras, estruturais, operacionais, atitudinais e tecnológicas.

Conforme abordado por Garcia-Muiña *et al.* (2018), a nova ordem mundial que se forma com aplicação dos conceitos de economia circular, se faz imprescindível o estudo dos resíduos, viabilizando sua aplicação como matérias primas de maior valor agregado em outros processos, alterando a cadeia produtiva. O conceito de indústria 4.0 proporciona a racionalização do uso dos recursos, tornando-os complementares, como sugere e demonstrado as vantagens pelo autor em seu artigo. A Itália é o segundo país mais industrializado da Europa, ficando atrás apenas da Alemanha, sendo o país que mais têm implantado este paradigma, formando distritos industriais altamente integrados.

Conforme Rabeh Morrar, Husam Arman (2018) o conceito de Indústria 4.0 desenvolvido pela Academia Germânica de Ciência e Engenharia em outubro de 2012, se equivale ao conceito de Internet das Coisas proposto pelos norte-americanos na feira anual de Hanover em março de 2013, caracteriza-se pela aplicação tecnologias desenvolvidas nos últimos anos para os processos industriais como: robôs colaborativos, big data, realidade aumentada, simulações em espaço virtual, sensoriamento das etapas de produção em tempo real, interfaces homem máquina. Anteriormente a humanidade passou por três grandes transformações, que foram a máquina a vapor no século XIX que transformou a força necessária para realizar tarefas, em seguida o uso da eletricidade que provocou grandes transformações no século XX, o uso do computador popularizado nos anos 60, por fim, a propagação da internet proporciona a revolução 4.0. A ilustração da figura 1 caracteriza estas etapas de transformação da indústria.

Figura 1 - Evolução Industrial



Fonte: O Autor (2022)

No trabalho o autor prevê efeitos benéficos que esta revolução trará para sociedade. Definindo que a cadeia de suprimentos global tornará os processos mais flexíveis, o ciclo de vida dos produtos será acelerado, facilitando sua customização. O consumidor estará no centro da coprodução dos produtos, tornando-o principal agente da produção. O trabalho será flexível, estando direcionado para os locais onde houver maior necessidade e será viabilizada a produção próxima dos pontos de consumo.

Para Rossi *et al.* (2020) a falta de indicadores econômicos, ambientais e sociais não permite avaliar a circularidade dos produtos, processo e empresas, limitando o desenvolvimento de outras atividades circulares. A “quarta revolução industrial” pode apoiar a economia circular e fornecer estas métricas. Os autores trazem em seu trabalho estudos de caso que exemplificam como estes ativos inteligentes podem auxiliar a aplicação do conceito. Na CBMs, grande empresa norte americana do ramo de papel, a aplicação dos conceitos 4.0 permitiram a redução do uso das matérias primas. Outro exemplo, trata-se da fabricante Michelin que oferece aos clientes de frota serviço de aluguel dos pneus, pagando pela quilometragem percorrida. Este serviço só é possível graças a dispositivo inserido no pneu que coleta dados de consumo, localização, pressão dos pneus, temperatura, velocidade do veículo e localização. No estudo foram categorizadas a aplicação dos conceitos nas etapas de (i) Manufatura; (ii) Distribuição e uso; (iii) Manutenção e (iv) Gestão de resíduos. Salientam ainda que, embora haja esforços da ciência, há necessidade de maior

conhecimento teórico e científico para aplicação da economia circular.

Guimarães (2021) em sua pesquisa conclui que o conceito de Indústria 4.0 trará transformações sociais promovendo atitudes equilibradas entre o desenvolvimento econômico e ambiental, com ênfase na economia circular. O trabalho informa que existem estruturas que permitem que as empresas incorporem ao processo decisório os conceitos de economia circular de forma holística, como esperado pela indústria 4.0. A contribuição deste conceito se dará no sentido da redução do consumismo; na utilização de recursos sustentáveis; na troca do descarte pela eliminação dos resíduos e a potencialização do *design* de produtos; na logística reversa; mais serviços e novas formas de comportamento organizacional.

A relevância do tema, referente à utilização dos recursos naturais, fez com que a ONU lançasse em 2019 a “Agenda 2030”, criando 17 metas para atender desenvolver objetivos sustentáveis ligados ao meio ambiente, a sociedade e a governança (ESG - Environmental, Social and Governance). Considerando que sejam mantidos os padrões atuais de consumo e o crescimento populacional haverá esgotamento dos recursos naturais em poucos anos. Este trabalho está alinhado com os requisitos ambientais ligados ao uso consciente de recursos e inovação. Atendendo a 12º meta, referente a padrões de produção e consumo responsáveis (ONU, 2019).

2.2 Legislação Ambiental

A lei 12.305 de 2010, que substituiu a Lei 9.605 de 1998 estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNR). Deixando de ter um caráter essencialmente punitivo para as geradoras de resíduo, responsabilizando-as pela redução ou eliminação da geração, com processo na adoção de tecnologias mais limpas, bem como a destinação correta dos que forem provenientes das manufaturas. A lei prevê o desdobramento destas ações nas esferas estaduais e municipais da nação.

A PNR prevê em seu art. 9 a prioridade no tratamento dos resíduos, estabelece, em ordem, como sendo a não geração, redução, a reutilização, a reciclagem e, por fim, o tratamento. Assim, é necessário o desenvolvimento de tecnologias para reduzir a destinação para aterro.

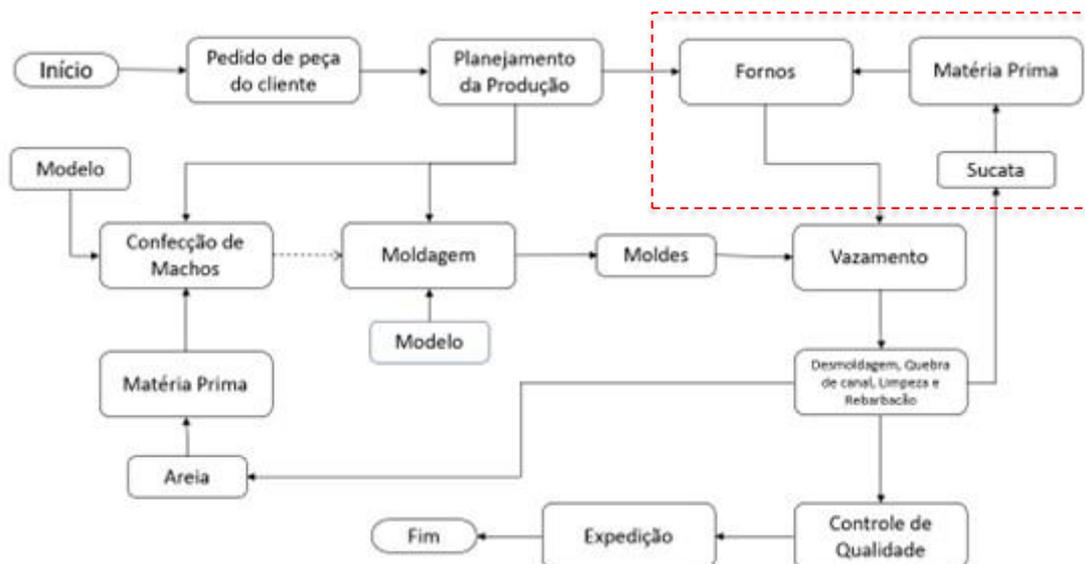
2.3 Processo de Fundição

O processo de fundição consiste em verter o metal no estado líquido no interior de uma cavidade denominada molde, sendo a peça desejada o negativo. Com a solidificação do metal derramado é obtida a peça fundida. É um processo milenar, mais versáteis e econômicos que evoluiu com a humanidade. (VIEIRA,2014)

Este trabalho teve como foco a etapa de fusão do metal, grifado com pontilhado vermelho na figura 2 representada a seguir, mais precisamente do ferro fundido. Consiste na transformação da matéria prima (sucata metálica), alterando seu estado físico, inicialmente no estado sólido para o estado líquido, através do fornecimento de energia ao metal. O ferro fundido é uma liga metálica composta por ferro e carbono, variando o teor de carbono ente 2,5% a 4%, além de silício acima dos valores encontrado nos aços, contendo outros elementos metálicos de liga como Mg, Cr etc.

As etapas do processo de fundição, basicamente podem ser entendidas através do fluxo da figura 2.

Figura 2 - Macrofluxo do processo de fundição



Fonte: Adaptado de Vieira (2014)

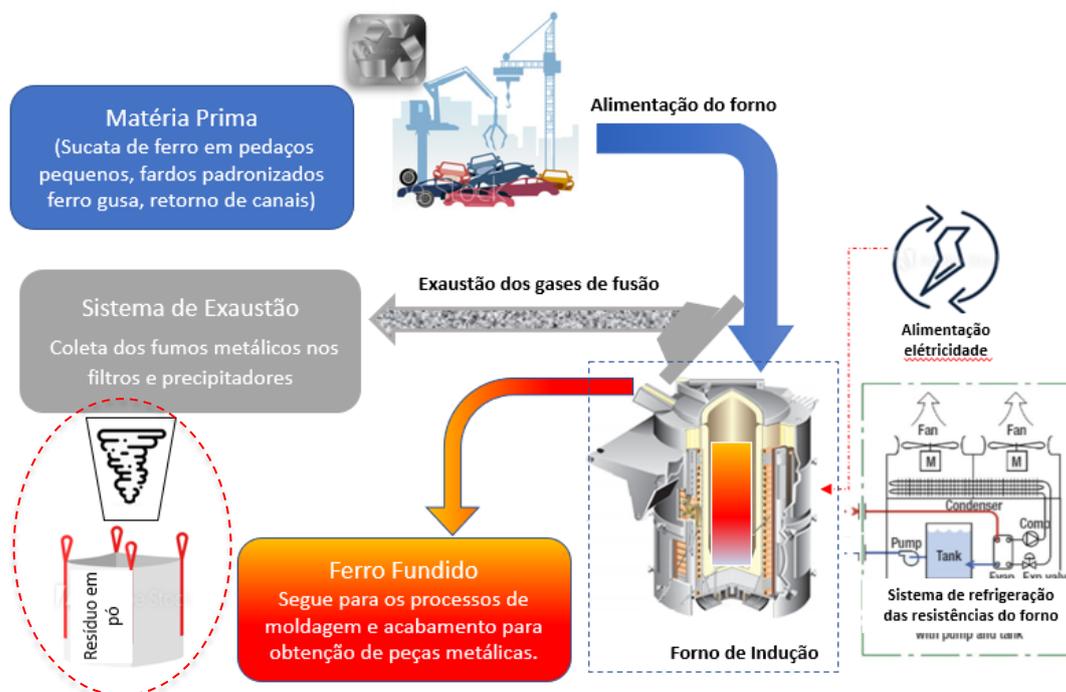
Segundo Vieira (2014), os fornos podem ser classificados de algumas maneiras. Normalmente é utilizada a fonte de energia (elétricos ou a combustível) e pelo modo de operação que utilizam (cadinho, reverbero, de cuba, dentre outros). Os

elétricos empregam a indução gerada pela corrente elétrica como fonte de calor para fundir o metal. Compara o princípio com o de um transformador, “em que uma corrente elétrica variável (gerada por uma bobina) produz campo magnético variável, que por sua vez gera um campo magnético variável induzido no secundário, a carga metálica do forno faz o papel do secundário. Esta corrente induzida aquece a carga por resistividade. Em quantidade correta esta corrente induzida promove sua fusão e homogeneização da carga.

O material estudado neste trabalho é o resíduo proveniente do processo de fusão do ferro fundido, gerado pela volatilização de componentes metálicos, existente na matéria prima, que são coletados pelos filtros dos sistemas de exaustão, esquematicamente representado na figura 3.

Os Sistemas de Exaustão são definidos por Vieira (2014) como equipamentos auxiliares na fundição. Com a finalidade de limpar os gases emitidos durante o processo, que podem ter as emissões dos fornos diminuídas ou eliminadas, conforme a eficiência do conjunto. São compostos por diversos equipamentos acoplados, os principais são ciclones, precipitadores, filtros manga e lavador Venturi.

Figura 3 - Fluxo do processo de fusão com forno de indução



Fonte: O autor (2022)

As emissões dos processos de fundição possuem composições distintas,

sendo recomendado que sejam concebidos separadamente, segregando o sistema de exaustão da fusão dos demais processos de macharia e moldagem. Conforme comentado anteriormente, na fusão são encontrados fumos metálicos enquanto nos demais processos, areias, pós minerais, granalha de aço e outros componentes. Esta é uma importante ação que permite a melhor separação e caracterização destes resíduos. Conforme citado anteriormente o resíduo dos fornos corresponde a aproximadamente 1% do volume de ferro fundido produzido em fornos elétricos de indução.

2.4 Óxido de Zinco

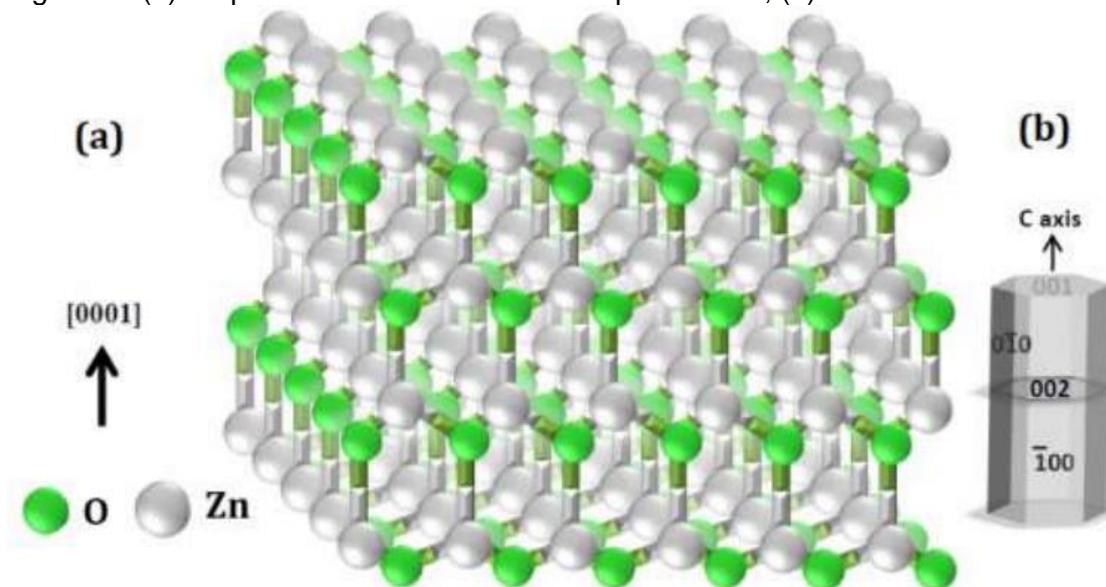
Conforme Nikita Chernykh (2018) é formado pela oxidação do zinco, o oxigênio, oitavo elemento na tabela periódica, pertence ao grupo dos calcogênios. É um agente oxidante e não metal altamente reativo que prontamente forma compostos (óxidos). O zinco, metal situado na trigésima posição da tabela periódica, pertence à faixa de metais de transição, com estrutura de rede hexagonal compacta. O ZnO é um sólido com aspecto de pó branco, inodoro, com ponto de fusão de 1975°C (BASILE QUÍMICA, 2017).

Para Mayrinck *et al.* (2014), as propriedades deste material são dependentes da sua microestrutura, determinadas principalmente pela morfologia e tamanho das partículas. Desempenha importante papel nas áreas química, física e de materiais; em aplicações tecnológicas é utilizado na fabricação de circuitos microeletrônicos, sensores, dispositivos piezoelétricos, células de combustível e revestimentos para proteção de superfícies à corrosão.

Montero *et al.* (2018) ao estudar o material, informa que a estrutura cristalina responsável por estas propriedades se trata da wurtzita, em que o Zn^{2+} está rodeado por 4 íons de oxigênio em forma de tetraedro, hibridizados com os elétrons tipo "p" do oxigênio. No modelo de empacotamento, os oxigênios formariam as camadas cp "close-pocket" que se empilha para formar a camada "hcp", e os cátions de zinco se localizam nos sítios tetraédricos T+, representado na figura 4. Esta coordenação tetraédrica dá origem a simetria polar ao longo do eixo hexagonal, polaridade responsável por propriedades do ZnO, justificando, por exemplo, sua piezoelectricidade

e a sua polarização espontânea.

Figura 4 - (a) Esquema mostrando a estrutura para o ZnO, (b) Crescimento do Cristal



Fonte: MONTERO *et al* (2018)

Desta forma, estão sendo exploradas as propriedades de semicondutor, conforme apresentado por Benal *et al.* (2013) que avalia as propriedades magnéticas do material após a sinterização.

Na área veterinária, o ZnO combinado com Nitrato de Prata se mostrou um importante controle para mastites em vacas leiteiras, conforme demonstrado no artigo intitulado “Soluções de óxido de zinco e de nitrato de prata como alternativa para antissepsia de tetos de bovinos” (BRAS, 2017).

Segundo Singh (2013), tem sido amplamente estudado desde 1935, com aplicações no cotidiano das indústrias que depende deste composto. Outras características favoráveis do ZnO incluem suas propriedades químicas, levando a muitas oportunidades de ataque químico úmido com baixo limiar de potência para absorção óptica, resistência à radiação e biocompatibilidade. Suas propriedades são dependentes da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela morfologia e grânulos do material. O ZnO exibe uma série de nanoestruturas, com diversas morfologias, atendendo às mais variadas aplicações, tais como: fabricação de borrachas, cosméticos, tintas, cerâmicas, entre outras. Juntas, essas propriedades do ZnO o tornam um candidato ideal para uma variedade de dispositivos, desde

sensores até diodos de laser ultravioleta e dispositivos baseados em nanotecnologia, como monitores de gás.

Com o exposto, as aplicações do ZnO se dão em diversas áreas, justificando o estudo das formas de obtenção e reciclagem, onde este é um resíduo de processo.

2.5 Produção de óxido de zinco

Atualmente as tecnologias empregadas para obtenção do zinco são definidas pelos processos de “Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE - Roasting Leaching Eletrolisys)”; existem outros, porém mais de 85% das usinas de metalurgia de zinco do mundo, utilizam o processo RLE. Na ustulação é obtido o concentrado sulfetado, seguida de lixiviação atmosférica para remoção das impurezas e finalmente da eletrorrecuperação do metal, obtendo o metal com alto grau de pureza. Nesta última etapa há um elevado consumo de energia elétrica, em torno de 3172 kW/t, 85% da energia do processo está concentrada. (SANTOS, 2009)

Caetano (2019) define os três processos mais utilizados atualmente para obtenção do ZnO, que são: o processo americano no qual minério de sulfureto de zinco, altamente concentrado, é oxidado e posteriormente reduzido pela ação do carbono, formando vapores de zinco, para posteriormente serem oxidados, originando óxido de zinco. Processo francês: lingotes de zinco metálico são fundidos, gerando vapores de zinco oxidados, formando-se o óxido de zinco. O tamanho das partículas é altamente dependente do fluxo de ar na fase de oxidação e da geometria do reator.

E por fim, processos por via úmida, que consiste na formação de uma solução de hidrossulfato de zinco, que é neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio, obtendo-se, por precipitação, óxido de zinco, para então ser filtrado e seco. Numa outra variante deste processo, uma solução de sulfato de zinco é tratada com carbonato de sódio, que resulta a precipitação de carbonato de zinco. Para então, ser seco e calcinado, eliminando o anidrido carbônico.

A pesquisa apresentada no artigo de Quirino *et al.* (2014), traz a obtenção de ZnO com alto grau de pureza, sem a adição de solventes derivados de petróleo, nem outros, apenas água e direcionadores, permitindo aplicações na indústria eletrônica e cosmética, mostrando-se com um processo limpo.

Kolodziejczak-Radzimska e Jesionowski (2014) descreveram formas de obtenção do ZnO, sendo o mais empregado o método francês, por ter sido popularizado por LeClaire em 1844. Consiste em derreter e vaporizar o zinco em um forno a 910°C. A reação do Zn com o oxigênio do ar produz o ZnO. O produto resultante deste método gera aglomerados com tamanho médio de 0,1 µm, de formato esferoidal. O trabalho explora diferentes métodos de modificações da estrutura cristalina, a fim de melhorar sua aplicabilidade, aprimorando as características dos materiais que o compõem, para aplicação na indústria da borracha, na indústria farmacêutica, indústria têxtil, na indústria eletrônica, dentre outras. Este processo é semelhante ao que ocorre na fusão da sucata de ferro, no qual os fumos metálicos são condensados juntamente com impurezas no sistema de exaustão e coletados nos filtros mangas.

2.6 Destinação do resíduo de fornos de fundição de ferro

No trabalho de Araújo (2014), o autor demonstrou a viabilidade da recuperação do pó originado no filtro manga do sistema de exaustão dos fornos a arco elétrico, ricos em óxido de zinco, reciclando o material através da sinterização de um compósito formado pelo resíduo, coque, carepa e fluorita cerâmica em pelota. Como resultado deste processo foram obtidos coprodutos, como o aglomerado pré-fundido com teor de ferro superior a 70% e o concentrado de óxido de zinco com teor superior a 50%, resultante da volatilização deste metal durante o processo de sinterização coletado através dos filtros de manga.

Também foi identificado método prático aplicado para melhorar a recuperação do ZnO, originado nos fornos de indução e captado nos filtros dos sistemas de exaustão por Stubbe *et al.* (2016), que proporciona vantagens econômicas com a utilização de sucata com maior teor de Zn, conforme indica o estudo acerca da recuperação do Zinco em fornos de indução. No trabalho é demonstrado processo para melhorar a eficiência de captura do material no banho metálico durante a fusão do ferro.

Omran *et al.* (2019) em seu trabalho estuda a remoção seletiva do zinco originado nos processos de fusão de ferro fundido dos fornos a arco elétrico, utilizando

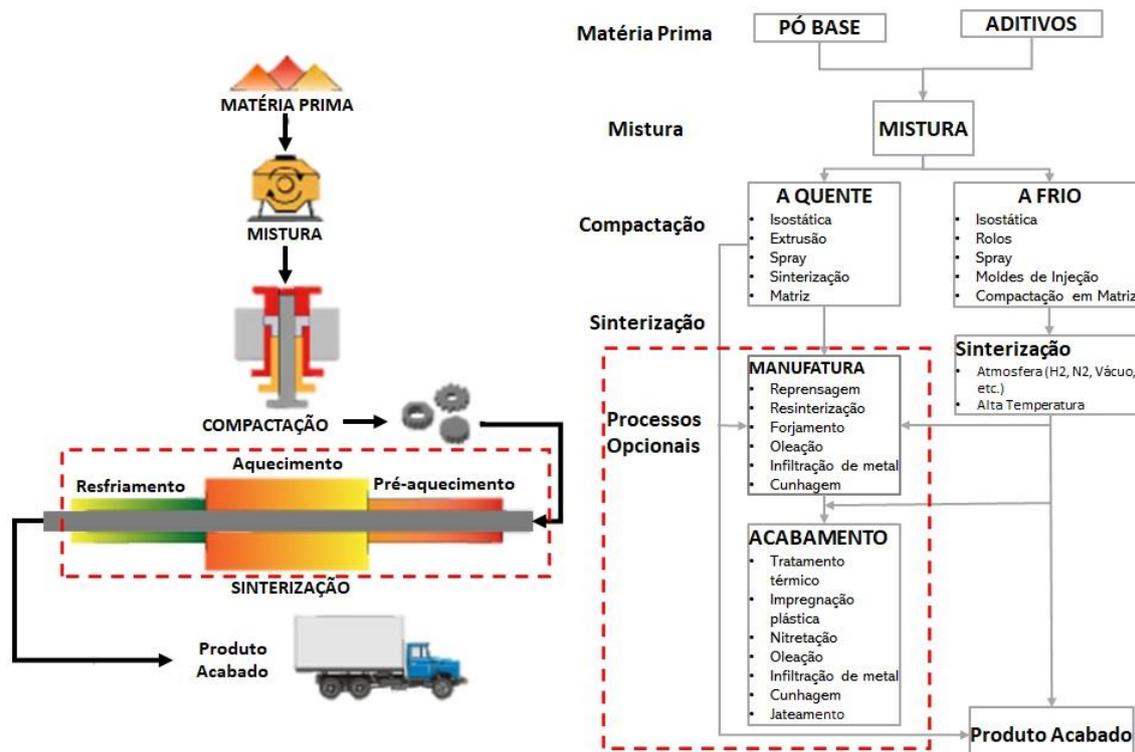
forno de aquecimento por micro-ondas, com a finalidade de reduzir os impactos ambientais causados por este resíduo. Investiga a técnica em substituição aos processos convencionais hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. O processo pirometalúrgico baseia-se na redução carbotérmica do óxido de zinco e na volatilização do óxido metálico. Possibilita uma boa recuperação, porém há elevado consumo de energia. Os processos hidrometalúrgicos são baseados na lixiviação do zinco utilizando soluções ácidas e alcalinas, sendo o mais comum o uso do ácido sulfúrico. Apresentando menor recuperação do zinco quando comparado ao anterior, além da dissolução do ferro e possuir maior impacto ambiental.

2.7 Metalurgia do pó

O processo de metalurgia do pó é um processo de fabricação que consiste em transformar pós metálicos particulados, metaloides ou não metálicos em peças resistentes acabadas ou semiacabadas, empregando pressão e calor por determinado tempo, sem fundi-los, podendo haver a fusão parcial dos pós dependendo de sua composição e das temperaturas de sinterização empregadas. A compactação é etapa muito importante na qual o pó é inserido no interior de uma matriz de aço endurecido submetido a uma elevada pressão. Esta etapa é crítica na qualidade e na homogeneidade da peça final. É desejado uma alta densidade do compactado verde, pois este terá maior resistência em sua manipulação, havendo maior contato entre as partículas acelera a compactação. Kiminami *et al.* (2013)

Segundo Kalpakjian (2001), as principais etapas do processo são a produção dos pós com composição e características adequadas ao produto que será manufaturado; mistura destes pós, compactação, sinterização e processos secundárias opcionais. Na figura 5 estas etapas estão ilustradas. Sendo as principais tecnologias de fabricação a Prensagem Isostática a Frio (CIP), Prensagem Isostática a Quente (HIP) e injeção de pós metálicos, consolidando a tecnologia de manufatura, sendo crescente a produção de componentes mecânicos de alta precisão para indústria.

Figura 5 - Representação esquemática do processo de sinterização



Fonte: Adaptado pelo autor de Angelo e Subramanian (2008)

Salak *et al.* (2005) em seu trabalho demonstra que é possível a utilização dos materiais puros ou misturados, permitindo uma ampla combinação de matérias primas metálicas, não metálicas, metaloides e cerâmicos, de tal forma que os constituintes mantêm suas características originais, cada um com propriedade distinta. Como exemplo a utilização de pós para confecção de ferramentas de corte para usinagem.

2.7.1 Matérias Primas

Kalpakjian (2001) traz os processos comumente utilizados para obtenção dos pós, sendo eles a moagem, a atomização a condensação e a decomposição térmica, a redução e eletrólise, que permitem a variedade de pós metálicos com variadas combinações e formas, específicas de cada um. Permitindo a utilização de variada combinação de pós metálicos, não metálicos, metaloides, polímeros, cuja característica influência nas variáveis do processo que impactarão nas características do material que será obtido, destacando-se o tamanho, forma, porosidade, estrutura

da partícula, superfície específica, densidade aparente, velocidade de escoamento, compressibilidade e composição química.

Considerando que se trata de uma tecnologia já consolidada, surgem pesquisas para melhora das propriedades mecânicas das peças obtidas a partir da combinação de pós-metálicos, como trata o trabalho de Prabu *et al.* (2017), sendo estudado a influência do tungstênio no comportamento do desgaste por deslizamento a seco de aços liga obtidos pela metalurgia do pó, extrudados a quente e sintetizados em ligas de (Fe-CW-Ti), obtendo um pino com excepcional resistência ao desgaste. O artigo exemplifica as possibilidades da aplicação da metalurgia do pó para obtenção de ligas de carboneto de tungstênio, de difícil obtenção por outro processo que não a sinterização. No trabalho para os pós foram caracterizados através da definição das propriedades físicas, avaliando a granulometria, densidade aparente, densidade compactada (Tap Density) e fluidez.

Outro desafio existente apontado por Chang *et al.* (2013), refere-se a dificuldade de obter matérias primas sem contaminações que possam afetar a soldagem entre os grãos dos pós metálicos e influenciar nas propriedades finais da peça como porosidade, contaminação e inclusões.

2.7.2 A Sinterização

Angelo e Subramanian (2008) descreve de forma elucidativa como ocorre o fenômeno da sinterização. Há de ser entendido os tipos de combinações de pós possíveis, que originarão dois sistemas distintos. O primeiro com componentes puros, apenas um material. Um segundo, como sendo multicomponente, envolvendo mais de uma fase, havendo gradiente de concentração, necessitando de maior energia para ocorrer a sinterização.

Kiminami *et al.* (2013) define que a sinterização é a união de partículas a altas temperaturas, abaixo da temperatura de fusão, sendo que em alguns casos, há fusão parcial chamada de sinterização com fase líquida. A temperatura de sinterização varia de 70% a 90% do ponto de fusão das ligas metálicas.

Em se tratando de materiais cerâmicos Kalpakjian (2001) adverte para que cuidados especiais no manuseio das peças sejam tomados ao longo do processo

devido sua baixa resistência à tração, sensibilidade a defeitos internos e externos, baixa resistência a impacto. Estas características devem ser equilibradas com a dureza, resistência a abrasão, compressão e a altas temperaturas. Sendo muito importante o controle das impurezas da matéria prima.

2.7.3 Mecanismo de Sinterização

Os mecanismos de sinterização são complexos, dependem da composição das partículas de metal bem como dos parâmetros de processamento, conforme definido por Kalpakjian (2001). A figura 6 ilustra o comportamento das partículas durante o processo. À medida que a temperatura aumenta, dois mecanismos distintos ocorrem. O primeiro, figura 6 a), quando existe apenas a fase sólida, a ligação entre as partículas se dá por difusão. Neste caso a força, a densidade, a ductibilidade, as propriedades térmicas e elétricas de condutividade aumentam. Por outro lado, há contração do compactado após o processo. O segundo, figura 6 b) quando a temperatura de processo está muito próxima a temperatura de fusão, os átomos do metal são transportados em fase vapor. Nas partículas com geometrias convergentes, a temperatura de fusão é localmente mais alta e a fase de vapor se solidifica novamente. Desta forma, a interface cresce e se fortalece, enquanto cada partícula se atrai como um todo.

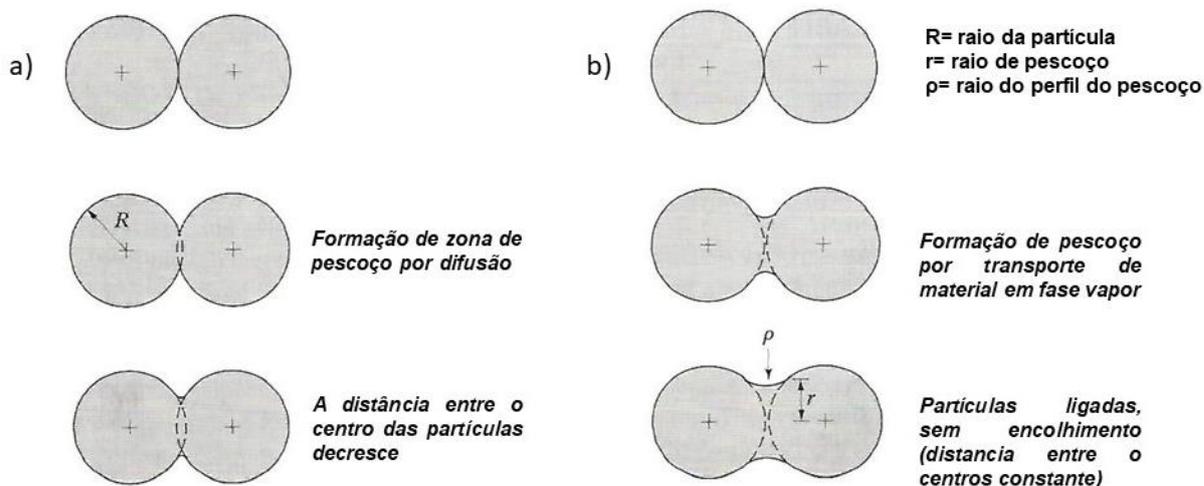
Kiminami *et al.* (2013) explica que na existência de fase líquida existem dois estágios, o primeiro onde o compactado verde é aquecido, o líquido que será formado.

São descritos por Angelo e Subramanian (2008) os mecanismos de transporte de material como sendo composto pelas seguintes etapas:

- Evaporação e Condensação
- Fluxo viscoso
- Fluxo plástico
- Difusão

A taxa de transferência de matérias depende do gradiente de pressão de vapor entre as duas superfícies bem como da taxa de evaporação.

Figura 6 - Mecanismos de Sinterização a) transporte de material na fase sólida; b) transporte de material fase líquida. R =raio da partícula, r =raio do pescoço e ρ =raio do perfil do pescoço

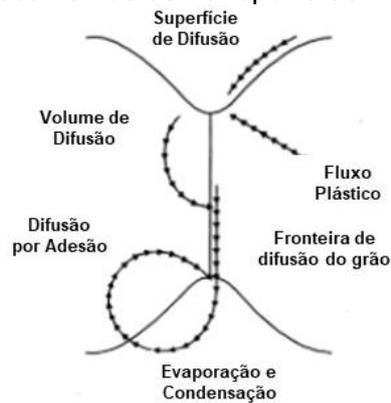


Fonte: Adaptado pelo autor de Kalpakjian (2001)

A difusão corresponde ao movimento dos átomos de um potencial químico alto para um mais baixo. O fluxo viscoso, semelhante ao dos líquidos, resultante da interação entre os átomos sob pressão. O fluxo plástico corresponde ao deslocamento ou deslizamento de planos inteiros de átomos.

A evaporação e condensação atuam em sistemas contendo materiais com alta pressão de vapor nas temperaturas de sinterização. Não é relevante para maior parte dos materiais, pois a maioria possui pressão de vapor próximo ao ponto de fusão. Um exemplo de material que este mecanismo é relevante é o mercúrio. É motivado por diferenças de pressão criada pela curvatura de superfície, alterando a forma das partículas e dos poros. O princípio básico deste mecanismo consiste no fato da pressão de vapor de equilíbrio sobre a superfície côncava (pescoço ou poro) ser menor em comparação a uma superfície convexa (superfície da partícula) resultando no transporte de massa ao longo do gradiente de pressão de vapor. Esquemáticamente este mecanismo pode ser compreendido na figura 7.

Figura 7 - Mecanismos de transporte de material durante o estado sólido de sinterização



Fonte: Adaptado Angelo e Subramanian (2008)

A força motriz deste processo é a força de tensão superficial do corpo verde. Do raio de curvatura maior (convexa) para o menor (côncava). Baseado na equação de Gibbs-Thomson a força motriz pode ser descrita pela equação:

$$\mu - \mu_0 = ((-\gamma).(\Omega)/r_1) = RT \ln (p - p_0)$$

Sendo:

μ e μ_0 - Potencial químico

γ - Energia de Superfície

Ω - Volume Atômico

r_1 - Maior raio de curvatura

R - Constante universal dos gases

T - Temperatura em °K

$p - p_0$ - Pressões parciais sobre a superfície curva (sob tensão) e superfície plana (livre de tensão).

Os mecanismos de difusão são responsáveis pelo transporte de massa no estado sólido. Ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias, relacionado diretamente à temperatura e ao gradiente de potencial químico entre as partículas dos materiais. No caso de uma esfera (raio r) em contato com uma superfície plana (raio ρ), o gradiente de concentração de vacância existe entre a superfície altamente curva e a superfície plana adjacente abaixo do ponto de contato. É possível representar esta condição utilizando a equação de Gibbs-Thomson da seguinte forma:

$$\mu - \mu_0 = ((-\gamma).(\Omega)/r_1) = RT \ln (C/C_0)$$

Sendo que:

C e C_0 - representam o gradiente de concentração de vacância em torno dos grãos curvos e planos.

Para valores de $(-\gamma) \cdot (\Omega)/r \ll 1$ a equação torna-se:

$$\mu - \mu_0 = -RT (C - C_0/C_0)$$

ou

$$C - C_0 = \gamma(\Omega) \cdot C_0/r(RT)$$

Este gradiente de concentração de vacâncias gera um fluxo de vazios da superfície curva para superfície plana e um contrafluxo de átomos na direção oposta. Combinando a equação com a 1ª lei de Fick é possível determinar o transporte de massa por difusão. Sendo conhecidas as variáveis de difusividade (D) e a concentração de vacâncias (D_{vac}), é plausível afirmar que:

$$D_{vac} = D \cdot C_0$$

A concentração gera movimento de vacância na região do pescoço, provocando seu crescimento.

Angelo e Subramanian (2008) explicam os mecanismos da sinterização e trazem em sua obra, referenciando Kuczynski que desenvolveu equação empírica, utilizando o modelo das esferas, descrevendo a taxa de crescimento do pescoço em dois casos:

1º) Esfera em contato com uma superfície plana. A difusão ocorre pelo transporte de material pelos espaços vazios da região do pescoço (difusão de superfície). Neste caso foi observado que a taxa de crescimento do pescoço foi proporcional a 7ª raiz do tempo, *i. e.* $r^{1/7}$.

2º) Esferas em contato uma com as outras. A taxa de crescimento do pescoço é dada por:

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{40\gamma\Omega Dt}{RT}$$

Sendo:

x - Raio de pescoço em (m)

a - Raio da esfera (m)

γ - Energia de Superfície

Ω - Volume Atômico

t - Tempo (s)

D - Difusividade de volume de material

No contato entre esferas durante a sinterização os seguintes mecanismos podem ocorrer:

- Transporte de vapor através da fase gasosa, evaporação e condensação;
- Transporte de material da superfície plana ao pescoço através da difusão superficial;
- Difusão da superfície plana para o pescoço;
- Difusão de volume de vacância do pescoço sobtensão e tração para o pescoço, através dos limites dos grãos que estão sob tensão compressiva (fluxo viscoso de Nabarro-Herring) e fluxo de vacância através dos limites dos grãos para região do pescoço por difusão de limite de grão (fluência de Coble).

O estudo dos mecanismos de sinterização é complexo, modelos matemáticos empíricos estão sendo desenvolvidos. Porém os trabalhos de Nabarro e Herring definem que a difusão é o mecanismo predominante na sinterização. As tensões superficiais mudam a contração dos espaços livres próximos à superfície e criam gradientes de vacâncias, favorecendo a difusão.

Desta forma foi desenvolvida uma metodologia para processamento do resíduo, seguindo as etapas que serão descritas no decorrer deste trabalho.

2.7.4 Considerações Referentes ao Processo de Metalurgia do Pó

A produção dos pós traz riscos aos ambientes de trabalho e a circunvizinhança. Uma primeira questão a ser observada é a necessidade de sistemas eficientes para evitar fugas do processo e captação destes pós que eventualmente se dispersem durante a produção e transporte, impedindo que haja a contaminação dos ambientes e perdas de eficiência, controlando o risco que as substâncias que representam ao sistema respiratório dos trabalhadores e a vida existente nos

ambientes externos, tomando como base os limites de tolerância especificados pelas legislações trabalhista brasileiras, contidas na Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 na norma regulamentadora 15, e de meio ambiente CONAMA nº 491/2018. Os equipamentos que se destinam à produção dos pós devem ter excepcional vedação e trabalhar com pressão negativa.

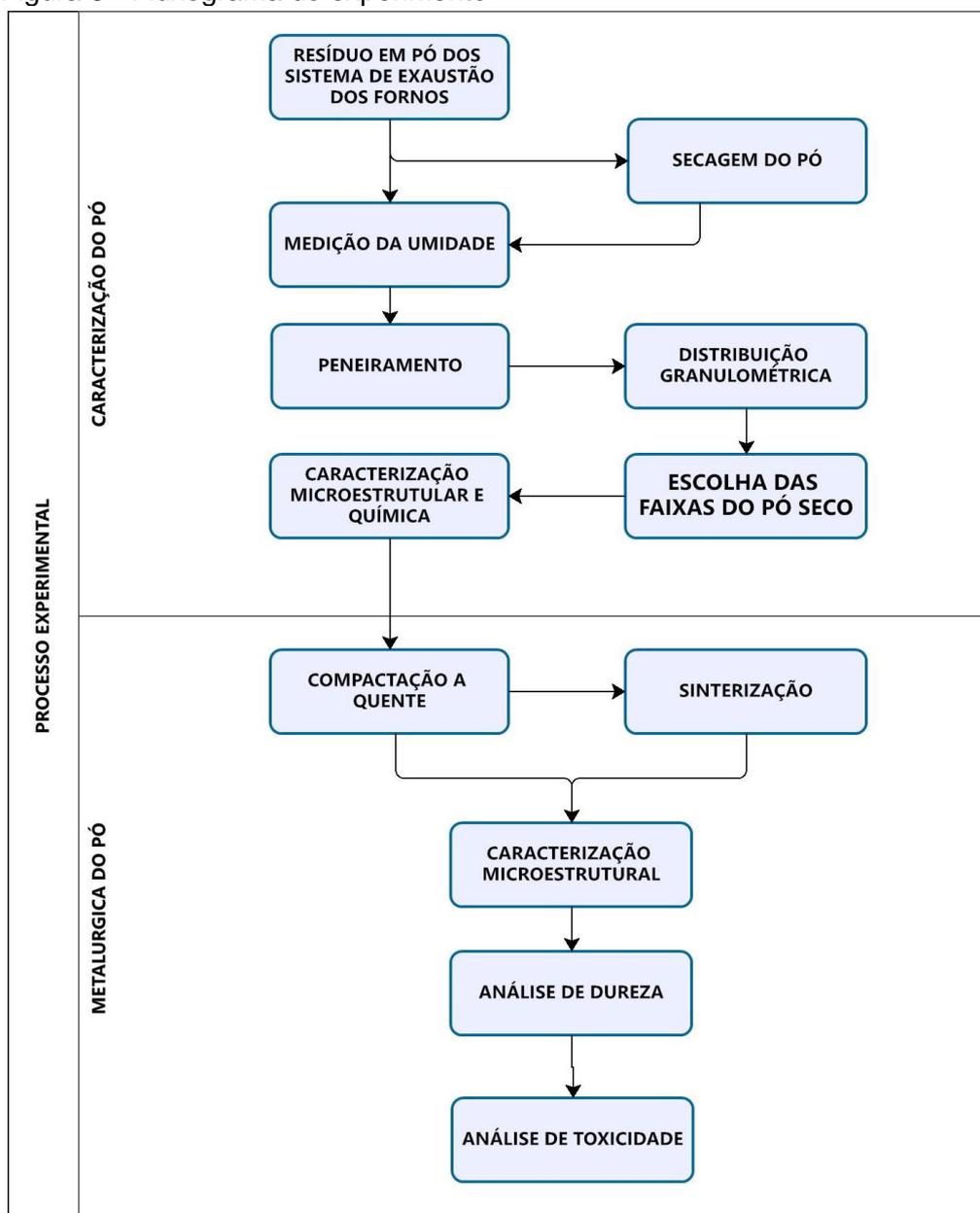
Outro fator que deve ser considerado é o risco de explosão durante a produção dos pós, Fire (2009) aponta que metais alcalinos e alcalinos terrosos como Sódio (Na), Zinco (Zn), Magnésio (Mg), Potássio (K), Bário (Ba), Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Zircônio (Zr) e Titânio (Ti) normalmente não são pirofóricos, porém quando reduzidos a pós finos, assumem esta característica, devido a reação que pode ocorrer com a umidade ar, durante o manuseio do material. Assim, no projeto destas instalações, torna necessário o emprego de sistemas de controle específicos para prevenir explosões como: atmosferas controladas nos equipamentos de moagem, sistemas automáticos de detecção, combate a incêndios e explosões, entre outros.

Kiminami *et al.* (2013) informam em seu trabalho que uma das vantagens do processo da metalurgia do pó se ao fato da peça produzida estar praticamente pronta, com aproveitamento acima de 95% de utilização da matéria prima (pó) ao longo do processo. Isto significa que as perdas ao longo do processo são mínimas, quando comparado a outros processos.

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida seguindo os passos previstos no fluxograma exibido na figura 8. O trabalho está dividido em duas etapas principais, a primeira caracterizando o resíduo e a segunda desenvolvendo o processo de metalurgia do pó. Considerando que é necessário conhecer a matéria prima, pois segundo definido por Angelo e Subramanian (2008) as características do pó influenciam nas propriedades do produto sinterizado final.

Figura 8 - Fluxograma do experimento



Fonte: O autor (2022)

3.1 Técnicas utilizadas na investigação das propriedades do pó

3.1.1 Umidade

Durante a coleta do pó gerado na fusão do ferro fundido, o material se encontra seco, porém foi observado que quando exposto ao ambiente absorve umidade. Uma das questões a ser esclarecida é o quanto a umidade interfere em suas propriedades.

Desta forma, foram realizados dois experimentos com 70g do pó, submetendo 50% do material à secagem estática em estufa e outra mantendo-a em contato com o ambiente durante 10 dias, posteriormente submetendo amostras de ambos os materiais ao analisador de umidade (Shimadzu, modelo MOC63).

3.1.2 Morfologia

Próximo passo do estudo da geometria das partículas, o pó foi submetido ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), permitindo a avaliação morfológica de partículas sem a necessidade de embutimento. O uso desta técnica permite ampliações de até 300.000 vezes, avaliando o pó.

A preparação das amostras se deu com a fixação do pó em fita condutiva de carbono adesiva, para então ser compactada sobre as porta amostras do equipamento. Em uma próxima etapa, as amostras foram recobertas com microcamada de ouro em metalizadora a vácuo, modelo Bal-Tec SCD 050, melhorando as propriedades condutivas e evitando a interferência de outros elétrons que se desprendem durante a incidência do feixe de raio x sobre o material.

Estes ensaios permitiram a comparação com padrões pré-estabelecidos de partículas que definem o comportamento delas quando submetidas à pressão para obtenção do corpo de prova verde.

3.1.3 Densidade

A densidade é uma importante característica no processo, pois será um dos parâmetros a ser avaliado após a sinterização, além de definir a maneira como o

material se comportará ao final do processo, como será armazenado e transportado. No estudo da densidade foi empregado o princípio de Arquimedes.

Existem dois conceitos de densidade que devem ser considerados, densidade real ou relativa e de densidade aparente. A densidade real considera apenas o volume dos grãos que compõem a amostra, desconsiderando o espaço vazio entre os grãos. Já a densidade aparente considera o volume total da amostra, incluindo os espaços vazios entre as partículas. Desta forma, a densidade real será sempre maior que a aparente.

3.1.4 Composição Química

A investigação dos elementos químicos e as proporções que estão presentes no material é etapa fundamental neste trabalho, não somente pelas suas características após manufaturado, como também avaliar a sua toxicidade e a forma de manipulação.

Com esta finalidade foram definidos os ensaios de fluorescência de raio x e microscopia eletrônica (MEV-EDS).

Preliminarmente o resíduo bruto e as diferentes granulometrias foram submetidos à técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

Foram também investigados os elementos químicos que constituem o material através da microscopia eletrônica com detector EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva).

3.1.5 Propriedades Térmicas

Segundo Mendham *et al.* (2002), métodos térmicos de análise, designam-se técnicas em que as variações das propriedades físicas ou químicas de uma substância se alteram em função da temperatura, envolvendo mudança do peso ou da energia. Com este objetivo, na caracterização do pó, foram aplicadas as técnicas de análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estes ensaios permitiram obter parâmetros da cinética de reações de processos físicos, ponto de fusão, decomposição térmica, calcinação

e a temperatura de voláteis.

Ionashiro (2004) afirma que a partir deste ensaio é possível acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transição de fases, reações de desidratação, dissociação, decomposição etc., alterações físicas que são capazes de causar variações de calor. Os mesmos fatores que influenciam os ensaios de TG, também devem ser observados no DSC, sendo adotado o mesmo procedimento para execução, conforme descrito anteriormente.

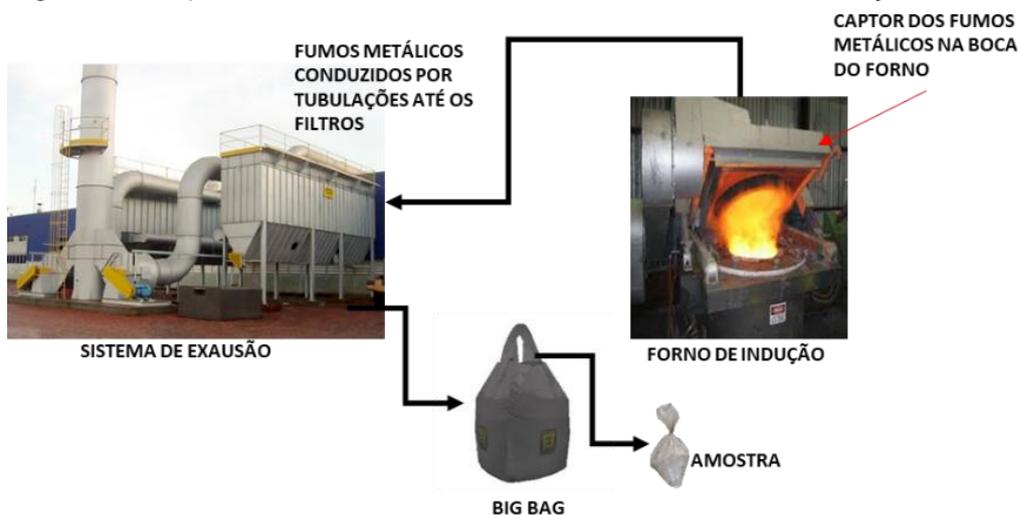
3.1.6 Toxicidade

Segundo Costa e Olivi (2020), os testes de toxicidade são ensaios laboratoriais realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais. Tem por objetivo avaliar o efeito das substâncias químicas tóxicas sobre elementos vivos representativos do ecossistema aquático. Nestes ensaios são utilizados organismos-teste que são expostos a diversos níveis de concentração do solubilizado.

3.2 Obtenção do resíduo

Foram coletados dois quilos do resíduo diretamente dos bags do sistema de exaustão, em pequenas porções de diferentes pontos de uma grande fundição de Joinville que produz peças para indústria automotiva. Esquemáticamente o processo está representado na figura 9. Diariamente são gerados 2 Bags de duas toneladas.

Figura 9 - Esquema de um sistema de exaustão de fornos de indução



Fonte: O autor (2022)

3.3 Distribuição granulométrica

O tamanho das partículas foi definido por ensaio de peneiramento, passando o pó em uma sequência de peneiras. Inicialmente procedeu-se a coleta do resíduo bruto, diretamente dos bags de resíduo de fundição (pó bruto) que armazenam o material, retirando-se amostras de 50g de diferentes pontos, submetendo-as ao conjunto das seguintes malhas: 300 μ m, 150 μ m, 106 μ m, 75 μ m, 45 μ m e 38 μ m, usando agitador eletromagnético para análises granulométricas para peneiras redondas (Tamis) durante duas horas.

Outra amostra de pó bruto após a secagem também foi submetida ao ensaio adotando os mesmos parâmetros.

Com os materiais granulometricamente classificados, foram separadas amostras para as demais análises.

3.4 Compactação e sinterização

Na preparação de Amostras compactadas a quente e sinterizadas foi procedido o lixamento progressivo da superfície dos corpos de prova com lixas 350, 450, 500, 600 e 1200, por fim o polimento em feltro limpo. Obtendo-se superfície lisa e plana, para então realizar os ensaios de microscopia eletrônica, DRX e dureza.

3.4.1 Metalurgia do pó

Para avaliar a consolidação do material bruto, foi aplicado o processo de prensagem a frio e aquecimento, representado na figura 10. Dez gramas do material foram submetidos a secagem estática em estufa a 100°C por 8h. Aproximadamente três gramas do pó foram inseridos em invólucro de alumínio a ser introduzido no interior da matriz procedendo a prensagem, obtendo-se um CP verde com 2,75g, por fim ser aquecido em forno mufla.

Figura 10 - Conjunto Matriz e Punção, Prensa utilizada e CP obtido



Fonte: O autor (2022)

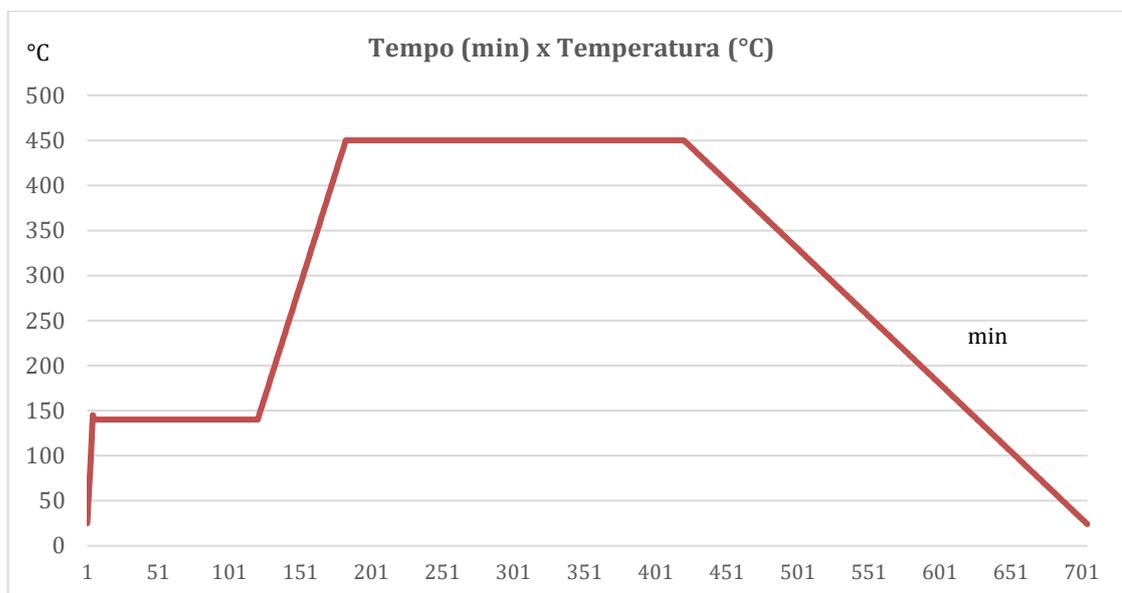
As etapas que se seguiram foram: depositar o material em invólucro de alumínio, posicioná-lo na parte inferior da punção, encaixar na matriz, posicionar na parte superior da punção, submeter a compactação em presa hidráulica a pressão de 25 toneladas.

Considerando a densidade aparente, foi depositado o volume de 2650,72 mm³, após a compactação foi de 1276,76 mm³, sendo possível uma compactação de 48,17%. O corpo de prova, doravante denominado “CP” obtido na condição “verde” apresentou compactação uniforme. Uma das dificuldades do processo foi manter o material no interior do invólucro de alumínio antes de inserir no interior da matriz.

A seguir, o CP verde foi aquecido até a temperatura de 450°C em mufla, conforme a curva de aquecimento descrito na figura 11, descrita a seguir, seguindo a sequência de aquecimento até 110°C com taxa de aquecimento de 30°C/min, mantendo o material aquecido por 100 min. neste valor. A seguir o material foi

aquecido até 450°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e mantido por 250 min. neste patamar sendo, em seguida, resfriado no interior da matriz até a temperatura ambiente.

Figura 11 - Rampa de aquecimento do compactado verde



Fonte: O autor (2022)

Os valores definidos para temperatura tomaram com base o parâmetro encontrado nos ensaios de TGA e DSC. Com base nas análises térmicas o material foi aquecido até uma temperatura de 150 °C, mantido durante 116 min. com objetivo de liberar impurezas que se desprendem na forma de gases, para então elevar a temperatura até 450°C e mantê-lo durante 242 min.

O CP obtido apresentou desprendimento de material conforme ilustra a figura 12, evidenciando a heterogeneidade das partículas, que provocaram fragilidade causada pela deficiência de interação entre as partículas do pó, especialmente naquelas próximas ao invólucro.

Figura 12 - Corpo de prova verde aquecido em forno a 450°C



Fonte: O autor (2022)

Conforme discutido no item 2.9 existem etapas que podem ser adicionadas ou combinadas no processo de sinterização. Neste trabalho foi acrescentado a prensagem a quente, com intuito de melhorar as propriedades do compactado verde, utilizando outro modelo de matriz conforme ilustrado na figura 13, composta de resistência para o aquecimento do material prensado na matriz e resfriador a água que permitiu o aquecimento até 450°C sem danificar as vedações do cilindro hidráulico da prensa.

Figura 13 - Conjunto Matriz Punção Utilizado no 2º Experimento

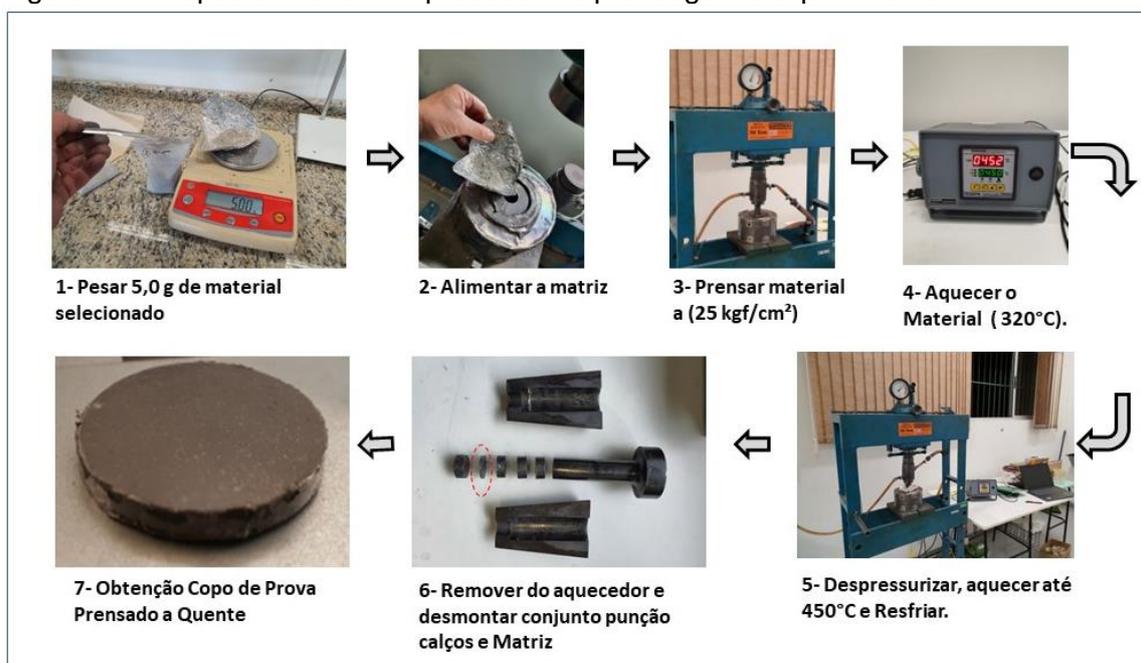


Fonte: O autor (2022)

Neste aquecimento houve importante mudança que permitiu a prensagem e o aquecido simultâneo do pó, mantendo-o sob pressão durante a aplicação do calor a partir da rampa de aquecimento definida previamente.

Outra alteração no processo foi a remoção do invólucro de Al para introduzir o pó no interior da matriz, alimentando-o diretamente pela cavidade superior, permitindo a introdução de maior quantidade de material no CP (aproximadamente 5g), seguindo as etapas ilustradas na figura 14.

Figura 14 - Etapas utilizadas no processo de prensagem e aquecimento



Fonte: O autor (2022)

Foram desenvolvidas sete etapas no procedimento de obtenção do CP, sendo elas:

Etapa 1 - Pesar aproximadamente 5g de material em coletor de alumínio;

Etapa 2 - Inserir espaçador inferior no fundo e montar a matriz, montá-la no conjunto (matriz mais resistência), alimentá-la com o pó utilizando alimentador para conter o pó e direcioná-lo no interior da matriz com o mínimo de perdas pelas frestas do encaixe da matriz e montar espaçadores superiores.

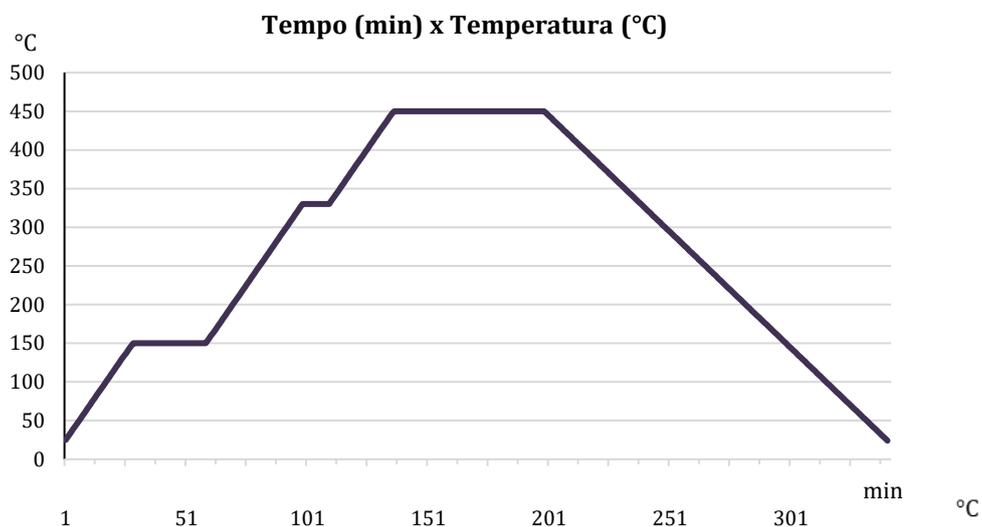
Etapa 3 - Montar a punção e compactar o material aplicando progressivamente a carga até a pressão de 25kgf/cm² durante 15 minutos. Este tempo é necessário para estabilizar a pressão indicada no manômetro na obtenção do corpo verde;

Etapa 4 - Ligar o programador de temperatura ajustado para rampa de aquecimento descrita na figura 15, até a temperatura de 450°C;

O sistema de resfriamento instalado impede que a matriz ultrapasse os 420°C;

Etapa 5 - Despressurização da prensa, retração do embolo e desligar o sistema de refrigeração, aquecendo o material durante 30 minutos até a temperatura de 450°C, para então ser resfriado até a temperatura ambiente de 25°C;

Figura 15 - Rampa de aquecimento utilizada na prensagem a quente

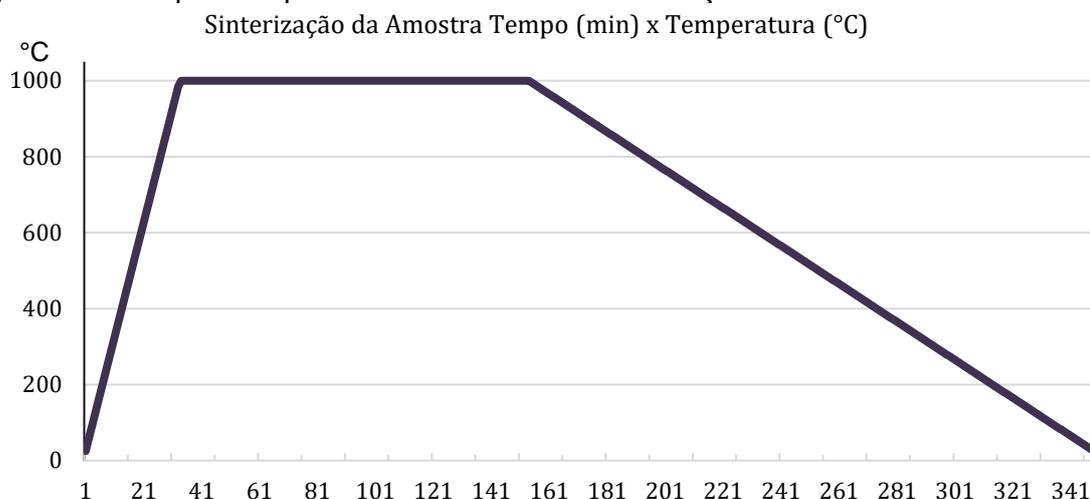


Fonte: O autor (2022)

Etapa 6 - Desmontagem da matriz do aquecedor e extração da peça;

Avaliando as propriedades dos CP obtidos neste processo, levando em considerações os resultados dos ensaios de TGA e DSC e os parâmetro de 70% do ponto de fusão citado pela bibliografia de Angelo e Subramanian (2008), foi inserida a etapa de aquecimento em mufla, até a temperatura de 1000°C (limite da mufla disponível) a uma taxa de aquecimento de 30°C/min, conforme a figura 16, mudando as características dos CP.

Figura 16 - Rampa de aquecimento utilizada na sinterização



Fonte: O autor (2022)

A seguir, na figura 17, ilustra as etapas do processo de metalurgia do pó incluindo o aquecimento em mufla.

Figura 17 - Inclusão da etapa de aquecimento a 1000°C



Fonte: O autor (2022)

As propriedades dos corpos foram investigadas, identificando a morfologia das partículas através da análise de MEV. As propriedades físicas com ensaio de dureza e densidade. A identificação da composição química com ensaio de FRX.

3.5 Caracterização microestrutural e morfologia química

3.5.1 Estudo através de MEV-FEG e MEV-EDS

Para o estudo da morfologia das partículas, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). O uso desta técnica permitiu ampliações de 8.000 vezes das partículas que compõem o material. A imagem eletrônica formada pela incidência do feixe de elétrons sob condições de vácuo, disparados continuamente em sua superfície permitiu a observação das morfologias. O ensaio foi realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo, modelo JSM 6701F, marca JEOL, iniciaram em dezembro de 2020 no laboratório de Engenharia de Materiais UDESC, utilizando a tensão de 15kV, resolução de 312 por 584.

Na investigação da composição química foi acoplado no ensaio de MEV o detector EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). Segundo Duarte *et al.* (2003), este detector permite a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa, a partir da emissão de raio-x característico dos elementos contidos na amostra. O limite de detecção é da ordem de 1%, podendo variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise.

3.5.2 Fluorescência de Raio X

Esta técnica foi utilizada para investigação da composição química do material. Inicialmente foram avaliados o resíduo bruto e as granulometrias definidas no ensaio de peneiramento, nas aberturas de 300 μ m, 150 μ m, 106 μ m, 75 μ m, 45 μ m e 38 μ m. O ensaio de FRX foi realizado em equipamento portátil Bruker, modelo S1 Titan 800, excitação 6 a 50 kv, com detector de grafeno, elementos de alcance Mg (Z=12) a U (Z=92).

3.5.3 Difração de Raio X

Outra técnica utilizada na investigação de seus compostos e estrutura cristalina

do material foi o ensaio de difração de raio x (DRX). Os ensaios foram realizados no laboratório da UDESC. Para analisar os materiais com granulometria nas faixas de 45 µm e 106 µm, utilizando-se parâmetros de intervalo de 2° a 100°. Utilizando o software X'pert HighScore Plus, foi possível a obtenção de dados da intensidade do feixe de raio x com o respectivo ângulo de reflexão, viabilizando a plotagem de gráficos, a partir dos quais, foram comparados aos padrões ICDD (Centro Internacional de Dados de Difração).

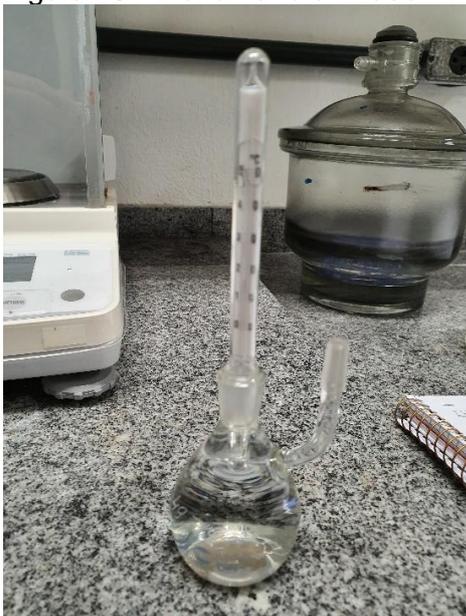
3.6 Determinação da densidade

Na apuração da densidade real ou relativa, utiliza-se de um líquido com densidade conhecida, normalmente água, o valor é de 1.000g/cm³ a 4°C. Quando é afirmado que uma substância possui densidade igual a 3,18, significa que ela é 3,18 vezes mais densa que a água. A densidade da água a 20°C real é de 0,99823g/cm³, já a densidade aparente é de 0,99715g/cm³.

Para determinação da densidade real foi utilizado o método prático de picnometria na definição da densidade real do pó bruto. Para este ensaio foi utilizado balança de precisão Shimadzu modelo ATX com repetibilidade menor ou igual a 0,1mg, uma proveta e o picnômetro de 50 ml. Sendo utilizado o método descrito por Sampaio *et al.* (2007) para definição da densidade real do sólido (d_s), através da definição das variáveis de massa do picnômetro (A_1), Massa do Picnômetro mais Amostra (A_2), Massa do Picnômetro acrescida da Amostra mais a água (A_3) e Massa do Picnômetro mais água (A_4), substituído na equação:

$$d_s = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad \text{Equação 1}$$

Figura 18 - Picnômetro utilizado



Fonte: O autor (2022)

A razão entre a massa de material e o volume da proveta definirá a densidade aparente:

$$d = \frac{m}{v} \text{ Equação 2}$$

3.7 Caracterização térmica dos materiais

3.7.1 Termogravimetria – TGA/ DTG

Para realização dos ensaios foi aplicado o equipamento marca TA Instruments, Modelo TGA-Q. Adotou-se o parâmetro de temperatura máximo de 1000°C, respeitando a capacidade do equipamento, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte com nitrogênio.

3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC

O equipamento aplicado no ensaio foi do fabricante TA Instruments, Modelo DSC- Q 20. Em um primeiro momento os materiais foram submetidos a ciclos de aquecimento de 450°C, com taxa de 10 °C/min, seguido de resfriamento até a

temperatura ambiente com a mesma taxa. Os resultados foram utilizados em conjunto com obtidos por termogravimetria para determinar as transformações de fase dos materiais.

3.8 Microdureza

Considerando a natureza do material foi adotado método de microdureza Vickers, utilizando o microdurômetro SHIMADZU modelo 2T E, no qual as cargas aplicadas foram de 50g durante 10s.

Medições de dureza feitas para os corpos de prova apenas prensados a quente e prensado a quente e sinterizados a 1000°C. Os corpos de prova verde não apresentaram arestas legíveis para as cargas disponíveis no equipamento, não sendo possível a leitura dos pontos.

3.9 Toxicidade

A toxicidade aguda foi avaliada a partir do padrão de ensaio definido na norma NBR 12713 (ABNT, 2016), sendo avaliado a mobilidade de microcrustáceos *Daphnia magna* ao serem expostas a solução-teste do resíduo previamente preparada. Segundo Teodorovic *et al.* (2009) estes microcrustáceos são mais sensíveis a metais como cádmio, zinco e manganês do que outros meios de investigação de toxicidade.

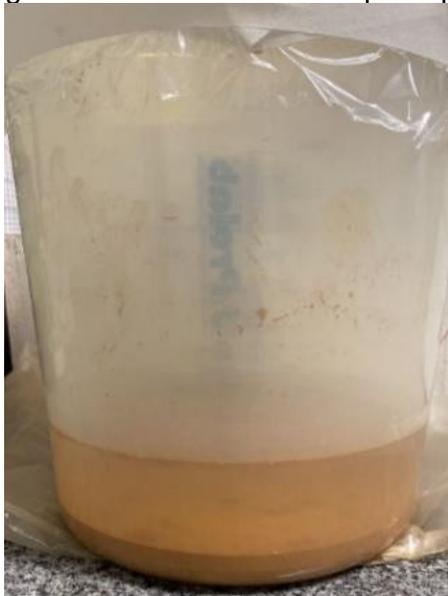
O ensaio de toxicidade foi realizado obedecendo os parâmetros da NBR 12713 (ABNT, 2016) para o resíduo selecionado na faixa granulométrica entre 45 µm e 105µm previamente aquecidos a 1000°C por 120 min, utilizando o microcrustáceo *Daphnia Magna* com 26h de vida como bioindicador aquático, permitindo avaliação da toxicidade aguda do pó selecionado.

A solução teste foi preparada a partir de 250 g do material diluído em 1500 ml da água destilada obedecendo os critérios da NBR 10006 (ABNT, 2004).

Após, foram misturados e agitados com bastão de vidro em baixa velocidade por 5 minutos, para então ser tampado com filme de PVC para não haver risco de contaminação da solução, deixando em repouso por sete dias, conforme fig. 19,

obtendo-se a solução teste.

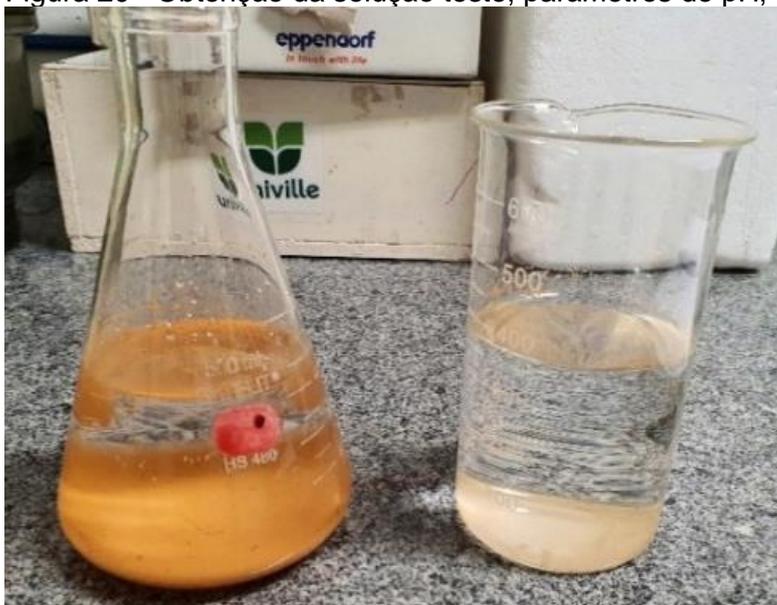
Figura 19 - Preparo da solução teste com resíduo de exaustão de fundição nas granulometrias de 45 e 105 μ m aquecidos a 1000°C.



Fonte: O autor (2022)

Transferiu-se então do béquer para os tubos de ensaio com auxílio de pipetador, evitando a agitação do precipitado conforme ilustra a figura 20.

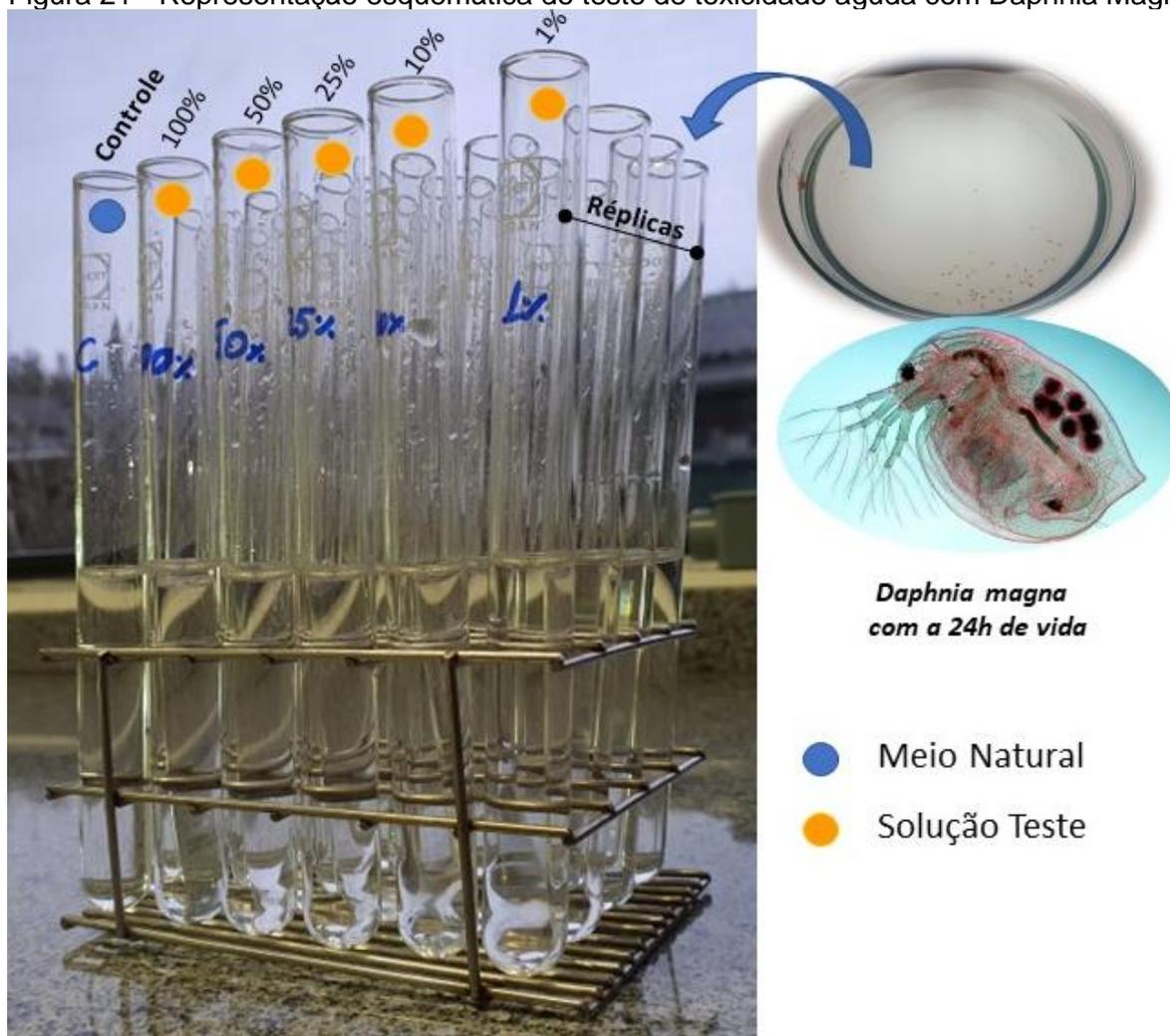
Figura 20 - Obtenção da solução teste, parâmetros de pH, DO e EC



Fonte: O autor (2022)

Os exemplares de *Dalphnia magna* (organismos-teste) foram cultivados no laboratório de Ecotoxicologia e Meio Ambiente da Univille. O meio de cultivo foi composto por água de meio natural (nascente do Rio Cachoeira) com pH 7,90, DO 7,70 ppm e EC 32,83 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com renovação do meio duas vezes por semana.

Para realizar o ensaio de ecotoxicidade, os indivíduos jovens foram expostos a concentrações preestabelecidas da solução teste por 48h. Foi realizado no laboratório de ecotoxologia na UNIVILLE, em quadruplicatas, utilizando tubos de ensaio de 15 mL nas concentrações de 100%, 50%, 25%, 10% e 1%, permitindo a avaliação do limite máximo permitido da diluição do solubilizado sem que prejudique a vida aquática, comparando com o controle contendo a água do meio natural. Em cada tubo de ensaio foram adicionados cinco filhotes da *D. magna* com idade de 6 a 24h de vida, totalizando 20 indivíduos por amostra. O método está ilustrado na figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática do teste de toxicidade aguda com *Daphnia Magna*

Fonte: O autor (2022)

O material foi mantido nas condições de $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em câmara incubadora, com intensidade de 400 lux. A partir deste período foi observada a mobilidade e a letalidade por 15s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os ensaios utilizados para caracterização do pó e do corpo de prova.

Tabela 1 - Laboratórios utilizados para realizar os ensaios.

ENSAIO	EQUIPAMENTOS	LABORATÓRIO
Peneiramento	Agitador eletromagnético para peneira Tamis, de fabricação BERTEL. Estufa	CAMEGI - Univille
Obtenção do corpo de Prova	Prensa hidráulica 30t Bovenau. Programador de temperatura Flyever Modelo FE 50RPM. Conjunto matriz, resistência e resfriador.	CAMEGI - Univille
Medição de Umidade	Analisador de Umidade, modelo MOC63u, de fabricação da SHIMADZU	Laboratório de Química - Univille
Densidade	Picnometro/ Balança de Precisão/ Proveta	Laboratório de Toxicologia Ambiental - Univille
Termogravimetria- TGA/ DTG	Analisador de termogravimetria, Modelo TGA-Q 50, fabricante TA Instruments	Laboratório de Química - Univille
Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC	DSC, Modelo DSC- Q 20, fabricante TA Instruments	Laboratório de Química - Univille
Toxicidade	Medidor portátil multiparâmetro PH/ EC/OD, câmara incubadora, balança de precisão, cultivo de Daphnia Magna.	Laboratório de Toxicologia Ambiental - Univille
Fluorescência de Raio X	Equipamento portátil, modelo S1 Titan 800, de fabricação BRUKER	Laboratório Metalúrgico - Schulz
MEV FEG/ EDS	Microscópio Eletrônico, modelo JEM 2100, fabricante JEOL. Evaporadora Delton Vacuum DESK V	Laboratório de Engenharia de Materiais - UDESC
DRX	Difratômetro de Raios-X, modelo 6000, de fabricação da SHIMADZU	Laboratório de Engenharia de Materiais - UDESC
Microdureza	Microdurômetro, modelo 2T E, de fabricação da SHIMADZU	Laboratório de Engenharia de Materiais - UDESC

Fonte: O autor (2022)

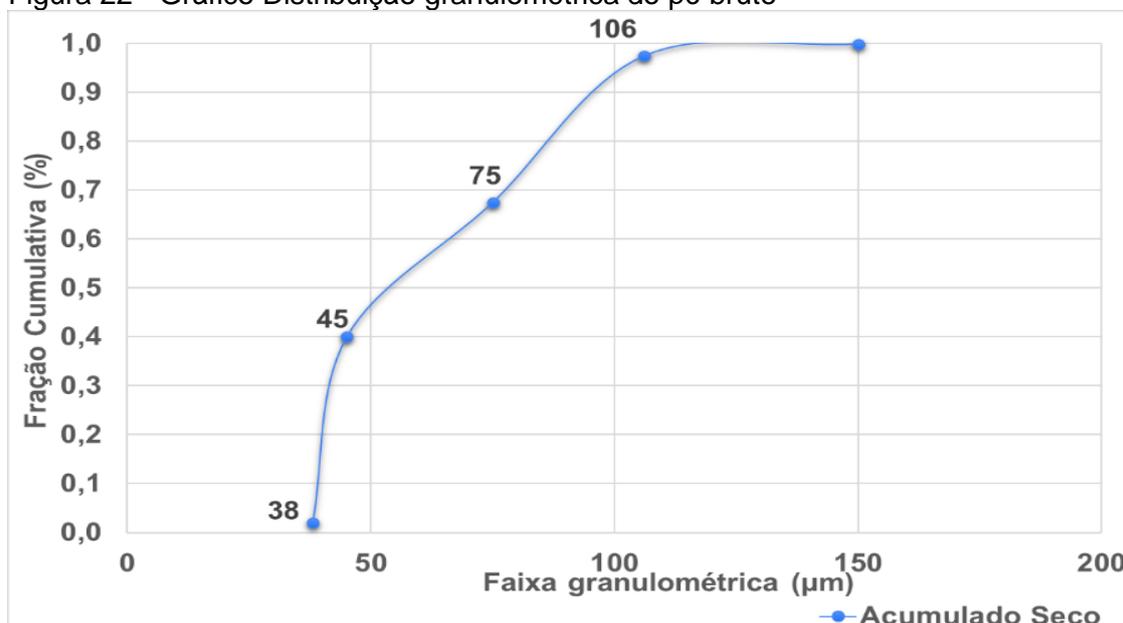
4.1. Propriedades do pó

4.1.1 Separação Granulométrica dos Pós

O ensaio de peneiramento foi realizado após a secagem estática em estufa do pó bruto, utilizando o conjunto de malhas com abertura de 300µm, 150µm, 106µm,

75 μ m, 45 μ m e 38 μ m, sendo obtida a distribuição granulométrica exposta na figura 22.

Figura 22 - Gráfico Distribuição granulométrica do pó bruto



Fonte: O autor (2022)

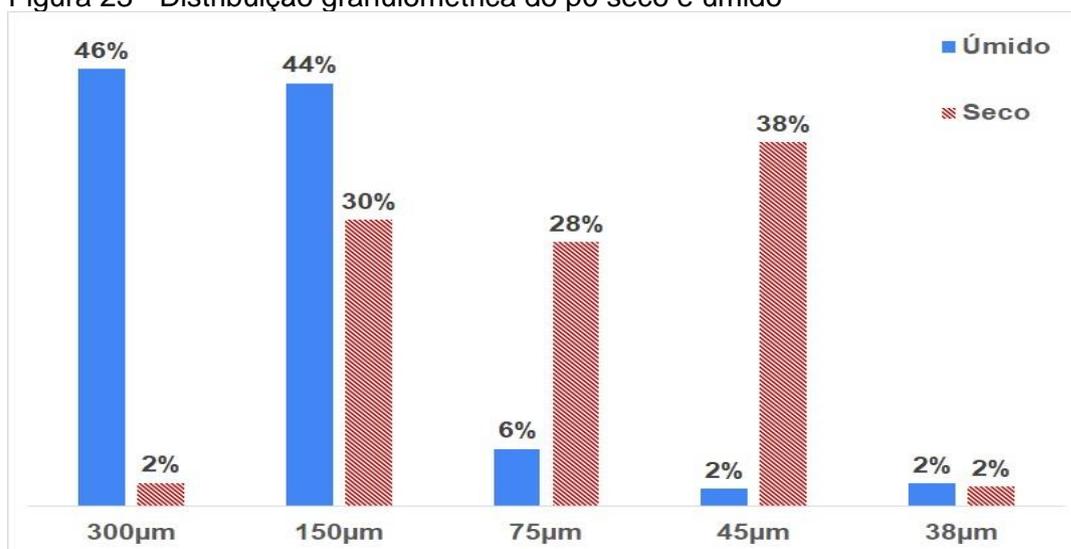
Observa-se partículas do pó com coloração cinza, sendo a maior fração mássica concentrada nas peneiras com abertura entre 45 μ m a 106 μ m, contendo 55% do material nestas granulometrias.

4.1.2 Análise de Umidade

Os resultados obtidos na avaliação de umidade revelaram os percentuais de 0,32% para o material seco em estufa e 5% para o material a outra fração que não foi submetida a secagem.

Novo teste de peneiramento com mesmo conjunto de malhas deixando o material exposto à condição ambiente por 10 dias. Na figura 23 são representados os resultados da distribuição granulométrica dos pós úmido e seco. Quando úmido, 90% estão retidos nas peneiras com abertura superior a 150 μ m.

Figura 23 - Distribuição granulométrica do pó seco e úmido



Fonte: O autor (2022)

Comprova-se que as partículas do pó se agregam com a umidade.

4.1.3 Ensaio de Densidade

Foi apurada a densidade do pó bruto seco no laboratório de microbiologia da Univille utilizando a equação 1, obtendo-se os resultados:

A1(m do Picnômetro) = 37,8214 g

A2(A1 +m Amostra) = 39,9265 g

A3(A2+m Água) = 89,2682 g

A4 (A1+m Água) = 87,7582 g

$$d_s = 3,5374 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{ou } 3537,4 \text{ kg/m}^3$$

Verificação do Método,
definição da densidade
da água:

Volume picnômetro 50
ml/ t=19°C

$$d_{H_2O} = 0,9987 \text{ g/cm}^3$$

Para definição da densidade aparente do pó bruto seco:

m p (m proveta) = 10,6295 g

mm (mp+ material) = 13,6346 g

M (mm-mp) = 3,0051

V= 3,4 ml

$$d = 0,8839 \text{ g/cm}^3 \text{ ou } 883,9 \text{ kg/m}^3$$

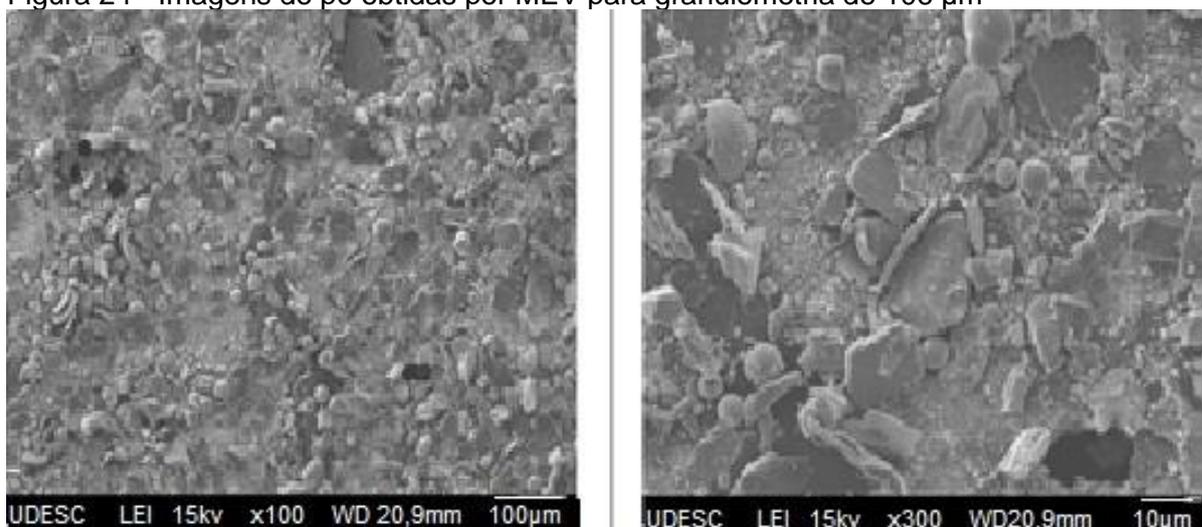
$$d_{H_2O} = \frac{A_4 - A_1}{50}$$

Os valores encontrados para as densidades real e aparente do resíduo indicam que há partículas do pó com menor empacotamento em seu estado natural, o que era esperado, considerando o formato irregular das partículas e pela maneira como são formadas na condensação dos fumos metálicos no sistema de captação dos banhos do ferro fundido. Valores de densidade aparente baixa é característica de pós com partículas irregulares Angelo e Subramanian (2008)

Para o óxido de Zinco puro, fabricante com MERCK do Brasil (2021), referências como Mário J. L Caetano (2022) e DEMEC-UFPR (2019) indicam valores de densidade teórica variando entre $5,5 \text{ g/cm}^3$ a $5,7 \text{ g/cm}^3$, valor superior ao encontrado de $3,5 \text{ g/cm}^3$, explica-se pelas impurezas existentes no pó, bem com as imprecisões do método de apuração desta grandeza.

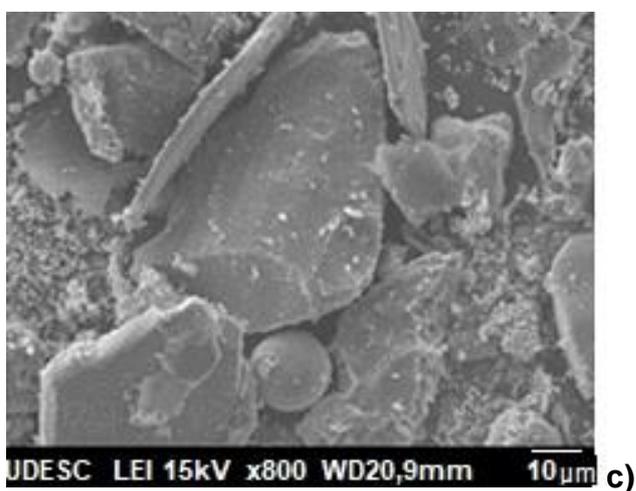
4.1.4 Morfologia das Partículas

A análise morfológica foi realizada no laboratório de Engenharia de Materiais da UDESC utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy), com tensão de 15kV, resolução de 312 por 584.

Figura 24 - Imagens do pó obtidas por MEV para granulometria de 106 μm 

a)

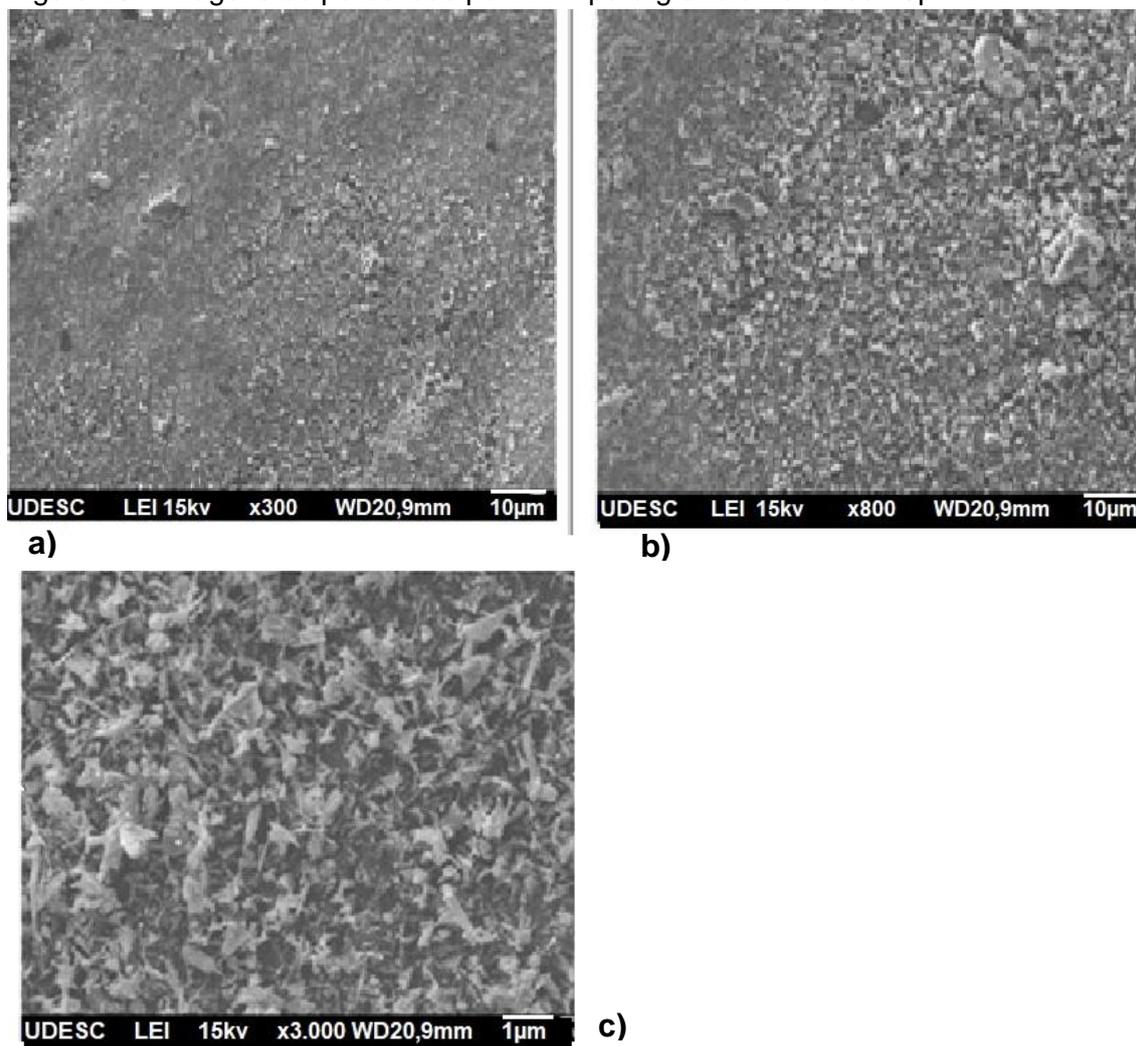
b)



c)

Fonte: O autor (2022)

Figura 25 - Imagens do pó obtidas por MEV para granulometria de 45 μ



Fonte: O autor (2022)

As imagens das figuras 24 revelam a morfologia das partículas do pó retido na peneira de 106 μ m nas ampliações de a) 100x, b) 300x e c) 800x. A figura 25 mostra a morfologia do pó capturado na peneira de 45 μ m nas ampliações de a) 300x, b) 800x e c) 3000x.

Identifica-se no resíduo de 106 μ m partículas predominantemente irregulares, com a presença de esféricas observadas na imagem ampliada. Já para as contidas nas peneiras de 45 μ m apresentam formato acicular e irregular.

Utilizando os critérios de classificação das formas de partículas dos pós segundo Angelo e Subramanian (2008), constata-se que há predominância de partículas nos formatos irregulares e aciculares, conforme demonstra a tabela 2

adaptada da obra descrita onde é possível observar variadas formas de partículas de acordo com a sua dimensionalidade e forma.

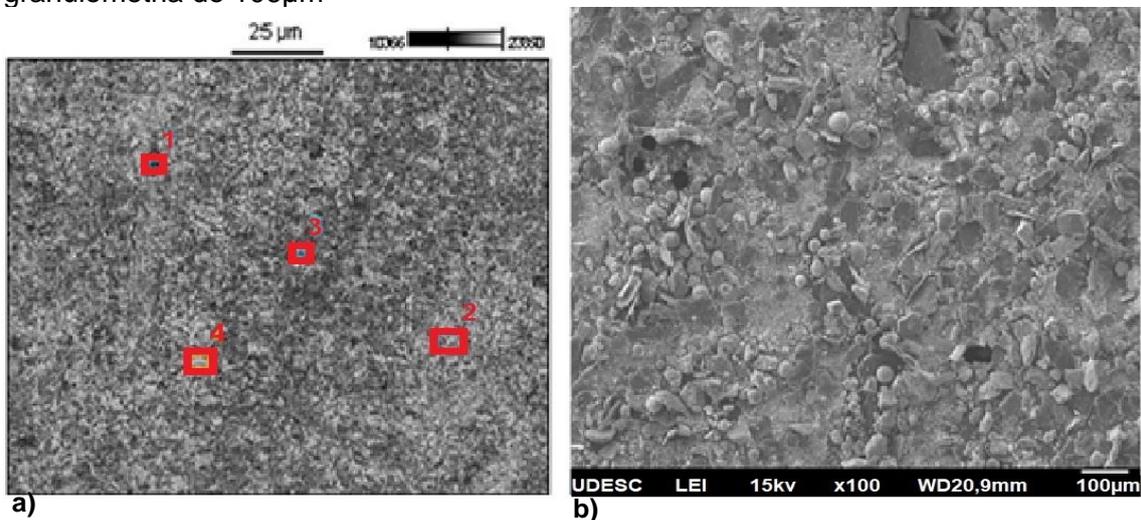
Tabela 2 - Classificação dos pós

<i>Dimensionalidade</i>	<i>Forma</i>	<i>Representação</i>	<i>Exemplo</i>	
Unidirecional	Acicular (como agulha)		Decomposição química	 106µm
	Irregular		Decomposição química, Cominuição	
Bidimensional	Dendrítica (semelhante a galho)		Cobre e Ferro eletrolítico	 45µm
	Escamoso (Grande e fino em forma de placa)		Alumínio obtido em moinho de bola	
Tridimensional	Esférica		Atomização com gás inerte, processo de precipitação carbonila	
	Arredondada		Atomização, decomposição química	
	Angular (Facetado ou com cantos vivos)		Cominuição, decomposição química	
	Irregular		Atomização em água, decomposição química	
	Porosa		Redução química	

Fonte: Adaptada pelo autor de P. C. Angelo (2008)

Ao ser avaliada a análise química semiquantitativa do material através de MEV, foram identificados os elementos para granulometria de 106 µm nas partículas, nas regiões sinalizadas na imagem da figura 26. A escolha dos quatro pontos se deu de forma aleatória observando as mudanças de coloração e relevo detectados na imagem.

Figura 26 - Imagem obtida da superfície das partículas do pó, com ensaio de MEV-FEG para granulometria de 106 μ m



Fonte: O autor (2022)

A tabela 4, exibe os elementos químicos e as proporções que foram identificados em cada ponto da figura 26 a).

Tabela 3 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-FEG para seleção de 106 μ m

106 μ m	O	Al	Si	Fe	Zn
<i>pt1</i>	0,14	0,62	0,13	0,04	99,07
<i>pt2</i>	1,24	0	1,09	0,92	96,76
<i>pt3</i>	1,27	0,06	1,11	0,67	96,9
<i>pt4</i>	1,02	0,73	0,9	2,1	95,24

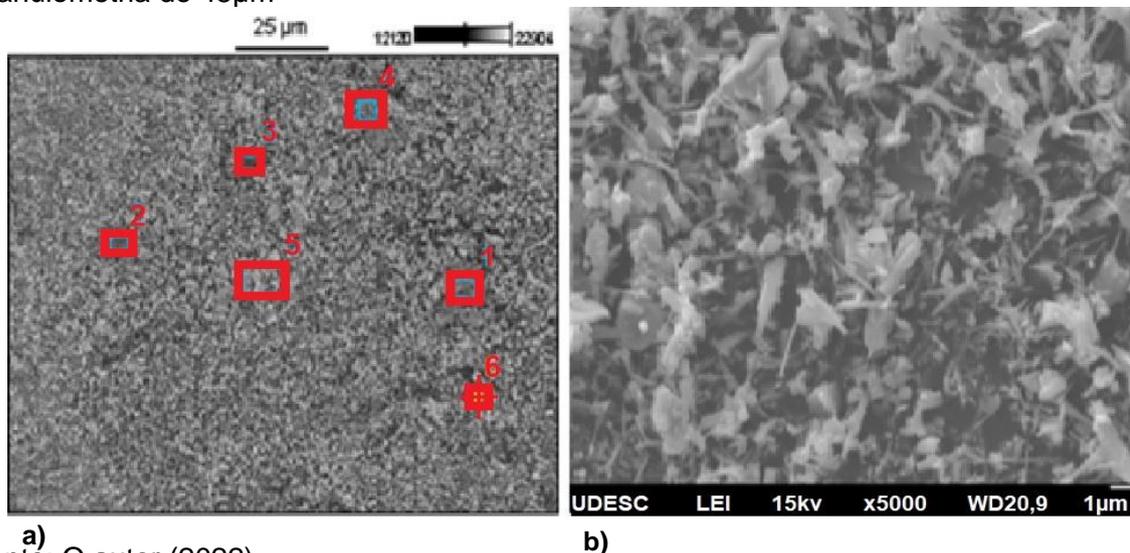
Fonte: O autor (2022)

Identifica-se na imagem da figura 26 b) partículas irregulares e esféricas, conforme observado anteriormente. Os quatro pontos selecionados apresentam a predominância de zinco com 97% da composição média com traços de alumínio, silício e ferro, todos em forma de óxido.

A figura 27 a) da morfologia para pós com granulometria de 45 μ m apresenta as regiões indicadas onde foram avaliados os elementos químicos. Nesta granulometria as partículas em forma predominantemente acicular evidenciadas na figura 27 b) apresentaram nos seis pontos analisados em sua composição média de

zinco com 93%, com o restante formado por ferro, alumínio e silício, da mesma forma, todos em forma de óxido.

Figura 27 - Imagem obtida da superfície das partículas do pó, com ensaio de MEV-FEG para granulometria de 45 μ m



a)
Fonte: O autor (2022)

b)

Os elementos químicos detectados nos pontos definidos na figura 27 a) encontram-se descritos na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-FEG para seleção de 45 μ m

45 μ m	O	Al	Si	Fe	Zn
pt1	1,68	0	1,47	4,83	92,02
pt2	1,33	0,86	1,17	1,25	95,38
pt3	0,54	0,23	0,48	0,85	97,9
pt4	1,56	0,49	1,37	3,4	93,18
pt5	1,72	0,58	1,51	2,54	93,65
pt6	2,86	0,77	2,51	4,95	88,91

Fonte: O autor (2022)

Comparando os resultados de análises das partículas dos pós classificados nas peneiras de 106 μ m e 45 μ m, é evidenciado que embora as morfologias sejam distintas, a composição química dos pós nestas faixas granulométricas possui a predominância do zinco, com a presença de Al, Fe e Si. A granulometria de 106 μ m possui quantidade ligeiramente superior de zinco e a granulometria de 45 μ m apresenta maior teor de Fe.

4.1.5 Ensaio de Fluorescência de Raio X (FRX)

O ensaio foi realizado no laboratório de materiais da UDESC para avaliar a composição química das partículas existentes no pó. A tabela 5 a seguir, foi elaborada a partir dos resultados encontrados ao analisar as diferentes granulometrias dos após a segregação granulométrica.

Tabela 5 - Elementos químicos identificados no ensaio de FRX

Elemento	(300μm)	(150μm)	(106μm)	(45μm)	(38μm)	(<38μm)
Zn	93,54	94,29	95,04	93,29	86,3876	34,45
Fe	4,28	3,58	3,32	4,4169	12,1467	47,37
Si	0,7	0,568	0,5332	1,098		14,1521
Al	0,42	0,3959	0,4805	0,4968		1,8178
Outros	0,6215	0,8703	0,5513	0,5725	1,0572	1,0287

Fonte: O autor (2022)

Os valores destacados indicam predominância de zinco, com participação de ferro, silício e alumínio, à exceção da faixa granulométrica inferior a 38 μ m, que possui altos valores de ferro e silício. Constata-se que as faixas granulométricas de 45 μ m a 300 μ m apresentam composições químicas e proporções semelhantes para estes elementos químicos.

Lembrando que uma das limitações deste ensaio é a não detecção de elementos com número atômico $Z \leq 12$, não sendo possível a identificação do oxigênio e do carbono, porém corroboram as análises feitas por MEV/EDS, indicando as mesmas impurezas no material.

4.1.6 Propriedades Térmicas do Pó

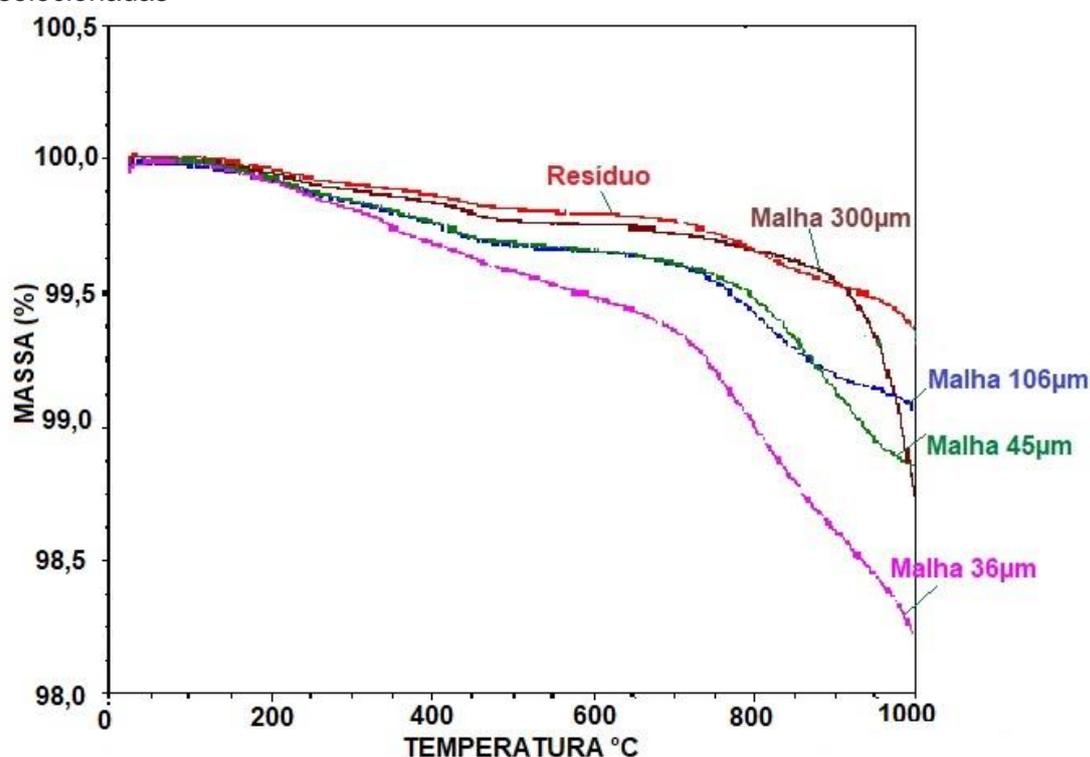
Os ensaios para obtenção das curvas de TGA e DSC foram realizados no laboratório de química da Univille. Estas informações permitiram a determinação dos parâmetros de temperatura definidos para etapa de compactação a quente no processo de sinterização.

Nos ensaios de TGA e DTG permitiram identificar a partir do aquecimento a

decomposição das partículas dos pós sem classificação granulométrica e retidos nas peneiras de 300 μm , 106 μm , 75 μm e 38 μm .

Na figura 28 foram sobrepostas as curvas de TGA para o resíduo bruto (sem classificação) e para as granulometrias retidas nas malhas 38 μm , 45 μm , 106 μm e 300 μm . Comparando os resultados é possível constatar que as diferentes configurações das curvas indicam comportamentos térmicos distintos, variando em função da granulometria, porém todas com pequena perda de massa. Porém, quando observada as curvas para faixa granulométrica entre 106 μm e 45 μm , identifica-se configurações próximas. O que era esperado, considerando suas composições químicas identificadas nos ensaios de MEV e FRX.

Figura 28 - Gráfico comparando as curvas de TGA das primeiras faixas granulométricas selecionadas



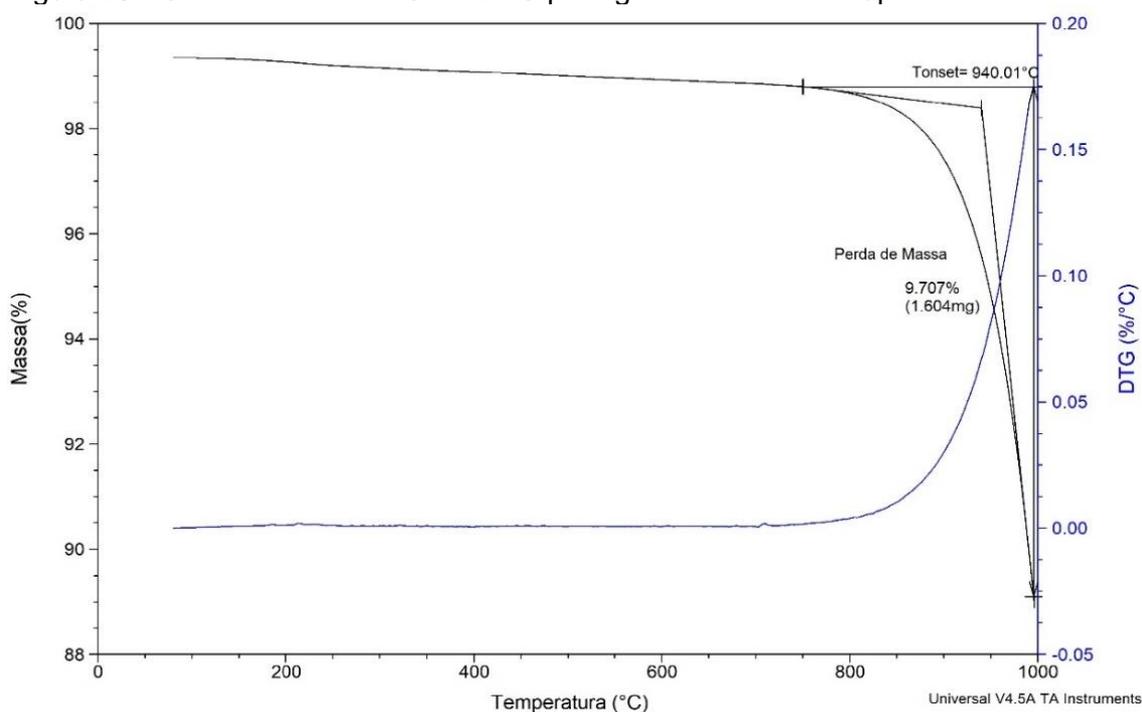
Fonte: O autor (2022)

Ionashiro (2004) salienta que existem dois fatores que podem influenciar nas curvas de TGA, que são: fatores instrumentais e características da amostra. Considerando que o equipamento utilizado para realização no ensaio fornece atmosfera inerte, os riscos de influência dos fatores instrumentais foram controlados.

Quanto ao tamanho das partículas e a resistividade, houve cuidados na preparação, secando-as, conforme descrito anteriormente, bem como acondicionando-as em embalagens plásticas descontaminadas. O autor, também observa que as temperaturas nas quais as reações de decomposição iniciam e terminam são diretamente proporcionais ao tamanho das partículas, ou seja, quanto menor a partícula, menor será a temperatura de reação. Outra consideração do mesmo artigo indica que uma limitação do ensaio se dá em relação à detecção dos gases solubilizados em sólidos que dificilmente serão medidos ou eliminados, sendo em geral desconhecidos quando aplicado apenas este método.

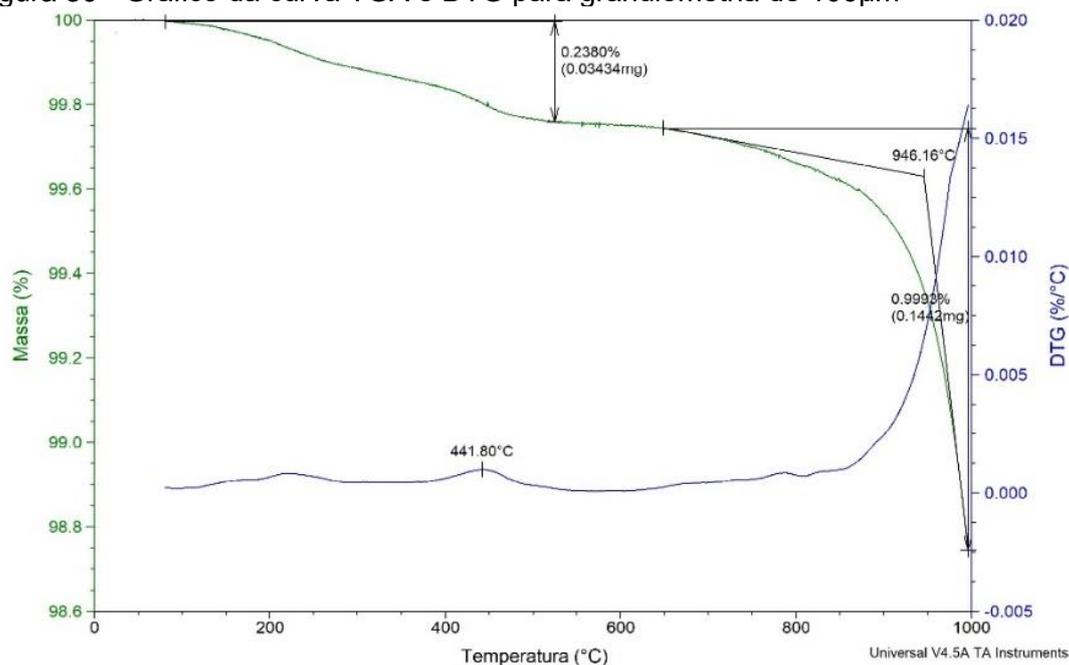
Avaliando a curva, material bruto, faixa granulométrica 38 μ m e 300 μ m, descrevem comportamento térmicos distintos quando comparando com as demais. Juntamente com as análises de MEV e FRX, foi possível concluir que as composições químicas variam, e os materiais retidos nas peneiras de 106 μ m e 45 μ m, apresentam diferenças nas composições químicas, porém morfologia mais adequada para o processo de sinterização, sendo este o critério—determinante na escolha das granulometrias que foram trabalhadas na sinterização. Considerando o exposto no gráfico 28 estas faixas granulométricas corresponderam a 55% do material seco.

Avaliando as curvas de TGA e DTG do material retido na peneira de 45 μ m do gráfico da figura 29, é possível constatar na temperatura de 800°C a 1000°C, que há maior variação na curva, com 1,604mg de perda de massa, indicando decomposição de material, onde o início da degradação ocorre a 940,01°C (Tonset). Isto permite concluir que a maioria das interações atômicas nesta granulometria ocorrem nesta faixa de temperatura.

Figura 29 - Gráfico da curva TGA e DTG para granulometria de 45 μ m

Fonte: O autor (2022)

Realizando a mesma análise para faixa granulométrica de 106 μ m da figura 30, observa-se uma curva com maior quantidade de eventos térmicos, verificando-se que ao longo do aquecimento existem variação de massa, considerando a maior quantidade de impurezas que o material possui. A primeira variação significativa ocorre a 441,80°C com 0,03434mg de perda de massa, porém, a modificação com maior relevância ocorre na mesma faixa de temperatura de 800°C a 1000°C com temperatura de início de degradação 946,16°C (Tonset), semelhante à identificada na faixa granulométrica de 45 μ m, entretanto com menor perda de massa, de 0,1442mg.

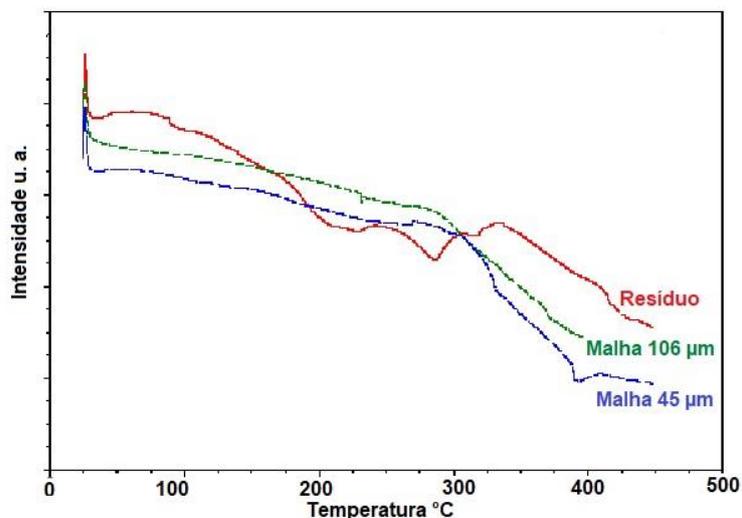
Figura 30 - Gráfico da curva TGA e DTG para granulometria de 106 μ m

Fonte: O autor (2022)

Para ambos os materiais a temperatura com maiores eventos térmicos com variação de massa se dão na faixa de 800°C a 1000°C. Para faixa granulométrica de 106 μ m existe evento exotérmico na região de 450°C, atribuída a decomposição térmica de componentes.

No ensaio de DSC ao comparar o fluxo de calor das curvas de primeiro aquecimento de DSC dos pós com granulometria de 106 μ m e 45 μ m é possível constatar que possuem comportamentos semelhantes, diferente do material sem classificação conforme demonstra o gráfico da figura 31.

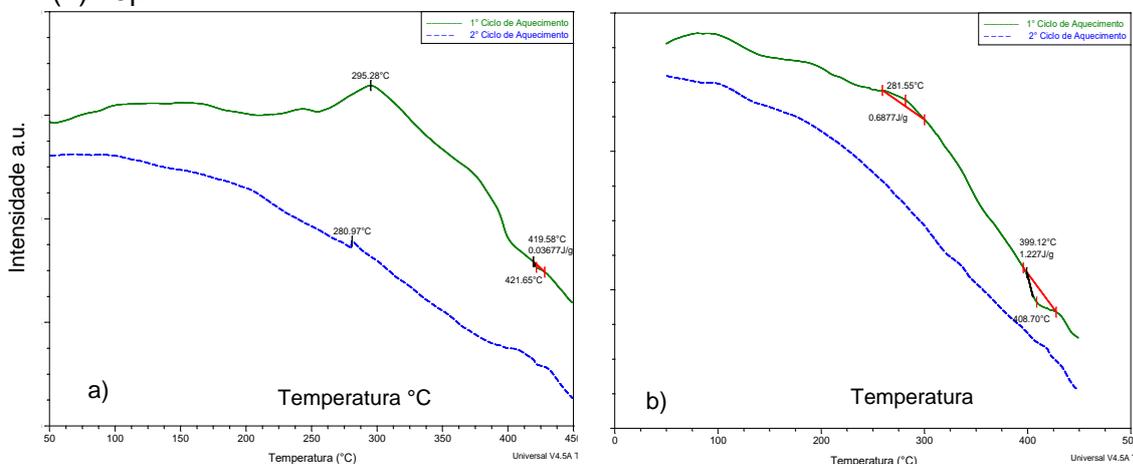
Figura 31 - Gráfico comparando as curvas de DSC para o material bruto e para as faixas granulométricas de 45 μ m e 106 μ m



Fonte: O autor (2022)

No material bruto sem classificação há maior número de eventos térmicos tendo em vista as diferentes faixas granulométricas presentes. Para as faixas de 45 μ m e 106 μ m, o comportamento térmico é semelhante, sendo que a faixa de 106 μ m apresenta picos endotérmicos, na faixa de 425 $^{\circ}$ C mais intensos que os observados na amostra de 45 μ m devido à variação granulométrica e à diferença de composição química para faixa de 106 μ m, considerando que a temperatura de fusão do zinco é de 419,53 $^{\circ}$ C, é possível concluir que este comportamento se deve à volatilização das impurezas.

Figura 32 - Gráfico das curvas de 1 $^{\circ}$ e 2 $^{\circ}$ aquecimento para o resíduo classificado (a) 106 μ m e (b) 45 μ m



Fonte: O autor (2022)

Na figura 32 a), é possível observar que na granulometria de 106 μ m os eventos endotérmicos possuem maior variação no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, porém no segundo ciclo as impurezas foram volatilizadas. Quando observado as curvas de primeiro e segundo aquecimento nesta granulometria é identificado reação exotérmica entre 280°C e 300°C. O que sugere a existência de elementos químicos distintos, comparando com a granulometria de 45 μ m.

O mesmo pode ser observado, porém, com menor intensidade para os pós com granulometria de 45 μ m, visível na figura 32 b). Existem dois eventos endotérmicos durante o primeiro ciclo de aquecimento, na faixa de 280°C, e por fim, na temperatura de 400°C para o pó de 45 μ m.

Desta forma, define-se que os pós de 45 μ m possuem maior estabilidade térmica comparado ao de 106 μ m.

Os ensaios térmicos de DSC e TG, forneceram informações importantes referente às propriedades do material que foram utilizadas na definição dos parâmetros de temperatura do processo de sinterização.

4.2. Aplicação do processo de metalurgia do pó

Nesta seção será descrito como foi aplicado o processo de metalurgia do pó para obtenção dos corpos de prova. Quais as etapas seguidas, os parâmetros utilizados e os resultados obtidos.

4.2.1. Processo de compactação e sinterização

A matéria prima utilizada foi a fração de pó retida nas peneiras de 45 μ m e 106 μ m. Aplicando o método descrito no item 3.6 foi possível obter previsibilidade e repetibilidade na confecção de corpos de prova evidenciados na figura 33.

Figura 33 - Imagem dos corpos de prova prensado a quente

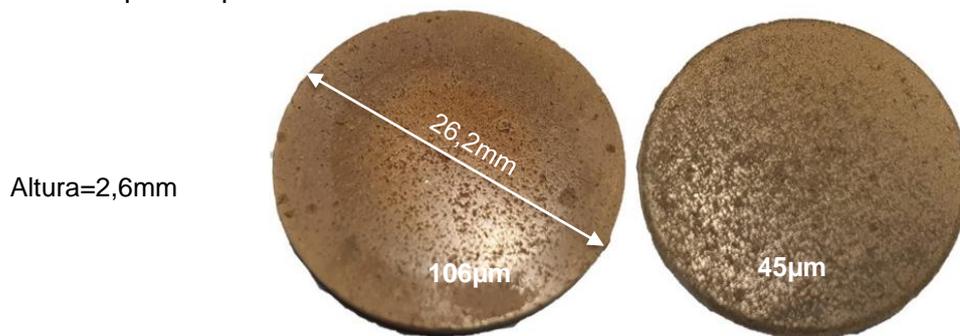


Fonte: O autor (2022)

A etapa inicial de aquecimento na matriz adotando a temperatura de 450°C se mostrou insuficiente para obtenção de interações atômicas necessárias para sinterização, situação previsível, considerando os resultados dos ensaios de TGA e DSC.

Foi então incluída a etapa de aquecimento em mufla elevando a temperatura do material a 1000°C. A figura 34 exhibe as características visuais dos CP prensados a quente e submetidos ao aquecimento de 1000°C, revelando aspecto poroso e claro com grande coesão entre as partículas, que será avaliada com maior detalhe nos ensaios de MEV. Outra importante constatação se refere ao fato de não ter sido observado trincas ou descontinuidades.

Figura 34 - Imagem dos corpos de prova sinterizados a 1000°C



Fonte: O autor (2022)

Para compreensão das características dos CP foram realizados ensaios investigando as propriedades físicas e químicas. Assim, nos próximos tópicos serão discutidos os resultados obtidos a partir da avaliação da densidade, da dureza, da morfologia das partículas, da composição química e da ecotoxicidade do material.

4.2.2. Densidade do Corpo de Prova

Para avaliação da densidade do CP foi definido o volume a partir das dimensões do CP com paquímetro e obtido seu peso em balança de precisão. Medindo cinco pontos aleatórios do diâmetro obteve-se o valor médio de 26,01mm, o mesmo para a altura, obtendo-se a média 2,76mm, fornecendo um valor de 3,2480 cm³ para o volume. A massa obtida em balança de precisão, com quatro casas decimais foi de 4,7631g. A partir da utilização da equação 2, foi obtido o valor para densidade de 3,2480 g/cm³ (3248 kg/m³). Conforme avaliado no item 4.1.3, a densidade real obtida para o pó sem classificação foi de 3,2374g/cm³. Observa-se que os valores se encontram próximos, lembrando que a densidade real considera apenas o material, desconsiderando os espaços vazios entre as partículas de pó. Portanto as etapas de compactação, prensagem quente e sinterização que foram aplicadas defiram a coesão do pó, conforme resultado esperado no processo de metalurgia do pó.

Durante o processo de aquecimento é esperado pequena perda de massa, conforme identificado no ensaio de TGA. A fim de avaliá-la durante as etapas do processo foi comparado os valores da matéria prima (pó), do material verde prensado a quente e posteriormente aquecido a 1000°C conforme demonstra na tabela 6 a seguir.

Tabela 6 - Perda de massa da matéria prima do material verde, prensado a quente e sinterizado a 1000°C

CP	Verde	Prensado a Quente	Sinterizado a 1000°C	Perda
45µm	5,0412	5,0267	4,7637	6%
106µm	5,2621	5,1399	4,9865	5%

Fonte: O autor (2022)

Na avaliação de três diferentes métodos de compactação Lee *et al.* (2018)

investigou a influência de cada procedimento na obtenção do corpo verde através da densidade. Utilizou o método MPC (Compactação Magnética Pulsada), com a convencional Uni e CIP (prensagem isostática frio) com as cargas de 165 MPa e 180 Mpa mantendo a carga por dez minutos. Obtendo os resultados que levaram a comprovar que a densidade e a temperatura são proporcionais, ou seja, por qualquer um dos métodos com o aumento da temperatura a densidade também aumenta.

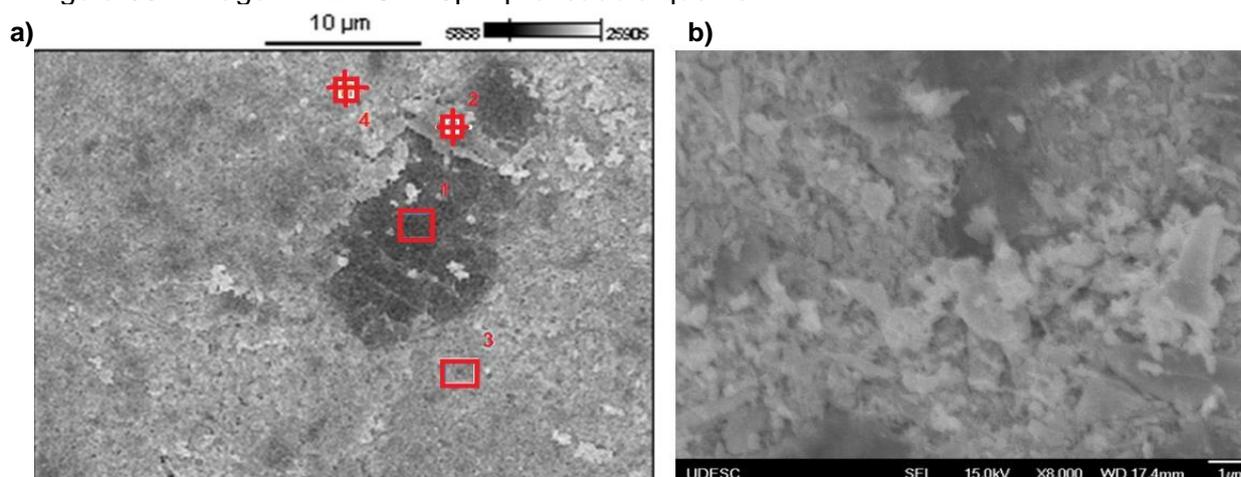
4.2.3. Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raio x (FRX) e Difração de Raio-X (DRX)

O ensaio foi realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) no laboratório de materiais da UDESC. Sendo utilizando a tensão de 15kV. Os corpos de prova foram preparados no metalizador e evaporador Bal-Tec SCD 050, com recobrimento de película de ouro em ambiente de vácuo para melhorar as propriedades condutivas.

Este experimento permitiu a obtenção de imagens que identificaram as fases existentes no material, bem como a geometria e o relevo das partículas na superfície formada após cada etapa do processo. Com a investigação foi possível também avaliar os elementos químicos presentes nas partículas do pó contidos nos corpos de prova obtidos nas etapas do processo de prensagem a quente e sinterização nas granulometrias de 45 μ m e 106 μ m.

Para os CP prensados a quente na temperatura de 450°C não é observada difusão das partículas do pó. A agregação se dá em sua maior parte pela ação da compactação. As imagens da figura 35 e 36 a seguir revelam a estrutura encontrada bem como os elementos químicos nos pontos selecionados.

Figura 35 - Imagem MEV CP 45µm prensado a quente.



Fonte: O autor (2022)

Na figura 35 a) de MEV-BSE, buscou-se as formações com colorações e superfícies distintas para identificar a composição química das fases descrito na tabela 7. Preponderantemente o zinco é o elemento químico com maior concentração, sendo detectado ferro e alumínio, todos em forma de óxido, não foi encontrado silício nas regiões avaliadas. Na figura 35 b) constata-se as interações existentes entre as partículas na ampliação de 8000x.

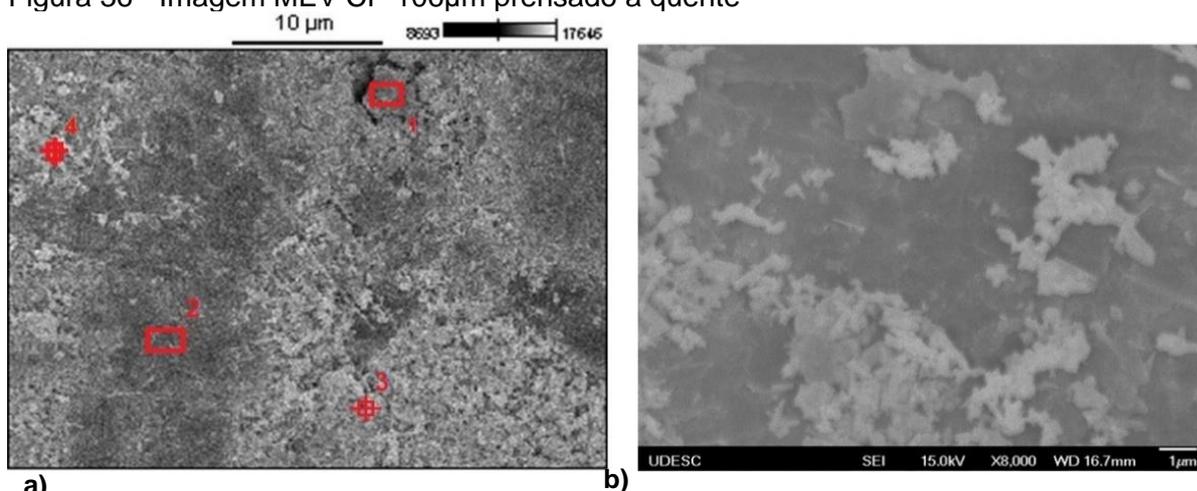
Tabela 7 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE para o CP 45µm prensado a quente

45 µm	O	Al	Fe	Zn	Si
<i>pt1</i>	7,35	0,21	1,63	90,81	0
<i>pt2</i>	10,45	6,25	3,54	79,76	0
<i>pt3</i>	10,17	0	1,1	88,73	0
<i>pt4</i>	12,3	2,88	2,21	82,61	0

Fonte: O autor (2022)

Repetindo o ensaio para granulometria de 106µm foi obtida a imagem da figura 36.

Figura 36 - Imagem MEV CP 106µm prensado a quente



a)
Fonte: O autor (2022)

Da mesma forma na figura 36 a) é revelado composição química semelhante do CP de 45µm, porém na fração de material avaliada no pt2 da tabela 8 foi observado a presença de silício e zinco em proporção mais significativa. Na figura 36 b) observa-se as interações entre as partículas que compõem o CP. A tabela 8 exibe os componentes químicos identificados nos pontos avaliados.

Tabela 8 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE CP 106µm prensado a quente

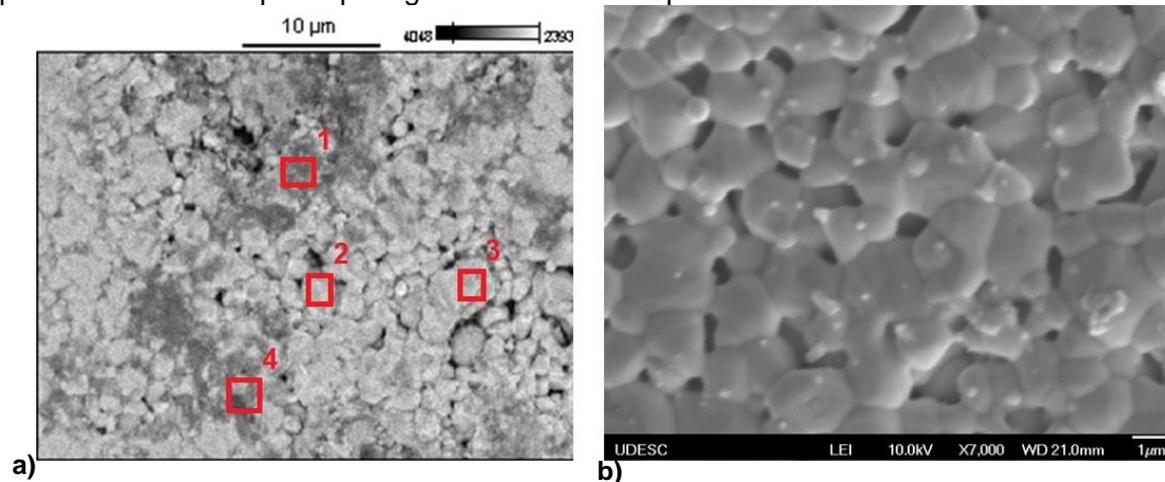
106µm	O	Al	Si	Fe	Zn
pt1	7,75	0		1,1	91,14
pt2	10,33	5,94	13,1	5,04	65,6
pt3	9,36	0		1,78	88,86
pt4	12,47	0,26		1,54	85,72

Fonte: O autor (2022)

Ao ser aquecido a 1000°C são estabelecidas interações atômicas mais intensas entre as superfícies de contato das partículas do pó compactado a quente, evidenciando o fenômeno de difusão, conforme evidenciado nas figuras 37 e 38. Verificou-se que o CP composto pela granulometria de 45µm apresenta maior regularidade nestas condições.

A figura 37 a seguir exibe a superfície do CP composto pela classificação de 45 µm sinterizado.

Figura 37 - Imagem da superfície do material revelando os elementos químicos encontrados para o material composto pela granulometria de 45 μ m sinterizado



Fonte: O autor (2022)

Foram escolhidos locais assinalados na figura 37 a) para identificar os elementos químicos que serão expostos na tabela 9. A imagem 37 b) revela a morfologia porosa, sendo observada a consolidação entre as partículas. Na ampliação de 8000x é possível identificar as interações atômicas entre as partículas com a formação da zona de pescoço, característica de difusão.

Os elementos químicos detectados em todos os pontos selecionados foram, O, Al e Zn, sendo o Zn e o O presentes em todas as partículas avaliadas. O Si foi detectado em um ponto.

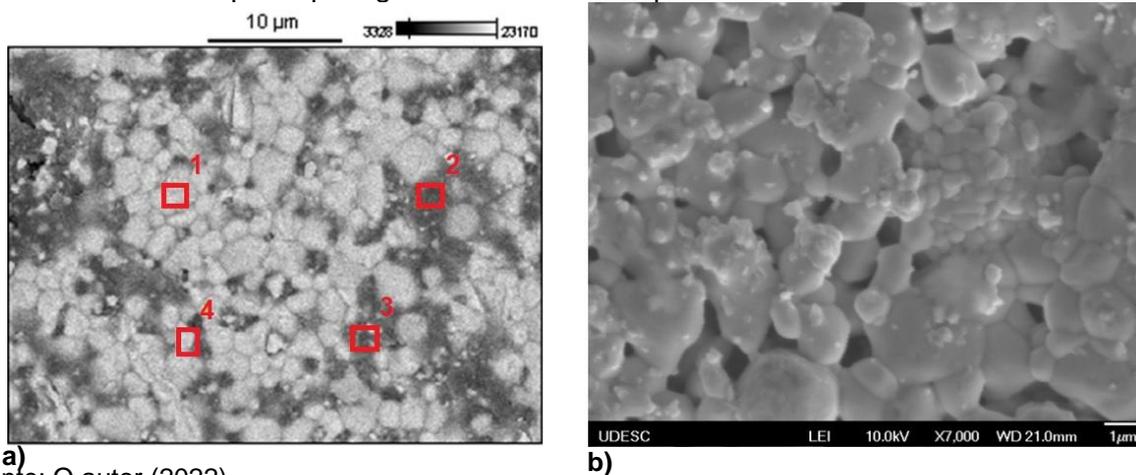
Tabela 9 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV-BSE CP 45 μ m sinterizado a 1000 $^{\circ}$ C

45 μ m	O	Al	Si	Fe	Zn
pt1	10,04	10,12		6,44	73,4
pt2	8,3	1,94		3,01	86,75
pt3	10,63	1,24	2,15	0,48	85,51
pt4	9,17	1,23		1,32	88,29

Fonte: O autor (2022)

O mesmo ensaio foi repetido para o CP elaborado a partir do pó retido na peneira de 106 μ m obtendo-se as imagens da figura 38.

Figura 38 - Imagem da superfície do material revelando os elementos químicos encontrados para o material composto pela granulometria de 106 μ m sinterizado



a) Fonte: O autor (2022)

b)

Na figura 38 a) estão indicadas as regiões para identificação dos elementos químicos, exibidos na tabela 10.

Tabela 10 - Elementos químicos detectados no ensaio de MEV- BSE CP 106 μ m sinterizado a 1000°C

106 μ m	O	Al	Si	Fe	Zn
pt1	7,81	0,77	0,62	1,33	89,48
pt2	10,28	3,19	4,13	3,64	78,77
pt3	15,87		14,67	1,93	67,52
pt4	11,56			0,23	88,21

Fonte: O autor (2022)

Avaliando a composição química ficou evidente que o material é composto predominantemente por Zn, Fe Si e Al em forma de óxido, porém para esta granulometria foi detectado maior presença de Si.

Os elementos químicos identificados para ambas as granulometrias do pó são semelhantes, alterando suas proporções a partir da sinterização.

Na figura 38 b) do CP de 106 μ m, observa-se além da formação de microporosidades, incrustações com maior dureza conforme será discutido na sequência nos resultados obtidos no ensaio de microdureza. A formação porosa e a formação de zonas de pescoço entre as partículas são características do material sinterizado, portanto é possível afirmar que as condições do processo aplicado foram adequadas para obter esta característica para ambos os corpos de prova.

Nas tabelas 11 e 12 são evidenciadas as composições médias de cada elemento encontrado nos ensaios de MEV com seu respectivo desvio padrão para o pó nas granulometrias de 45 μm e 106 μm .

Tabela 11 - Composição química média e desvio padrão do pó nas granulometrias de 45 μm e 106 μm

Pó	O	Al	Si	Fe	Zn
Média 106	0,92	0,35	0,81	0,93	96,99
σ 106 μm	0,53	0,38	0,46	0,86	1,58
Média 45 μm	1,62	0,49	1,42	2,97	93,51
σ 45 μm	0,75	0,33	0,66	1,74	3,04

Fonte: O autor (2022)

Observa-se que há variações entre a composição dos elementos químicos detectados nos pós nas granulometrias selecionadas, com desvio padrão uniforme, sendo mais relevante para o Zn na granulometria de 45 μm .

Realizando a mesma análise para o material sinterizado foram obtidos os seguintes valores descritos no gráfico da tabela 13.

Tabela 12 - Composição química média e desvio padrão do sinterizado nas granulometrias de 45 μm e 106 μm

Sinterizado	O	Al	Si	Fe	Zn
Média 106 μm	11,38	1,98	6,47	1,78	81,00
σ 106 μm	3,37	1,71	7,31	1,42	10,17
Média 45 μm	9,54	3,63	2,15	2,81	83,49
σ 45 μm	1,02	4,34	-	2,64	6,82

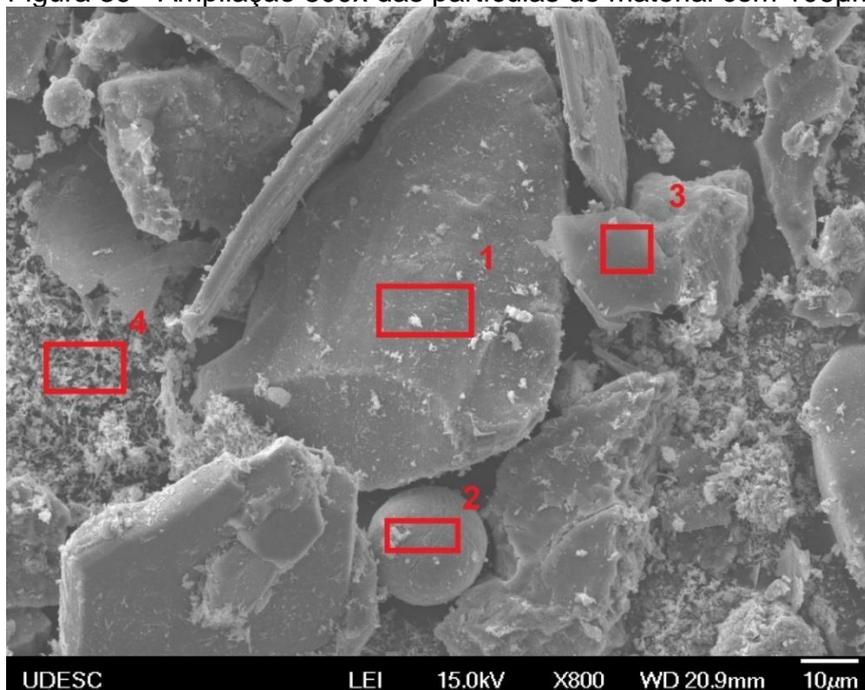
Fonte: O autor (2022)

Após aplicação do processo de sinterização, identificou-se redução da participação do percentual de zinco e aumento do oxigênio. O ferro e o alumínio também apresentaram aumento de sua participação. No CP obtido com o pó de 45 μm e sinterizado houve redução nas concentrações de Si e O em relação ao obtido com pó de 106 μm , onde observa-se um aumento do Si detectado no corpo de prova sinterizado, porém aumentou o desvio padrão dos pontos detectados tanto para o Si como para o Zn. Todos os elementos na forma de óxidos.

Para entender o aumento da concentração de silício no material elaborado a

partir do pó com granulometria de 106 μ m após a sinterização foi recorrido ao ensaio de MEV-BSE com maior ampliação, identificando os elementos químicos das partículas nas morfologias. Na figura 39 foram selecionados quatro pontos, diretamente nas partículas.

Figura 39 - Ampliação 800x das partículas do material com 106 μ m



Fonte: O autor (2022)

Na tabela 13 é possível constatar que os teores de silício são mais elevados nas partículas maiores, o zinco está presente em maior concentração nas partículas menores. A partir do aquecimento há formação de novos compostos, explicando assim este aumento.

Tabela 13 - Composição química das partículas do pó com classificação granulométrica 106 μ m

Pó 106	O	Al	Si	Fe	Zn
pt1	31,37	1,42	27,53	4,67	35
pt2	29,16	3,05	25,6	2,71	39,48
pt3	32,21	0,77	28,27	13,12	25,63
pt4	15,9	4,61	13,95	14,91	50,63

Fonte: O autor (2022)

A tabela 14 traz os valores médios e o desvio padrão dos elementos químicos

detectados pelo ensaio de FRX extraídos e compilados na caracterização do pó as granulometrias de 106 μ m e 45 μ m, possibilitando a comparação das variações das composições.

Tabela 14 - Elementos químicos detectados no pó nas granulométricas de 106 μ m e 45 μ m

Pó	Zn	Fe	Si	Al	Outros
106μm	95,04	3,32	0,53	0,48	0,55
45μm	93,29	4,42	1,1	0,5	0,57

Fonte: O autor (2022)

Na tabela 15, estão compilados os resultados obtidos no ensaio de fluorescência para os corpos de prova sinterizados a 1000°C, sendo expostos os elementos químicos detectados.

Tabela 15 - Elementos químicos detectados no material sinterizado nas granulométrica de 106 μ m e 45 μ m

Sinterizado	Zn	Fe	Si	Al	Outros
45μm	90,02	6,28	0,18	3,43	0,09
106μm	92,54	4,51	0,09	2,83	0,03

Fonte: O autor (2022)

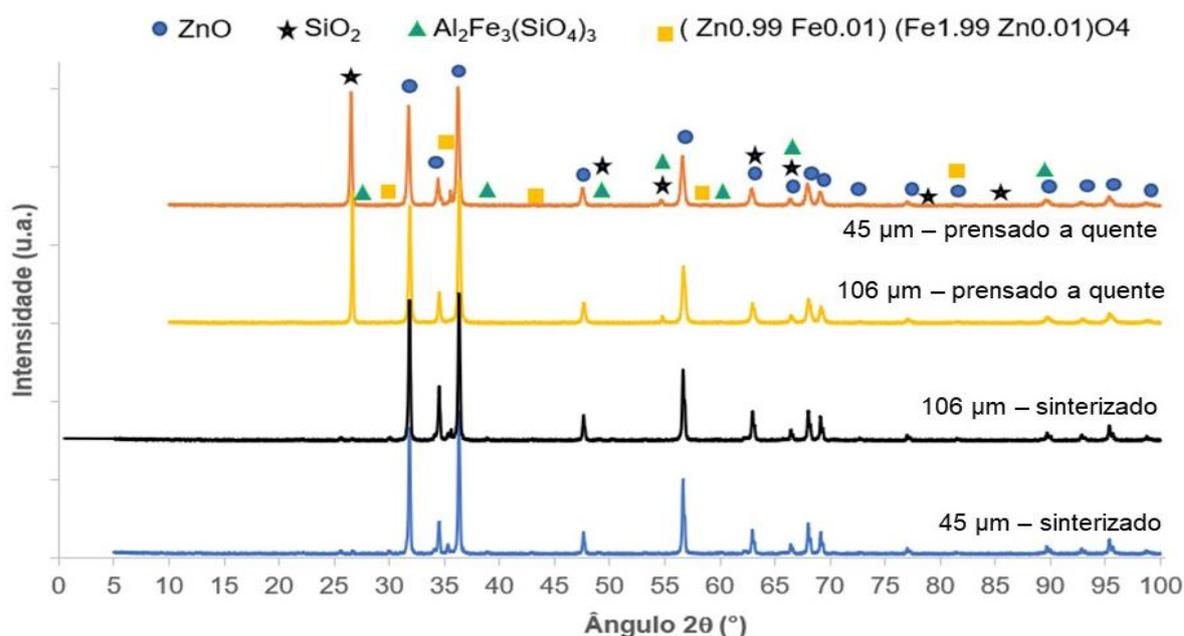
Quando comparado aos valores de FRX da tabela 14 com os obtidos na tabela 15, é possível reafirmar a alteração na composição química do material após o processo de sinterização. Situações esperadas tendo em vista a etapa de aquecimento, pois ao ser fornecida energia ao material, são promovidas interações atômicas entre os elementos químicos que os compões, provocando mudanças de fase, previstas no processo de sinterização. O zinco é o elemento preponderante no material, confirmando os resultados obtidos anteriormente.

Segundo Omran *et al.* (2019) em seu estudo para recuperar metais volatizados como óxidos de fornos a arco, utiliza uma das formas de separação de metais através da redução seletiva de um ou mais óxidos metálicos. Com o aumento da temperatura, eleva-se também as interações entre os componentes do resíduo. O óxido de zinco é menos estável que o óxido de ferro, considerando o ponto de ebulição do Zn (905°C) enquanto do Fe (2860°C). Desta forma parte dele é liberado para formação de novos compostos, justificando a redução após o aquecimento.

A seguir serão discutidos os resultados de DRX obtidos nos ensaios realizados no laboratório da UDESC, onde foram avaliados os corpos de prova prensado a quente e sinterizados a 1000°C, produzidos a partir do resíduo classificado nas granulometrias 45µm e 106µm. O ângulo utilizado no ensaio variou entre 5° a 100°, utilizando o software X'pert HighScore Plus foi possível a obtenção da intensidade do feixe de raio x com o respectivo ângulo de reflexão, permitindo a elaboração do gráfico que será exibido na sequência do trabalho. Estes valores foram comparados com padrões ICDD (“International Center for Diffraction Data -ICDD,” 2021).

A Figura 40 traz os picos cristalinos identificados para granulometria de 45µm e 106µm prensado a quente e sinterizado. Foi identificado na composição dióxido de silício (SiO₂, ICDD 01-083-2465), óxido de zinco (ZnO, ICDD 00-005-0664), alumínio ferro trissilicato (Al₂Fe₃(SiO₄)₃, ICDD 01-074-2019) e ferrita de zinco (Fe₂ZnO₄, 01-086-0507). Fases coerentes com a composição química dos resultados obtidos com os ensaios de FRX e MEV-BSE.

Figura 40 - Difratoograma de raio x para corpo de prova prensado a quente e sinterizado nas granulométricas de 45µm e 106µm.



Fonte: O autor (2022)

Para o corpo de prova prensado a quente e sinterizado a 1000°C com granulometrias de 45µm e 106µm apresenta ângulos difratados semelhantes,

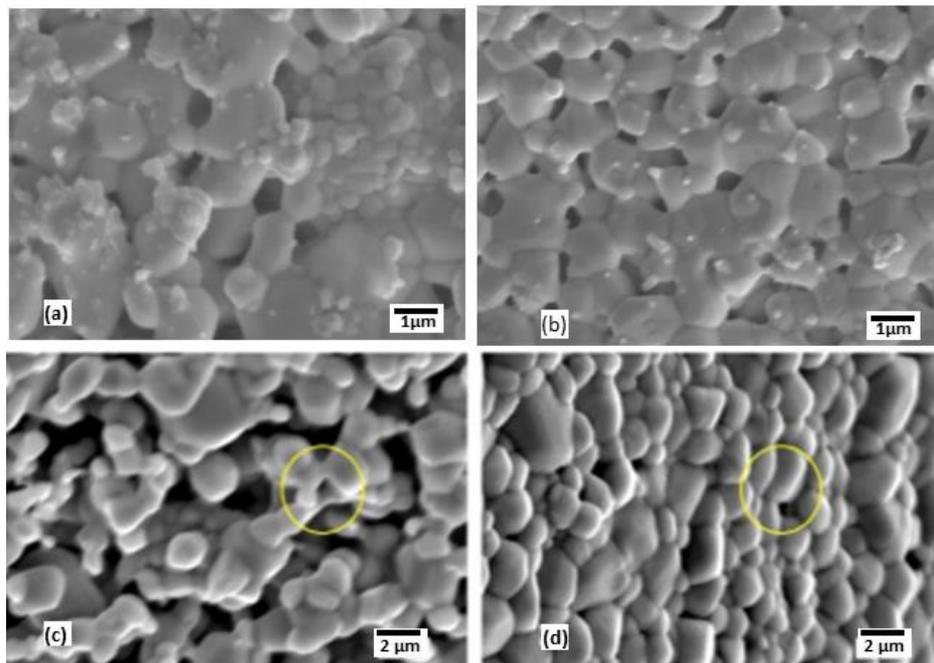
compostos por óxido de zinco (ZnO, ICDD 00-005-0664), alumínio ferro trissilicato ($\text{Al}_2\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_3$, ICDD 01-074-2019) e ferrita de zinco (Fe_2ZnO_4 , ICDD-01-086-0507), exceto pela presença do dióxido de silício. Ao avaliarmos os ensaios de TGA verifica-se que a maior perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 800° a 1000°C, entendendo-se que a sílica forma novo composto devido ao aquecimento que o material foi submetido.

Consultando a ficha ICDD para o ZnO (00-005-0664) que revela estrutura cristaliza hexagonal compacta, na qual encontram-se as informações dos parâmetros de rede $a=3,2490 \text{ \AA}$ e $c= 5,2050 \text{ \AA}$, grupo espacial P63mc com estrutura cristalina de wurtzita hexagonal, que surge quando o ZnO cristaliza a temperatura e pressão ambiente, coincidindo com os valores contidos no trabalho de Montero *et al.* (2018). Desta forma é evidenciado que há predominância do ZnO na forma de wurtzita hexagonal, material com importante propriedade elétrica.

Buscando referências de possíveis aplicações do material com esta característica na literatura, Faria *et al.* (2022), em seu trabalho, manufaturaram filtro para tratamento de águas contaminadas com resíduos industriais originados pela adição de corantes produzido na indústria têxtil, no processo de pigmentação de tecidos. A utilização de tratamentos convencionais não é suficiente para neutralizar estes efluentes, sendo necessário aplicação de Técnicas de Processos Avançadas de Oxidação (AOPs). Os autores utilizaram o método de réplica para obtenção do material poroso do filtro, composto de pó de ZnO com 99% de pureza e granulometria de $78\mu\text{m}$, a partir de pasta elaborada com pó de ZnO, aglutinante Synth e água morna, variando as proporções dos dois primeiros componentes entre 60% a 70% de ZnO. Foi utilizado o ZnO em sua estrutura cristalina wurtzita hexagonal devido suas propriedades eletrônicas.

As imagens de MEV da figura 41 extraída da pesquisa, foram comparadas com as imagens obtidas na avaliação por MEV do CP obtidas a partir do material sinterizado com pó com classificação granulométrica de $45\mu\text{m}$ e $106\mu\text{m}$, revelando estruturas semelhantes, sugerindo possível aplicação.

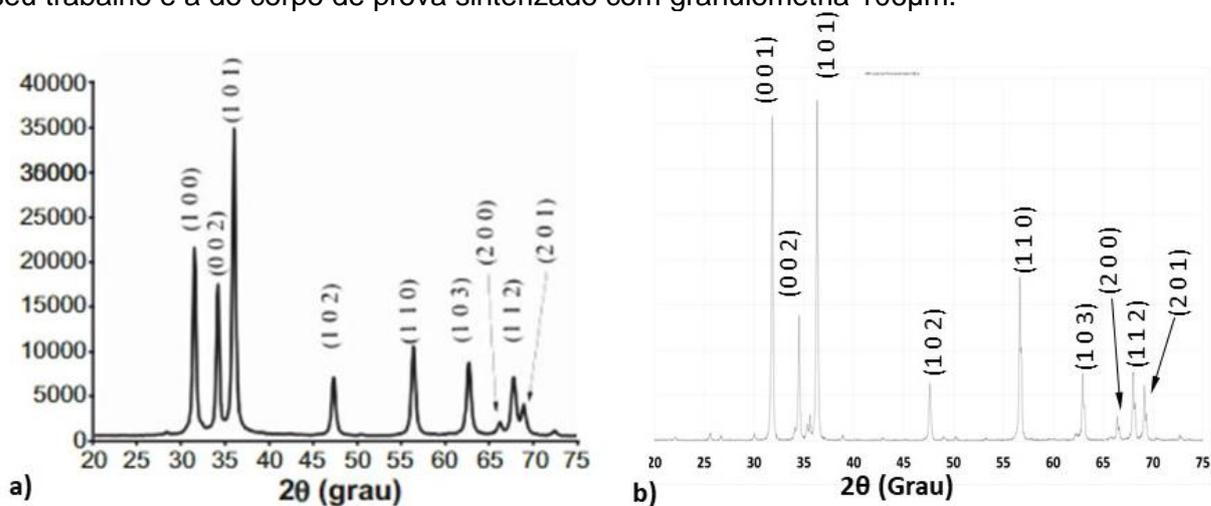
Figura 41 - Imagens de MEV Comparando microestruturas sinterizadas com resíduo estudado com os resultados obtidos por Faria *et al.* (2022). a) corpo de prova sinterizado com pó 106 μm ; b) corpo de prova sinterizado com pó 45 μm ; c) material cerâmicas de ZnO tratados



Fonte: O autor (2022)

Outra aplicação ZnO com a estrutura cristalina de wurtzita foi estudada por Maia *et al.* (2016), em que obteve-a pelo método de coprecipitação, desenvolvendo nanopartículas para aplicação em células solares poliméricas em substituição às elaboradas a partir de dióxido de titânio (TiO_2), tendo como vantagens a baixa função trabalho, elevada mobilidade eletrônica, excelente transparência óptica e natureza ambientalmente amigável.

Figura 42 - Comparação entre os difratogramas do ZnO utilizado por Maia *et al.* (2016) em seu trabalho e a do corpo de prova sinterizado com granulometria 106 μ m.



Fonte: O autor (2022)

Como é possível observar na comparação das curvas difratométricas da figura 42 a) do trabalho de Maia *et al.* (2016) com a do material obtido a partir da sinterização dos resíduos dos fornos da figura 42 b) é possível identificar características semelhantes em sua composição, cabendo o estudo para esta possível aplicação.

4.2.4. Ensaio de Microdureza

Para os ensaios de microdureza realizados nos materiais apenas prensado a quente, e prensado a quente e sinterizado a 1000°C com pó classificado nas granulometrias de 106 μ m e 45 μ m foram obtidos os valores trazidos na tabela 16. Foi realizado o ensaio com material verde (apenas compactado) e sinterizado a 1000°C para avaliar a influência do processo na formação do material.

Na medição dos corpos de prova prensados a quente o indentador foi direcionado para superfície escura dos pontos analisados, superfície predominante no material. Houve regularidade nas durezas observadas, com as marcas das diagonais legíveis para seis das dez medições realizadas no material de 106 μ m e nove dos dez pontos definidos para o CP de 45 μ m, sendo desconsideradas as medições que não apresentarem nitidez suficiente para leitura, revelando descontinuidades no material. Os valores obtidos para dureza média foi de 130 HV para os corpos de prova com as granulometrias de 106 μ m com desvio padrão de 20,8 e para o de 45 μ 95,4HV com

desvio padrão de 10,2%. Neste ensaio realizado nos CP prensados a quente, é possível concluir que aqueles elaborados a partir do pó com granulometria de 45 μ m possuem menor dureza que os obtidos com material de 106 μ m nesta etapa do processo.

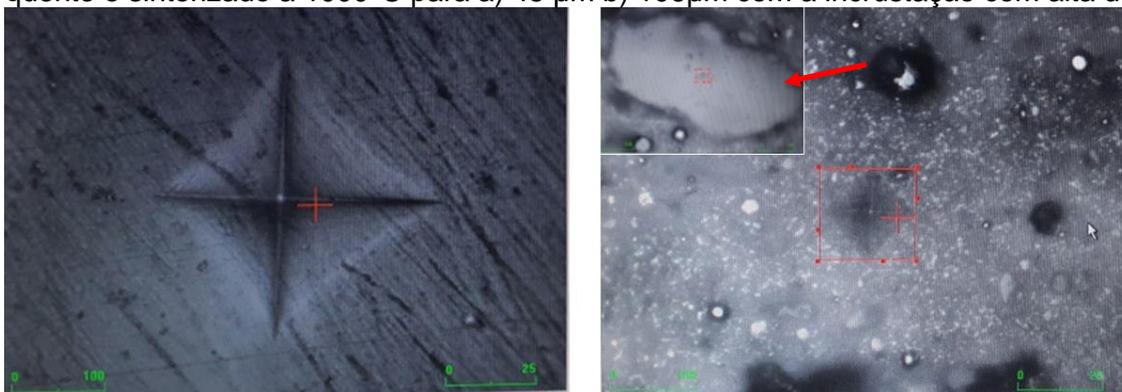
Tabela 16 - Resultado do Ensaio de Dureza

<i>Corpo de Prova</i>	<i>HV Médio</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>CV</i>
106μm Prensado a Quente	130,0	20,8	16%
106μm Prensado a Quente e sinterizado a 1000°C	98,6	13,7	14%
45μm Prensado a Quente	95,4	10,2	11%
45μm Prensado a Quente e sinterizado a 1000°C	69,8	12	17%
45μm CP verde sinterizado a 1000°C	136,3	25,1	18%

Fonte: O autor (2022)

Realizando a avaliação no CP elaborado a partir da execução de todas as etapas definidas no processo, ou seja, com a etapa de prensagem a quente (450°C) e sinterizando a 1000°C, os resultados obtidos também foram distintos para o CP de 106 μ m e 45 μ m. Sendo maior a dureza e a variação para o CP de 106 μ m com valores de dureza de 98,6 HV e desvio padrão de 13,7 contra 69,8HV e um desvio padrão de 12 para o CP de 45 μ m. No material composto pelo pó de 106 μ m foram identificadas incrustações com valores de dureza de até 1378 HV, indicando a presença de material com elevado valor que foram desconsiderados. Estas incrustações não foram observadas no CP formado pelo pó de 45 μ m. Esta diferença se deve a variações de morfologia e composição química das partículas que compõem as diferentes granulometrias. A figura 43 a) mostra a imagem da indentação obtida para o CP de 45 μ m submetido a todas as etapas do processo. A figura 43 b) mostra a indentação obtida no CP de 106 μ m, no detalhe ampliado é exibido a incrustação de alta dureza.

Figura 43 - Imagem coletada durante o ensaio de microdureza Vickers para CP prensado a quente e sinterizado a 1000°C para a) 45 µm b) 106µm com a incrustação com alta dureza.



Fonte: O autor (2022)

Outro ensaio realizado foi com o CP verde sinterizado a 1000°C, suprimindo a etapa de prensagem a quente. Nesta situação a descontinuidade observa na dureza do material foi maior, revelando pontos de alta dureza, ou seja, um material com características distintas do obtido a partir de todas as etapas do processo.

Este ensaio trouxe a importantes constatações, comprovando que a granulometria tem forte influência na homogeneidade do material, afirmado por Angelo; Subramanian (2008) que o tamanho e a composição das partículas influenciam nas propriedades do material, e que o processo utilizado define as características finais do material obtido.

Na investigação da resistência mecânica de varistores sinterizados a partir de liga de ZnO Yoshimura et al. (2005) , realiza estudo identificando a dureza e a densidade dos materiais sinterizados dentre outras propriedades para compreender a resistência à flexão, tenacidade à fratura, constantes elásticas e dureza. A sinterização ocorreu de 1100°C a 1350°C em um intervalo de tempo variando de 2 a 10h. Foi então utilizado o método para avaliação de microdureza Vickers com carga de 1 kgf, obtendo um valor máximo de 2,26 HV, adquirindo valor inferior ao desenvolvido pelo método deste trabalho. O que indica que os materiais obtidos neste trabalho são competitivos com outros obtidos por diferentes rotas.

4.2.5. Ensaio de Ecotoxicidade

O resultado para avaliação da toxicidade aguda realizado com organismo vivo *Daphnia magna* para o solubilizado nas proporções de 1%, 10%, 25%, 50% e 100% podem ser observados na tabela 17.

No item 5.5 da NBR 12713 que trata de sua validação, definindo que o teste será válido se a percentagem dos organismos imóveis no controle for inferior ou igual a 10%. Conforme resultado demonstrado na linha um da tabela 17 o teste é válido, não apresentando imobilidade dos organismos teste.

Para concentrações superiores a 50% do solubilizado não foi observada mobilidade dos organismos-teste.

Tabela 17 - Resultado do ensaio de ecotoxicidade aguda observando a mobilidade da *D. magna* ao ser exposta ao solubilizado

Amostra	Diluição	Número de Expostos	Mobilidade	Imobilidade
Controle		20	18	10%
1	1%	20	20	0%
2	10%	20	17	15%
3	25%	20	14	30%
4	50%	20	0	100%
5	100%	20	0	100%

Fonte: O autor (2022)

Ao ser calculada concentração letal aguda para população (DL50) utilizando-se o software toxstat-tsk, sendo obtido o valor de 21,82% com 95% de confiança, ou seja, acima desta concentração do solubilizado se torna nocivo a vida aquática.

5 OBJETIVOS ALCANÇADOS

A pesquisa atingiu o objetivo definido permitindo conhecer do resíduo as características físico-químicas e morfológicas, as propriedades térmicas, identificando componentes e suas microestruturas.

A partir do conhecimento das características do pó, foi possível desenvolver e aplicar a metalurgia do pó.

Os parâmetros adotados de temperatura, tempo e pressão foram exitosos na obtenção de corpos de prova sinterizados com características físicas adequadas de coesão e resistência, indicando possíveis aplicações.

Os ensaios de ecotoxicidade indicaram que há necessidade de controle no manuseio do pó, considerando o valor para DL 50 de 21,82%.

Os conhecimentos aplicados permitiram formar recursos humanos em nível de mestrado, submeter artigo para revista qualificada.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento dos resíduos industriais é o passo inicial para identificação de possíveis aplicações, reduzindo a necessidade da utilização de recursos naturais.

Na primeira etapa do estudo para caracterização do resíduo foi possível constatar que: Há variações nas composições químicas e morfológicas nas diferentes granulometrias; Em todas as faixas granulométricas o óxido de zinco é o elemento preponderante com concentrações superiores a 90%. A composição restante é constituída de óxido de ferro, óxido de alumínio e óxido de silício; As faixas granulométricas inferiores a 38 μ m, que compõem 5% do resíduo, apresentam maior teor de óxido de ferro em relação às demais; As partículas segregadas nas faixas granulométricas de 45 μ m e 106 μ m possuem maior uniformidade morfológica e na composição química.

Na segunda etapa do estudo foi possível a obtenção de corpos de prova sinterizados a partir da aplicação da metalurgia do pó nas granulometrias 45 μ m e 106 μ m; Os materiais sinterizados apresentam boa coesão; O corpo de prova elaborado a partir do pó com granulometria de 45 μ m possui maior uniformidade na superfície quando comparado com o elaborado com o pó de 106 μ m, conforme demonstra os valores de dureza; O ensaio de difração de raio x revelou estrutura cristalina de wurtzita, com importantes propriedades elétricas e bactericidas; O ensaio de ecotoxicidade mostrou que o material, mesmo sinterizado, exige cuidados referentes a sua concentração em meio aquático.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado no que foi exposto, o trabalho pode ter sua continuidade aprofundando a investigação das propriedades do pó e do material sinterizado evoluindo para sua valorização. Mais especificamente:

- Redução o tamanho das partículas com granulometria superior a $106\mu\text{m}$, que representam 40% do resíduo, como por exemplo, aplicando processo de moagem.
- Investigação das características necessárias para o desenvolvimento de aplicações do resíduo como matéria prima em setores da indústria química como tintas, borracha e polímeros servindo como carga na composição destes produtos.
- Investigação de métodos para segregar os elementos, obtendo oxido de zinco com maior pureza.
- No aprimoramento das técnicas de sinterização e tratamento do resíduo, investigando as propriedades elétricas, bem como resistência, condutividade e impedância do material sinterizado.
- Avaliação à toxicidade dos gases que são liberados durante o processo de aquecimento a 1000°C .

BIBLIOGRAFIA

ABNT NBR 10006, 2004.

ABNT NBR 12713. 2016.

ANGELO, P.; SUBRAMANIAN, R. POWDER METALLURGY, SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS. First ed. New Delhi, 2008.

ARAÚJO, J. A. DE. Reciclagem de Pó de Forno Elétrico para Produção de Aglomerado Pré-Fundido (APF) para Uso em Processo Metalúrgico. São Carlos, 2014.

DE ARAÚJO, J. A.; SCHALCH, V. Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. Journal of Materials Research and Technology, v. 3, n. 3, 2014. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/82437176.pdf>>. Acesso em: 15/9/2022.

Associação Brasileira de Fundição (ABIFA)., 2018. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br/revista8/#p=22>>.

BASILE QUÍMICA. 041-FICHA-QUÍMICA-ÓXIDO-DE-ZINCO-Rev.05 (1). , , n. Produto Químico, p. 1–8, 2017.

BENAL, M. M.; RAGHAVENDRA, N.; MAHESH, K. R. V.; et al. Corrosion , Mechanical and Wear Properties of nano-ZnO doped Aluminium. , v. 3, n. 1, p. 1569–1576, 2013.

CAETANO, M. J. L. CTB- Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em: <[https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/cargas/cargas-nao-negras/oxido-de-zinco/processos-de-obtencao-de-oxido-de-zinco/#:~:text=O óxido de zinco pode,para formar óxido de zinco.>](https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/cargas/cargas-nao-negras/oxido-de-zinco/processos-de-obtencao-de-oxido-de-zinco/#:~:text=O%20oxido%20de%20zinco%20pode,para%20formar%20oxido%20de%20zinco.>)>. Acesso em: 28/7/2020.

CHANG, I.; ZHAO, Y.; DUNKLEY, J.; et al. Joining processes for powder metallurgy parts. Advances in Powder Metallurgy, p. xi–xiv, 2013.

COSTA, R.; OLIVI, P. A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de Avaliação. 2020.

DEMEC-UFPR. Tabela de Densidade dos Materiais-UFPR-DEMEC.

DUARTE, C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Portal de Periódicos UFRGS, 2003.

E. S. RUFINO, A. G. S. G. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de argamassa com utilização de resíduos de fundição. 2015, 2015. São Paulo. Disponível em:

<chrome-extension://dagcmkpagjllhakfdhnbomgmjdpkdklff/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Fwww.scielo.br%2Fpdf%2Fce%2Fv61n360%2F0366-6913-ce-61-360-00428.pdf>. Acesso em: 12/1/2021.

FARIA, F. P.; RUELLAS, T. M. O.; ROVERI, C. DEL; et al. Obtaining Porous Zinc Oxide Ceramics Using Replica Technique: Application in Photocatalysis. *Materials Research*, v. 25, 2022. Universidade Federal de Sao Carlos.

FIRE, F. L. *The Commonsense Approach to Hazardous Materials*. 3° Edition ed. Tulsa, Oklahoma , USA, 2009.

GARCIA-MUIÑA, F. E.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, R.; FERRARI, A. M.; SETTEMBRE-BLUNDO, D. The paradigms of Industry 4.0 and circular economy as enabling drivers for the competitiveness of businesses and territories: The case of an Italian ceramic tiles manufacturing company. *Social Sciences*, v. 7, n. 12, 2018.

GUIMARÃES, E. R. L.; GUIMARÃES JÚNIOR, D. S. Características das Tecnologias Digitais da Indústria 4.0 que têm apoiado a Economia Circular. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 16, 2021.
International Center for Diffraction Data (ICDD).

IONASHIRO, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2004.

KALPAKJIAN, S. S. R. S. *Manufacturing Engeering and Technology*. 4° ed. New Jersey: Pretice Hall, 2001.

KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B. D.; OLIVEIRA, M. F. D. *Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos*. 2013.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KRÜGER, PATRÍCIA, LUANA APARECIDA CABRAL, V. DE F. PREPARATION OF MORTAR USING RESIDUAL SAND., p. 45–53.

LEE, J. W.; JIN, C.; HONG, S. J.; HYUN, S. K. Microstructure and Density of Sintered ZnO Ceramics Prepared by Magnetic Pulsed Compaction. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2018, 2018. Hindawi Limited.

MAIA, B. G. DE O. Bianca Goulart de Oliveira Maia Valorização de Areias de Fundação e Conchas de Ostras na Produção de Vidros Sódico – Cálcicos Florianópolis, 2017. Universidade Fedral de Santa Catarina.

MAIA, G. A. R.; LARSSON, L. F. G.; VIOMAR, A.; MAIA, E. C. R.; DE SANTANA, H. Aperfeiçoamento daprodução de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. 2016.

MÁRIO J. L CAETANO. Propriedades do Oxido de Zinco. .

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. *Revista Virtual de Quimica*, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Análise Química Quantitativa*. 6° ed. Londres, 2002.

MERCK DO BRASIL. Oxido de Zinco. .

MONTERO, M.; ORIENTADOR, M.; HRF, .; COAQUIRA, J. A. H. Universidade de Brasília Tese de Doutorado Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas Autor. 2018.

NIKITA CHERNYKH. Tabela Periódica Pt Pro. .

OMAN, D. E. Waste minimization in the foundry industry. *Journal of the Air Pollution Control Association*, v. 38, n. 7, p. 932–940, 1988.

OMRAN, M.; FABRITIUS, T.; HEIKKINEN, E. P. Selective Zinc Removal from Electric Arc Furnace (EAF) Dust by Using Microwave Heating. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 5, n. 3, p. 331–340, 2019. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.

ONU. Sustainable Development Goals. 2019.

PRABU, S. S.; PRATHIBA, S.; ASOKAN, M. A.; et al. Influence of tungsten on dry sliding wear behaviour of sintered/hot extruded P/M alloy steels (Fe-C-W-Ti). *Materials Research*, v. 20, n. 4, p. 1050–1056, 2017.

QUIRINO, M. R.; DE OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; GAMA, L. Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/427/315>>

RABEH MORRAR, HUSAM ARMAN, AND S. M. The Fourth Industrial Revolution (Industry 4.0) a Social Innovation Perspective. *Tạp chí Nghiên cứu dân tộc*, v. 7, n. 23, p. 12–21, 2018.

RITZÉN, S.; SANDSTRÖM, G. Ö. Barriers to the Circular Economy - Integration of Perspectives and Domains. *Procedia CIRP. Anais...* . v. 64, 2017.

ROSSI, J.; BIANCHINI, A.; GUARNIERI, P. Circular economy model enhanced by intelligent assets from industry 4.0: The proposition of an innovative tool to analyze case studies. *Sustainability (Switzerland)*, v. 12, n. 17, 2020.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. 2007.

SANTOS, J. F. DOS. Relatório Técnico 65 Perfil do Zinco. 2009.

SINGH, MAHIPAL; SINGH, MADAN. Thermal Expansion in Zinc Oxide Nanomaterials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*, v. 1, n. 2, p. 27–29, 2013. Disponível em: <<http://pubs.sciepub.com/nnr/1/2/4/index.html>>. .

STUBBE, G.; HILLMANN, C.; WOLF, C. Zinc and iron recovery from filter dust by melt bath injection into an induction furnace. *World of Metallurgy - ERZMETALL*, v. 69, n. 3, p. 161–168, 2016.

TEODOROVIC, I.; PLANOJEVIC, I.; KNEZEVIC, P.; RADAK, S.; NEMET, I. Sensitivity of bacterial vs. acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. *Central European Journal of Biology*, v. 4, n. 4, 2009.

VIEIRA, R. DE L. B. E. A. Fundação - Processos e Tecnologias Correlatas. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536519746/cfi/250!/4/2@100:0.00>>. Acesso em: 21/9/2020.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; MANHOLETTI, J. L. A.; CAVENAGHI, J. M. Mechanical Properties and Microstructure of Zinc Oxide Varistor Ceramics. 2005.

Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 07/11/2022.

1. Identificação do material bibliográfico: Tese Dissertação Relatório Técnico

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: José Valnei Ribas da Silva

Orientador: Régis Daniel Cava Coorientador: _____

Data de Defesa: 09 de setembro de 2022

Título: Caracterização do Óxido de Zinco Originado no Processo de Fusão do Ferro Fundido

Instituição de Defesa: UNIVILLE-Universidade da Região de Joinville

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral Sim Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.



Assinatura do autor

Joinville, 07 de novembro de 2022
Local/Data