

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS À BASE DE ALUMÍNIO

Prof. Dr. Rodrigo Estevam Coelho, Orientador.

Marcos Cleber Pires Silva

Aluno de IC do Curso de Engenharia Industrial Mecânica do
Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia
Departamento de Tecnologia Mecânica e de Materiais
roesco@cefetba.br

RESUMO

As propriedades dos sólidos dependem fortemente de sua microestrutura, que está relacionada com a composição química, com a estrutura atômica, com a fração volumétrica e com a distribuição das fases presentes. A mudança em um ou mais destes parâmetros provoca alterações nas propriedades dos materiais. Quando a estrutura atômica de um sólido desvia do seu equilíbrio ou se seu tamanho é reduzido a poucos espaçamentos atômicos, podem ser obtidos materiais com propriedades extremamente superiores às dos materiais convencionais. A obtenção de materiais metálicos com controle de sua estrutura no nível atômico, atualmente, é uma realidade que está inserida em sua emergente forma multidisciplinar, baseada em física, química e ciências dos materiais. Materiais à base de alumínio com estruturas metaestáveis e nanocristalinas podem ser elaborados por solidificação rápida e por moagem de alta energia, mantendo-se na forma de fita ou pó, conservarão as microestruturas obtidas. O objetivo deste trabalho foi a elaboração e caracterização de materiais com estrutura nanocristalina à base de alumínio que podem ser aplicados em temperaturas elevadas. Os materiais AlFeNbSi, em forma de pós, foram processados por moagem de alta energia, em duas etapas. A liga à base de alumínio, na composição $Al_{90,8}Fe_{6,2}Nb_{1,0}Si_{2,0}$ (at.%), foi elaborada utilizando-se quatro diferentes processos: sucção do metal líquido em tubo de quartzo, inrowasp, solidificação rápida utilizando a técnica de "melt-spinning" e moagem de alta energia seguida de compactação a quente sob vácuo e extrusão a quente.

PALAVRAS-CHAVE

Ligas de Al. Estrutura nanocristalina. "Melt-spinning". Moagem de alta energia.

1-INTRODUÇÃO

Uma classe de ligas de alumínio solidificadas rapidamente, que tem sido alvo de muitas pesquisas, são aquelas com teor de elementos de transição interna (Fe, V, Mo, Cr, W, Ni, Ta, Ti). Estes elementos possuem baixa solubilidade na matriz a alta temperatura (300-500°C) e são fortemente formadores de compostos intermetálicos com alumínio. Logo, se uma alta fração volumétrica destes elementos for adicionada ao alumínio é esperado que finos

dispersóides possam ser formados através da técnica de solidificação rápida. Conseqüentemente, ligas de alumínio com maior estabilidade térmica podem ser obtidas, através do aumento da resistência, pela presença de finas partículas de segunda fase de alta estabilidade termodinâmica (Bye et al., 1987; Champier, 1990; Das, 1994; Franck & Hawk, 1989; Ramanan, Skinner & Zedalis, 1991; Skinner et al, 1986).

Referente às aplicações destes materiais em temperaturas acima da temperatura ambiente, ligas obtidas por melt-spinning, em seguida consolidação por extrusão a quente, foram estudadas por Franck & Hawk em 1989. A liga de Al contendo a fase $Al_{12}(Fe,X)_3Si$ (X = metal de transição), processada por melt-spinning, quando foi exposta a 500°C durante 100 horas, a resistência mecânica não sofreu alteração. Exposta a 550°C por 1000 horas, houve redução na resistência mecânica em cerca de 20 por cento. Exposta a 600°C durante 450 horas a resistência mecânica reduziu em cerca de 60 por cento. Em geral a perda de resistência desse material ocorreu quando ele foi exposto à temperatura de 550°C e tempo acima de 50 horas. Na observação por microscopia eletrônica de transmissão, as barras brutas de extrusão apresentaram tamanho de grão de aproximadamente 470nm de diâmetro, com precipitados $Al_{12}(Fe,V)_3Si$ aproximadamente esféricos em torno de 100nm de diâmetro, no interior e contornos de grãos. Alguns grãos das amostras expostas a 500°C durante 100 horas apresentaram sinais de crescimento, atingindo valor de até 1 µm de diâmetro. Nos contornos de grão foram revelados sinais de coalescência dos precipitados. À temperatura de 550 °C, o processo de crescimento do grão foi muito mais intenso, iniciou após 10 horas de exposição. No material exposto à temperatura de 550 °C, durante 500 horas, ocorreu um alongamento do grão na direção de extrusão. O comprimento do grão atingiu valores da ordem de vários micrometros, enquanto que a largura ficou em torno de 2 µm (Franck & Hawk, 1989).

Além da solidificação rápida, outro processo que vem sendo utilizado no desenvolvimento de novos materiais é o "mechanical alloying". O "mechanical-alloying", é denominado por moagem de alta energia (MAE) e foi desenvolvido na década de 1960 por Benjamin (1970). Inicialmente foi utilizado para produzir compósitos metálicos em pó e em 1980

obtiveram-se materiais com estrutura cristalina estável ou metaestável, quasicristalina, nanocristalina e amorfa (Benjamin, 1988, Suryanarayana, 2001).

As pesquisas utilizando o MAE foram direcionadas no sentido de aumentar a resistência mecânica, elevando as temperaturas de aplicações de alguns elementos, tais como: alumínio, cobre e níquel (Benjamin, 1970). A dispersão de óxido de alumínio no alumínio aumentava a resistência desse sistema, elevando o ponto de fusão da matriz alumínio.

Em estudos desenvolvidos anteriormente, mostrou-se que a resistência do material aumentava com o aumento da fração volumétrica do óxido e com a diminuição do espaçamento entre partículas (Gregory & Grant, 1954, Lenel, Backensto & Rose, 1957). Entretanto, o ponto de fusão relativamente baixo do alumínio representava uma severa limitação para uso a temperaturas elevadas.

Após as primeiras experiências foram obtidos outros compostos utilizando-se carbonetos de tungstênio e cobalto e metais com carbonetos (Benjamin, 1988, Matteazzi, et al., 1997, Portnov, et al., 1998, Jurczyk, et al., 2003).

A elaboração da liga de AlFeNbSi, pela mistura de pós elementares, a moagem de alta energia (MAE) é um processo aplicado recentemente, desta forma utilizado ainda em laboratório. Observa-se a potencialidade deste processo que poderá ser empregado em larga escala, pois permite elaborar ligas com excelentes propriedades mecânicas para aplicações na temperatura ambiente e temperaturas acima de 150°C, quando comparado com as ligas convencionais à base de alumínio (Coelho, 2001; Manna, 2004).

Com o objetivo de observar a evolução microestrutural destas ligas de alumínio, na composição $Al_{90,3}Fe_{6,2}Nb_{1,0}Si_{2,0}$ e $Al_{90,3}Fe_{6,2}V_{1,0}Si_{2,0}$, foram utilizado neste trabalho quatro processos de fabricação: moagem de alta energia, "melt-spinning", inrowasp e sucção do metal líquido em forno de indução.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas $Al_{90,3}Fe_{6,2}Nb_{1,0}Si_{2,0}$ X= Nb ou V foram obtidas na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) utilizando-se os materiais elementares, com as seguintes purezas: Alumínio (99,997%), Ferro (99,98%), Níbio (99,98%), Silício (99,95%) e Vanádio (99,97%). Foram utilizados diferentes processos, a saber: sucção do metal líquido em tubo de quartzo, "inrowasp", moagem de alta energia e solidificação rápida utilizando a técnica de "melt-spinning" e atomização.

As ligas obtidas pelos processos de sucção do metal líquido, "inrowasp" e "melt-spinning", inicialmente foram homogeneizados em um forno de indução de alta frequência do tipo soleira fria, cujo esquema está representado na Fig. 1 (Instalado no LSR/UFPB). Este equipamento consiste de um recipiente de vácuo, onde é acondicionado um cadinho de cobre refrigerado à água. A corrente de alta frequência que passa pelo indutor, além de fundir a carga, gera uma força eletromagnética que levita a amostra e diminui o contato da carga com as paredes do cadinho, evitando a contaminação do material fundido. O mesmo equipamento foi utilizado na sucção de amostras em cadinho com geometria em forma de tubo, para obtenção de arames e hastes. Neste processo de sucção, o material líquido sobe para o tubo por diferença de pressão entre os manômetros 1 e 2, (Fig. 1).

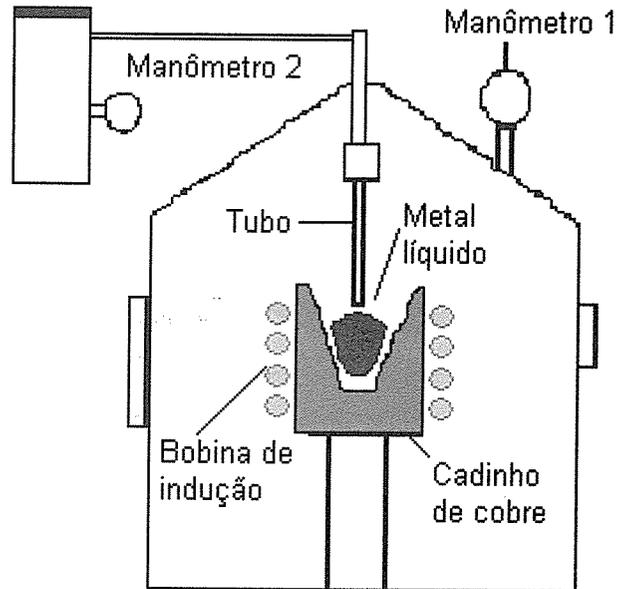


Figura 1. Forno de indução para homogeneização do material utilizado na obtenção de hastes e fios.

O processo "inrowasp", para obtenção de arames, consiste na ejeção do material fundido em um líquido refrigerante contido num volante oco em rotação, cujo esquema está representado na Fig.2 (Instalado no LSR/UFPB). Os fios foram elaborados, utilizando-se os seguintes parâmetros (Passos, et. al, 2002):

- rotação do volante de 330 rpm; diâmetro do furo do cadinho 200m; variação de pressão de 0,22 MPa; solução aquosa de UCON a 4%.

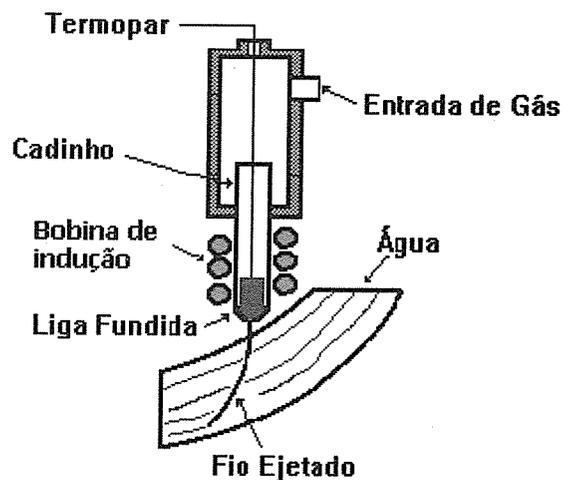


Figura 2. Representação esquemática do processo "INROWASP"

O processo "melt-spinning", utilizado para a elaboração das fitas, está representado no esquema da Fig. 3 (Instalado no LSR/UFPB). Foram utilizados os seguintes parâmetros:

- rotação do volante de 1400rpm; diâmetro do furo do cadinho de 800m; diferença de pressão entre o recipiente e o cadinho 15cm/Hg.

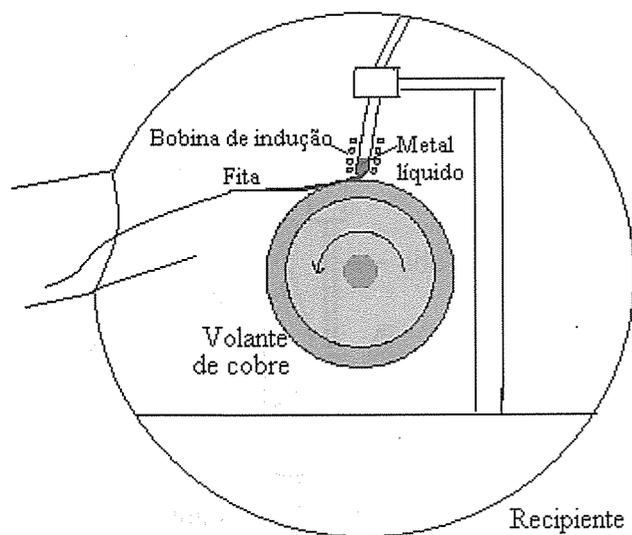


Figura 3. Representação esquemática do processo "melt-spinning".

O material partindo do pó foi processado por moagem de alta energia, utilizando-se para o processamento dos pós, um moinho do tipo atritor vertical (Fig. 4). Os parâmetros da moagem utilizados estão apresentados na Tab. I.

Os pós de alumínio (diâmetro médio = 50m) atomex HG 200 e ferro (diâmetro médio = 100 m) trifer DC 177, de pureza comercial, foram produzidos por atomização pela Belgo Brasileira. O pó de nióbio (diâmetro médio = 100 m) da CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração foi obtido por hidratação, subsequente moagem e posterior desidratação pela FTI- Fundação de Tecnologia Industrial. O pó de silício (diâmetro médio = 100 m) metálico em pedaços foi processado no moinho atritor por 15 minutos e utilizado sem classificação. O vanádio de pureza comercial em forma de barra foi limado para retirada de limalhas da ordem de mm.

O moinho atritor vertical está instalado no Laboratório de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP. O material utilizado para análise, já produzido em forma de barra, foi cortesia deste Instituto de Pesquisa.

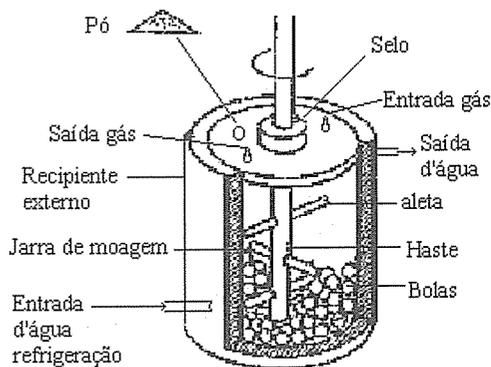


Figura 4. Representação esquemática de um moinho atritor vertical.

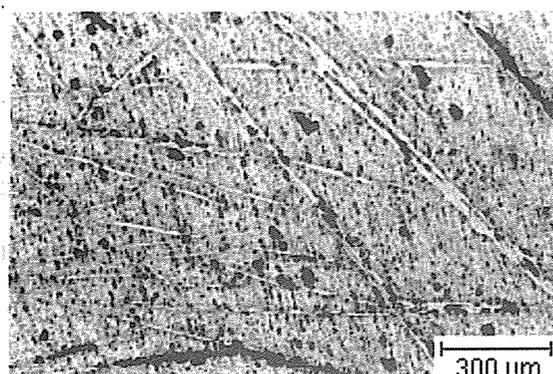
TABELA I: Parâmetros do processo de moagem

Volume do recipiente (cm ³)	550
Massa de pó (g)	100
Massa de bola / Massa de pó	9:1
Diâmetro de bola (mm)	.7
Velocidade da haste (rpm)	1400
Atmosfera passante	Nitrogênio
Refrigeração	Água

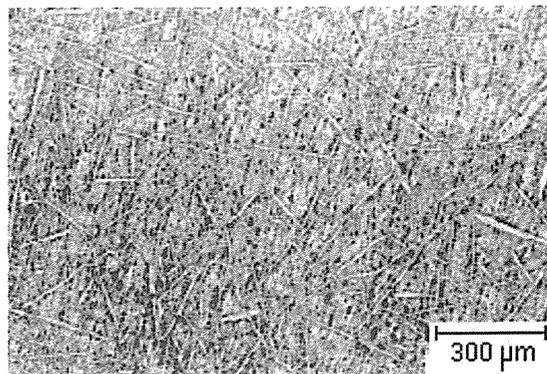
As amostras foram preparadas para análise no Laboratório de Metalografia do CEFET-BA. Primeiramente foram cortadas no tamanho desejado, em seguida, embutidas em baquelite, lixadas, polidas com Al₂O₃ e em seguida atacadas durante um minuto com uma solução contendo 5% de ácido fosfórico diluído em 95% de água destilada. A observação por microscopia ótica foi realizada nos Laboratório de Metalografia do CEFET-BA e Ensaios do Senai/CIMATEC-Salvador-BA.

3-RESULTADOS

Apresentam-se, na Fig. 5, as micrografias da liga Al_{90,3}Fe_{6,2}Nb_{1,0}Si_{2,0}, obtida pelos diferentes processos: sucção do metal líquido em tubo de quartzo, inrowasp, solidificação rápida, utilizando a técnica de "melt-spinning" e moagem de alta energia seguida de compactação a quente sob vácuo e extrusão a quente.



(a)



(b)

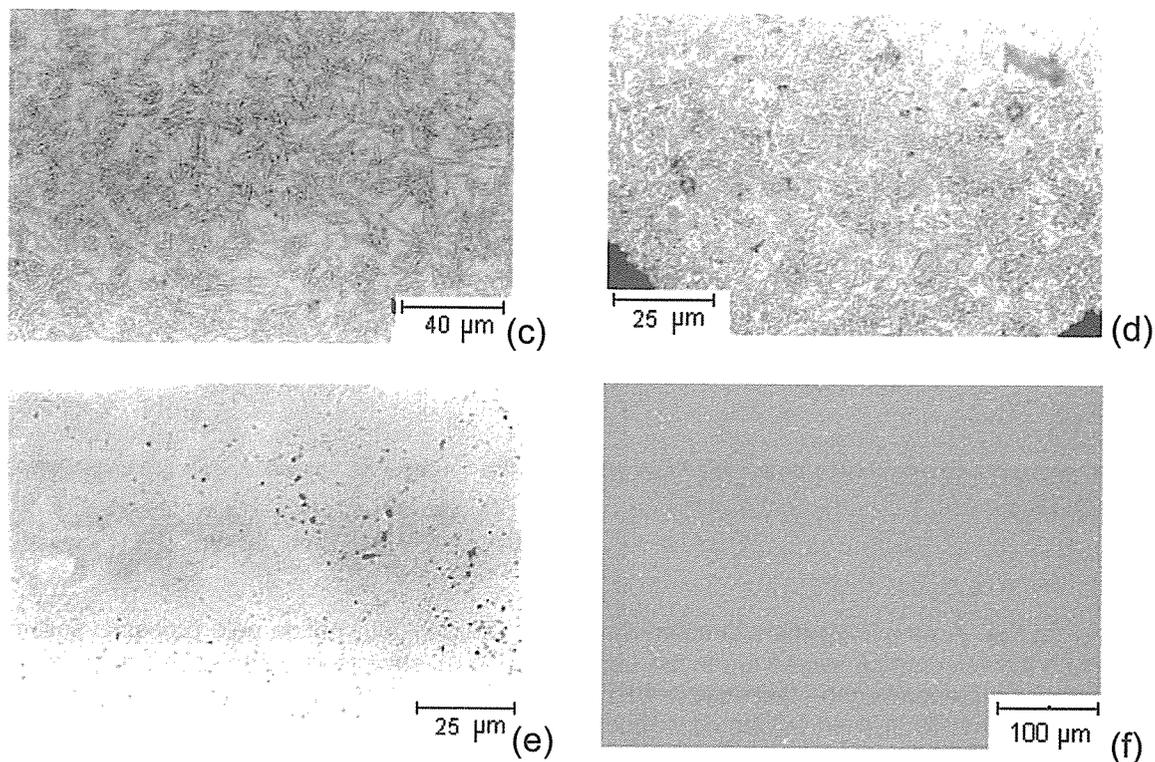
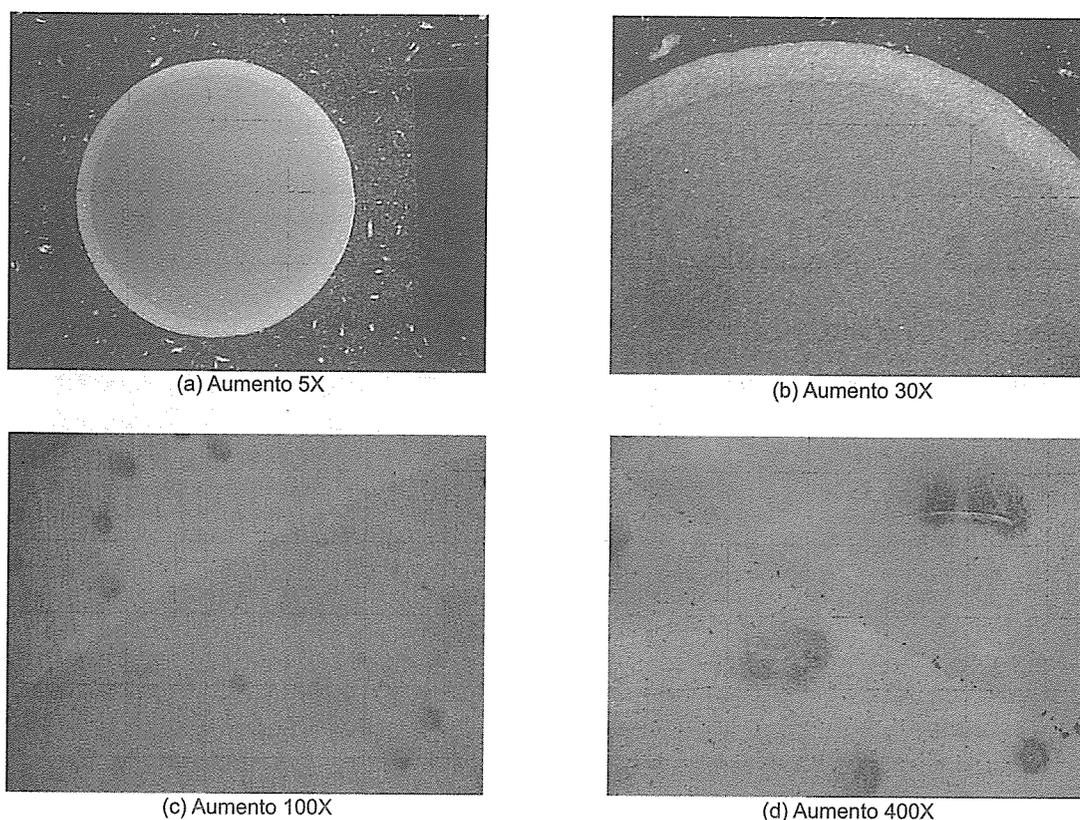
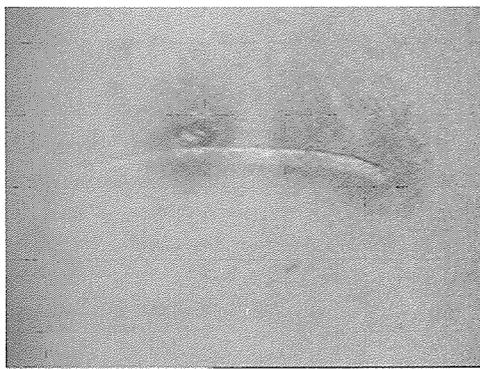


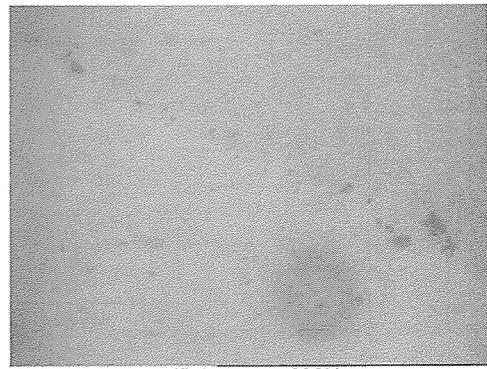
Figura 5. Micrografia ótica da liga $Al_{90.3}Fe_{6.2}Nb_{1.0}Si_{2.0}$ (a) bruta de fusão homogeneizada no forno de soleira fria, (b) haste por sucção, (c) arame por sucção, (d) fio por inrowasp, (e) fita por melt-spinning, (f) barra extrudada do pó da moagem.

Apresentam-se, nas Fig. 6, as micrografias da liga $Al_{90.3}Fe_{6.2}Nb_{1.0}Si_{2.0}$, obtida pelo processo solidificação rápida utilizando a técnica de atomização em forma de pó seguido de encapsulamento em cápsula de alumínio comercial, em seguida compactação / extrusão a quente sob vácuo. A amostra foi seccionada no sentido transversal e embutida em baquelite. Observam-se o material envolvente oriundo da cápsula de alumínio e regiões em pontos mais escuros resultantes de elementos vanádio e ferro que não reagiram completamente. Observam-se também micro-fissuras oriundas do processo de extrusão.





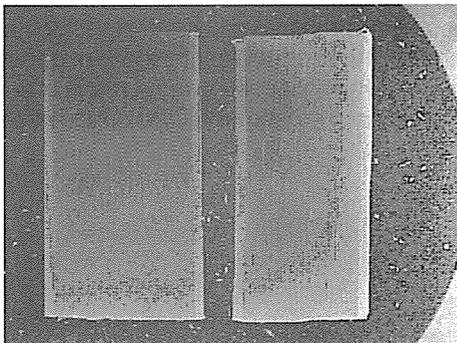
(e) Aumento 600X



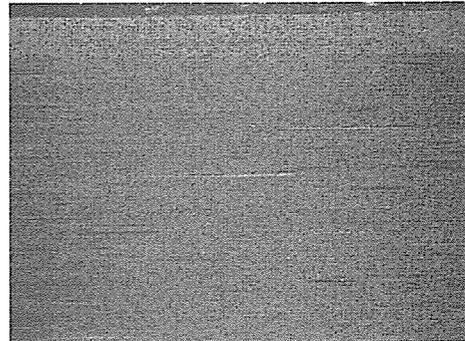
(f) Aumento 800X

Figura 6. Micrografia ótica da amostra da liga $Al_{90,3}Fe_{6,2}V_{1,0}Si_{2,0}$ embutida em baquelite, seccionada no sentido transversal.

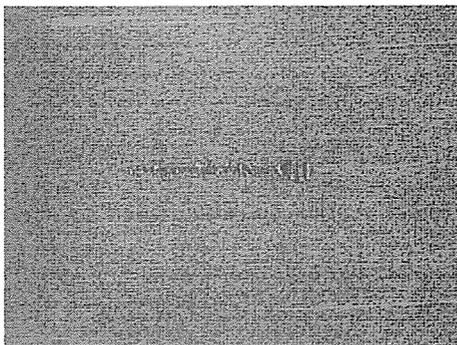
Apresentam-se, na Fig. 7, as micrografias também da liga $Al_{90,3}Fe_{6,2}Nb_{1,0}Si_{2,0}$ obtida pelo processo solidificação rápida utilizando a técnica de atomização em forma de pó seguido de encapsulamento em cápsula de alumínio comercial, em seguida compactação / extrusão a quente sob vácuo. A amostra foi seccionada na orientação longitudinal da barra extrudada e embutida em baquelite. Nesta orientação, é possível observar as ranhuras deixadas pelo processo de extrusão.



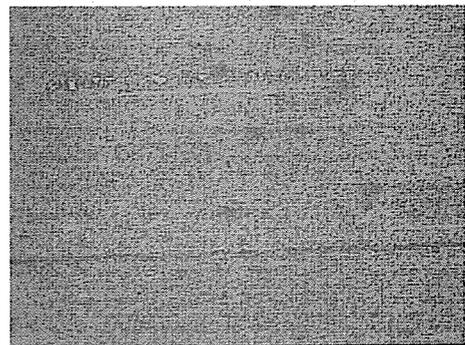
(a) Aumento 5X



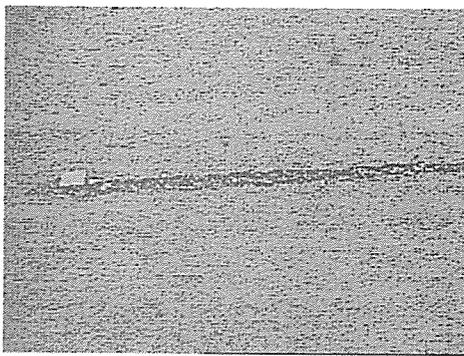
(b) Aumento 30X



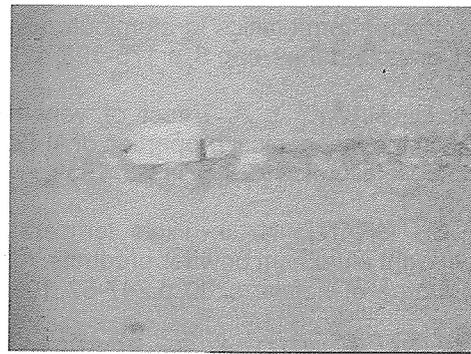
(c) Aumento 100X



(d) Aumento 400X



(e) Aumento 600X



(f) Aumento 800X

Figura 6. Micrografia ótica da amostra da liga $Al_{90,3}Fe_{0,2}V_{1,0}Si_{2,0}$ embutida em baquelite, seccionada no sentido transversal.

4-DISCUSSÃO

Uma característica importante destas ligas de alumínio, visando às aplicações em sistemas que envolvem mudanças de temperatura, é garantir a estabilidade térmica do produto obtido. Neste estudo pôde-se observar a importância da evolução do material, confirmando que os três processos (melt-spinning, atomização e moagem de alta energia seguido de consolidação por extrusão a quente) permitem a obtenção de um material com estrutura nanométrica e que pode ser aplicado em sistemas que envolvem mudanças de temperatura de até 500°C.

Dentre os materiais obtidos, os brutos de fusão, as hastes, os arames e os fios apresentaram características de um material frágil de baixa resistência mecânica. Sugere-se que essa fragilidade deve-se ao fato de que a fase precipitada $Al_{12}(Fe,X)_3Si$, $X=Nb$ ou V apresenta-se numa estrutura dendrítica em forma de longas agulhas, favorecendo a concentração de tensões nas interfaces matriz/precipitado. A fratura frágil, nestes materiais, ocorre sem qualquer deformação apreciável, a aparência da fratura é de nervuras radiais em formato de leque. Provavelmente, a fratura frágil inicia em planos cristalográficos preferenciais das longas agulhas, propagando-se pelos contornos dos precipitados através da matriz alumínio. Observa-se, neste material, a quebra sucessiva, quando submetido a impacto, deformação por flexão ou torção.

Entretanto, a liga de alumínio, contendo a fase intermetálica $Al_{12}(Fe,X)_3Si$ (X = metal de transição), processada por "melt-spinning", atomização ou moagem de alta energia, apresenta comportamento oposto ao apresentado no parágrafo anterior. A liga obtida por um destes dois processos resulta em uma estrutura super-refinada, no caso das micrografias apresentadas na Fig. 5 (e,f) e Fig. 6(f), onde se apresentam os maiores aumentos. Mesmo assim, não é possível se observar a fase $Al_{12}(Fe,X)_3Si$, pois a mesma é de dimensão nanométrica. Assim, a formação do precipitado intermetálico $Al_{12}(Fe,X)_3Si$ de dimensões nanométricas, estável e aproximadamente esférico resultou em uma liga de alumínio de excelente resistência mecânica e estabilidade térmica. Na literatura, foi observado que o limite de resistência mecânica, deste tipo de liga, na temperatura ambiente, a 200°C e a 350°C, é, respectivamente, da ordem de 547MPa, 332MPa e 224MPa (Coelho, 2001).

5-CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram estudadas as ligas $AlFeXSi$, $X=V$ ou Nb , as quais foram obtidas por meio de diferentes processos: sucção do metal líquido em tubo de quartzo, inrowasp, solidificação rápida, utilizando a técnica de "melt-spinning", atomização e moagem de alta energia seguida de compactação a quente sob vácuo e extrusão a quente. A caracterização realizada em todas as amostras, bruta de fusão homogeneizada no forno de soleira fria, haste por sucção, arame por sucção, fio por inrowasp, fita por melt-spinning e barra extrudada do pó atomizado e da moagem que há uma evolução da microestrutura, conforme o processo se torna mais refinado. Na bruta de fusão, na haste, no arame e no fio, a microestrutura se apresenta numa forma dendrítica que favorece o aumento da fragilidade e a diminuição da resistência mecânica. Entretanto, com relação às fitas e à barra de extrusão, partindo-se dos pós de moagem e atomização, a microestrutura se apresenta mais refinada. Com isto há aumento da ductilidade e da resistência mecânica da liga.

REFERÊNCIAS

- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transaction*, v.1, p. 2943-51, 1970.
- _____. Mechanical Alloying - A perspective. In: ARZT, E., SCHULTZ, L. (Eds.). *New materials by mechanical alloying techniques*. Calw- Hirsan (FRG), p.3-18, 1988.
- BYE, R. L.; KIM, N. J.; SKINNER, D. J.; RAYBOUD, D.; BROWN, A. M. Rapidly solidified powder metallurgy aluminum alloys prepared from melt spun ribbons. *Allied-Signal Corporation*. p.283-9, 1987.
- CHAMPIER, G., *Physical metallurgy of aluminium powder alloy*. *New Light Alloys. Lecture Series, Advisory Group for Aerospace Research Development*, n.174, 6E1-21, 1990.
- COELHO, R. E., *Obtenção das ligas Al-Fe-X-Si (X=V ou Nb) por moagem de alta energia e extrusão a quente*, 2001. 121 folhas. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear- Materiais)- Ipen- Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

DAS, S. K. Al-Rich intermetallics in aluminum alloys, *Intermetallic Compounds*. v.2, cap.8, p.175-198, 1994.

FRANCK, R. E.; HAWK, J. A. Effect of very high temperatures on the mechanical properties of Al-Fe-V-Si alloy., *Scripta Metallurgica* v.23, p.113-8, 1989.

GREGORY, E.; GRANT, N. J. High temperature strength of wrought aluminum powder products. *AIME Transaction, Journal of Metals*, v.200, p.247-52, 1954.

LENEL, F. V.; BACKENSTO, A. B.; ROSE, M. V. Properties of aluminum powders and of extrusions produced from them. *AIME- Transaction, Journal of Metals*, v.209, p. 124-30, 1957.

MANNA, I., CHATTOPADHYAY, P. P., BANHART, F., FECHT, H. J. Solid state synthesis of amorphous and/or nanocrystalline Al₄₀Zr₄₀Si₂₀ alloy by mechanical alloying, *Materials Letter* v.58, 3-4, p.403-407, 2004.

MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G.; MOCELIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. *Ceramic International*, v.23, p. 39-44, 1997.

PASSOS, T. A.; COELHO, R. E.; GOMES, R. M.; LIMA, S. J. G. Evolução microestrutural de liga leve Al-Fe-Nb-Si em forno de fusão por levitação. II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. 12 a 16 de Agosto de 2002 - João Pessoa PB (In CDR).

RAMANAN, V. R. V.; SKINNER, D. J.; ZEDALIS, M. S. On the nature of Icosahedral phases in Al-(Fe,V,Si) alloys. *Mater. Sci. Eng.*, p. 912-6, 1991.

SKINNER, D. J.; BYE, R. L.; RAYBOULD, D.; BROWN, A. M. Dispersion strengthened Al-Fe-V-Si alloys. *Scripta Metallurgica*, v. 20, p.867-72, 1986.

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

SIMBIOSE INDUSTRIAL COM RESÍDUOS SÓLIDOS NO POLO PETROQUÍMICO DE CAMAÇARI - O ESTUDO DE CASO CARAÍBA METAIS

Armando H. Tanimoto

Mestre em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo pela Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia; Grupo de Produção e Pesquisa em Química - GPPQ do Depto. de Administração e Processos Químicos e Industriais do CEFET/BA
Fone/fax: 71 241-1774 e-mail: armando@cefetba.br

Asher Kiperstok

PhD em Tecnologias Ambientais pela UMIST
Instituto de Ciências e Tecnologia da Universidade de Manchester, Reino Unido; Programa de Tecnologias Limpas, TECLIM / Departamento de Hidráulica e Saneamento Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia
e-mail: asher@ufba.br

Péricles Júnior

Mestre em Geociências, opção Geoquímica Ambiental pela UFBA; Programa de Tecnologias Limpas, TECLIM / Divisão de Higiene, Segurança Industrial e Meio Ambiente da Caraíba Metais S.A.
e-mail: pjunior@caraiba.com.br

José Eduardo Ribeiro Copello

Mestre em Administração pela UFBA; Chefe da Divisão de Higiene, Segurança Industrial e Meio Ambiente da Caraíba Metais S.A.
e-mail: ecopello@caraiba.com.br

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de divulgar a prática da Simbiose Industrial no Pólo Petroquímico de Camaçari, começando pelo melhor entendimento do significado de Simbiose Industrial, apresentando referências de estudos de casos pesquisados em outros países e que tivessem o potencial de replicabilidade na região em questão. Segue-se uma breve citação de algumas iniciativas em andamento e uma descrição detalhada do estudo de caso da Caraíba Metais "Aproveitamento da Escória Granulada do Cobre", comercialmente denominada Copper Slag, ganhador do 1º lugar no Prêmio de Desempenho Ambiental da Federação das Indústrias do Estado da Bahia no ano de 2002, na categoria de grandes empresas. E concluindo, citam-se alguns aspectos importantes que podem direcionar as empresas a priorizar ações para melhorar sua eco-eficiência, entre elas a Simbiose Industrial.

PALAVRAS - CHAVE

Ecologia Industrial. Simbiose Industrial. Resíduos Sólidos. Camaçari. Caraíba Metais.

INTRODUÇÃO

A expressão "Simbiose" vem da natureza onde dois ou mais seres de espécies diferentes convivem de forma que a soma de esforços coletivos supera a soma dos esforços individuais. Este tipo de relacionamento promove uma interação social entre os participantes que podem se estender à vizinhança de maneira benéfica.

A Simbiose Industrial aborda predominantemente as atividades industriais e comerciais que incluem o intercâmbio de matéria como sua principal característica.

O conceito implícito de Simbiose Industrial é a metáfora de um ecossistema industrial que imita um

ecossistema natural, onde "[...] o consumo de energia e materiais é otimizado e os efluentes de um processo serve como matéria prima para outro [...]" (Frosch & Gallopoulos apud Garner, 1995). Ela é citada na literatura como a evolução de um sistema regional de mais alta diversidade e complexidade de circulação de matéria, otimizando o uso dos recursos naturais e minimizando a geração de subprodutos.

Iniciando suas atividades em 1963, Kalundborg, na Dinamarca, tem sido o exemplo (GERTLER, 1997; CHERTOW, 2000) de implantação de um sistema de intercâmbio de matéria e energia, entre empresas em uma mesma localidade. Schwarz e Steininger (1997) apresentam uma rede de reciclagem industrial de maior complexidade do que Kalundborg, em uma região da Áustria chamada Styria. KORHONEN (2000) apresenta o exemplo da cidade de Jyvaskyla, Finlândia, como o de uma rede de suprimento de energia organizada a partir de uma usina de cogeração de energia elétrica e vapor. Assim como Kalundborg e Styria, esse sistema desenvolveu-se por razões econômicas e regulatórias, e não por projetos rotulados de ecologia industrial ou simbiose industrial. Kalundborg pode ser considerada um pouco diferente das demais por ter entre suas parceiras a municipalidade de Kalundborg e, de certa forma, soube capitalizar os benefícios de uma ação coordenada.

Outro exemplo envolvendo comunidade e citado por Bequette (1997), Kane (1997) e Klee (1999) apud Chertow (2000) é o das Ilhas Fiji Monfort Boys Town Integrated Biosystem. Esse projeto teve o apoio da Universidade das Nações Unidas com o objetivo de reaproveitar os resíduos de uma cervejaria que eram destinados ao mar, destruindo os recifes de corais das proximidades. O subproduto da cervejaria é usado como substrato para o desenvolvimento de cogumelos; posteriormente são usados como alimentos de alto valor nutritivo para a criação de porcos. Os subprodutos orgânicos gerados pelos porcos são processados em um biodigestor anaeróbico, que geram, além de gases para queima, um subproduto rico em nutrientes que alimentam tanto a criação de

algas como peixes. Estes geram uma corrente rica em nutrientes para a adubação de solo para a agricultura. Este tipo de projeto que envolve tanto a indústria como a agricultura é conhecida como um "biosistema integrado" (Chertow, 2000).

Hardy (2000) analisa, também, os pontos positivos e negativos da integração de biosistemas especificamente a plantação de cogumelos (Integrated Biosystem: Mushrooming Possibilities), Abuyuan (1999) analisa as interações entre empresas de celulose, siderurgia, cimenteira com o setor agrícola (Waste Equal Foods: Developing a Sustainable Agriculture Support Cluster for a Proposed Resource Recovery Park in Puerto Rico) e Becker (1997) sugere as atividades necessárias para se implantar um sistema de Simbiose Industrial a partir de uma cervejaria (AES Thames and Stone Container Corporation: The montville Eco-Industrial System).

O polo de Camaçari apresenta o potencial de um biosistema integrado uma vez que possui empresas de celulose, cervejarias, fábrica de fertilizantes e tem, em praticamente todas as empresas, geração de resíduos de podas de árvores, aparas de grama e restos de alimentos. Todo esse material é coletado e enviado para um mesmo destino (aterro sanitário da LIMPEC), o que favorece sua recuperação.

Está em andamento, pelo Instituto de Biologia da UFBA, um projeto de classificação do lixo doméstico do município de Camaçari, com o objetivo de desenvolver a recuperação de material orgânico para a fabricação de fertilizante através da compostagem. Os refeitórios das indústrias podem ser fonte potenciais de material para esse tipo de atividade. A Caraíba Metais entre 1994 a 1998, fez uso desta técnica, com estes mesmos materiais (aparas de podas e restos de alimentos do refeitório), aplicou internamente na área de paisagismo com resultados surpreendentes no desenvolvimento das espécies cultivadas nos parques e jardins.

A interação das atividades industriais com as urbanas tem sido pesquisadas por Drummond (1998) quando analisa a eficácia da Simbiose Industrial para o reaproveitamento de resíduos de comida envolvendo restaurantes, padarias, supermercados, hotéis entre outros (Efficacy of Industrial Symbiosis for Food Residues in the Greater New Haven Area). Alexander (2001) analisa não só os aspectos ambientais mas também os aspectos econômicos, sociais e de qualidade de vida para a população envolvida (Food Cycling within New Haven, Connecticut: Creating Opportunities for economic, Civic and Environmental Progress Through Industrial Symbiosis). O potencial de envolvimento da comunidade e academia em projetos dessa natureza tem se tornado atraente do ponto de vista social através de melhorias das condições de vida da população, que agrega valor a material antes descartado no lixo.

Os projetos de biodiesel¹ em discussão atualmente tem diversas fontes de matéria prima. Uma delas é o óleo comestível usado em cozinhas industriais. Nesse aspecto, o polo de Camaçari torna-se um potencial fornecedor desse subproduto que hoje, salvo raras iniciativas de segregação interna, vai todo para o sistema de efluente líquido a ser tratado na Cetrel.

Algumas práticas de simbiose industrial já são realizadas no polo, independente de serem ações sistêmicas para minimizar o impacto ambiental, todas elas têm uma sustentabilidade econômica atraente

para as empresas envolvidas. Identificou-se diversas iniciativas com essa característica. Uma delas, o reaproveitamento da escória granulada do cobre da Caraíba Metais, foi vencedora do prêmio de Desempenho Ambiental da Federação das Indústrias do Estado da Bahia no ano de 2002, na categoria de grandes empresas. Espera-se que com a divulgação de casos de sucesso como esse, sejam desenvolvidas novas experiências de Simbiose Industrial por outras empresas.

REAPROVEITAMENTO DA ESCÓRIA GRANULADA DO COBRE (CARAIBA METAIS, 2002)

a) caracterização

A Caraíba Metais, fundada em 1969 no município de Dias D'Ávila, atualmente é a maior e mais importante empresa do grupo Paranapanema². Conta com aproximadamente 832 colaboradores diretos e 756 indiretos. Tem como matéria prima o minério concentrado de cobre, oriundo de importação (87%) do Chile, Estados Unidos entre outros países, e da Mineração Caraíba (13%), localizada no município de Jaguarari - BA. É a única fabricante no Brasil de cobre eletrolítico, com capacidade instalada de 220.000 t/ano e atende 75% da demanda nacional. Trabalhando com uma matéria-prima (minério concentrado) a base de cobre (30%), enxofre (30%), ferro (30%) e sílica (10%) tem uma grande geração de subprodutos e resíduos de compostos de enxofre e ferro.



Fig. 1 Escória do cobre
Fonte: CARAIBAMETAIS (2002)

O enxofre é transformado em 440 mil t/ano de ácido sulfúrico, óleo e SO₃ líquido, que são consumidos na sua totalidade por empresas da região. O ferro sai na forma de escória de cobre (360 mil t/ano), formado a partir da sua estabilização e de outros componentes contidos no minério bruto, não aproveitável no processo.

A escória do cobre é gerada nos processos de fusão e refino do minério concentrado de cobre, e o ferro contido no concentrado reage e se estabiliza em um silicato ferroso, a Faialita, principal constituinte da escória. Na unidade de granulação, a escória líquida, a alta temperatura, entra em contato com um jato de água e se solidifica na forma de pequenos grãos. A

escória representa 73% em massa do resíduo gerado pela Caraíba. Após 20 anos de operação, a empresa acumulou cerca de quatro milhões de toneladas dessa escória, produzindo um impacto visual agressivo e ocupando uma área nobre que poderia ser utilizada com outras finalidades produtivas.

Tabela 1 Composição química da escória do cobre

Faialita (2FeO:SiO ₂)	≤ 85,0 %
Óxidos e Silicatos de Al, Ca e Mg	≤ 11,0 %
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	≤ 5,0 %
Cobre (estabilizado como óxido, sulfeto e silicato)	≤ 5,0 %
Outros metais	≤ 2,0 %
Densidade	3,30 a 3,90 g/cm ³

Fonte: CARAÍBA METAIS, 2002.

b) Fatores motivadores que levaram à Simbiose Industrial

Em 1991 iniciou-se o processo de Gestão da Qualidade Total na Caraíba, quando foram relacionadas as grandes questões (ambientais, tecnológicas, mão de obra, etc) que precisavam ser abordadas pela empresa. A partir das diretrizes definidas pela alta administração, a geração de resíduos, mais especificamente a escória do cobre, desencadeou um processo de repensar e foi discutido o alto volume de resíduo enviado para estocagem interna. Observou-se que em médio prazo, o que internamente começava a chamar a atenção pela interferência na paisagem, poderia ser alvo de questionamento pela comunidade circunvizinha ou até mesmo pelo órgão ambiental. No ano seguinte, com a elaboração do Plano de Gerenciamento Ambiental definiu-se como meta o reaproveitamento ou reciclagem externa da escória do cobre. Para isso formou-se uma equipe de estudo com técnicos da área ambiental e de tecnologia, onde duas linhas de ação foram trabalhadas: (i) Conhecer as características da escória produzida e compará-la com a gerada por outras "smelters", (ii) pesquisar em empresas de mesma tecnologia o destino dado a esse resíduo.

Nesse mesmo período, intensificou-se o intercâmbio técnico entre a Caraíba e suas congêneres, além da participação de seus técnicos em seminários internacionais que buscavam práticas e padrões de referências para balizar os programas institucionais da empresa.

Antecedendo a cada seminário ou visita técnica, era elaborado um conjunto de itens (*check list*) a serem avaliados e a questão ambiental passou a ter importância crucial nesses encontros. Foi criado um clima organizacional favorável para transformar a Caraíba em uma empresa de classe mundial.

Algumas referências sobre o uso da escória foram obtidas. Por exemplo, na Alemanha e Holanda este subproduto era usado para firmar encostas de barragens. Nos Estados Unidos e Coreia o mesmo era usado para jateamento de superfícies metálicas, e no Japão como agregado na construção civil. Paralelamente a essa pesquisa externa, em 1992, foram firmados convênios, primeiro com o Centro de Pesquisa de Energia Elétrica - CEPTEL, e posteriormente com a Universidade Estadual de Feira de Santana-UEFS e Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, visando caracterizar e definir

aplicações potenciais onde esse resíduo pudesse ser reinserido na cadeia produtiva agregando valor ao produto manufaturado. Como resultado das pesquisas foram identificadas as seguintes aplicações:

- Matéria-prima para fabricação de cimento;
- Abrasivo para o jateamento de superfícies metálicas;
- Agregado miúdo para a construção civil, sendo utilizado em concretos, argamassas, colchão drenante, base para pavimentação;
- Componente aditivo para asfalto e pisos industriais;
- Leitões drenantes para percolação de líquidos;
- Controle de erosão em encostas e Taludes.h

As duas primeiras aplicações respondem atualmente por 95% do reaproveitamento da escória do cobre. As demais não tiveram o mercado desenvolvido como o esperado.

Em seguida, deu-se a ampla divulgação dos resultados obtidos através da dissertação de mestrado (MOURA, 1993), artigos em periódicos especializados (MOURA, 1994) e tese de doutorado (MOURA, 2000), que confirmavam os benefícios do uso da escória como agregado na construção civil e como aditivo ao cimento Portland.

Em 1993, com a proibição do uso de areia para jateamento de superfície metálica no estado do Rio de Janeiro, em virtude do surgimento de doenças ocupacionais (silicose), a escória do cobre foi testada como potencial substituto. Após um ano de experimentos, seu uso foi aprovado. Surgiu, então, o primeiro grande mercado consumidor, uma vez que como agregado da construção civil não houve aceitação pelo mercado local, apesar dos resultados técnicos positivos dos estudos realizados.

Em 2001, surgiu a demanda do segmento cimenteiro, quando foi firmado um convênio para desenvolver o reaproveitamento da escória como aditivo misturado com o clínquer, na etapa da moagem do cimento. Pesquisa conduzida por técnicos da própria cimenteira, chegou a resultados positivos, mas a negociação só foi concluída após a inclusão de um novo parceiro, a Ferrovia Centro Atlântica FCA, responsável pelo transporte da escória até a cimenteira, utilizando os vagões vazios de retorno de minério transportado. Como resultado, a indústria cimenteira é responsável hoje pelo reaproveitamento de 75% da escória comercializada.

A legislação ambiental (BAHIA, 2001) estabelece um rígido controle sobre a transferência e destinação dos resíduos classificados como Classe I (perigosos) e II (não inerte) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987). A comercialização da escória, pelo fato de ser classificada pela NBR-10.004 como classe III não necessita desse tipo de controle do órgão ambiental, portanto livre para ser comercializada, dependendo somente da sua inclusão como substância produzida no processo de licença de operação. A pesquisa realizada foi financiada pela própria empresa que vislumbrou um investimento

¹ Biodiesel: Projetos incentivados pelo governo federal através das suas agências de fomento à pesquisa para a produção em escala de diesel usando como matéria prima sementes vegetais (dendê, mamona, girassol, babaçu etc.)

² Maior grupo de metais não ferrosos do Brasil com faturamento acima de R\$1,9 bilhões anuais

necessário para se antecipar a uma demanda ambiental que mais dia menos dia seria real, a exemplo do que acontece em outros países. Ao encontro dessa demanda veio a indústria cimenteira que tem buscado sua sobrevivência no mercado através de alternativas energéticas*. Como consequência desses reaproveitamentos, a comercialização da escória tem cobertos todos os custos de transporte, manuseio, sua especificação de umidade e granulometria para atender ao mercado consumidor, sendo hoje considerado um subproduto constante do portfólio comercial da empresa.

c) Barreiras à implantação das melhorias identificadas

No segmento metalúrgico, os programas da qualidade levaram algum tempo para se institucionalizarem. Isso aconteceu mais rapidamente com a metalurgia do cobre e do alumínio em virtude do alto valor agregado dos seus produtos e a exigência do mercado consumidor. Não ter seu processo certificado por programas da qualidade leva ao adiamento de soluções dos problemas crônicos, inclusive os ambientais. O desenvolvimento do mercado para a aceitação de novos produtos precisa ser tratado com estratégias comerciais que permita a sua viabilidade econômica, principalmente quando o produto a ser substituído tem um baixo custo. Apesar de conhecida a aplicação da escória em jateamento de superfícies metálicas, somente ocorreu depois da proibição do uso da areia em virtude desta provocar doença ocupacional (silicose).

Comenta-se que, mesmo havendo o retorno do uso da areia para atividade de jateamento no estado do Rio de Janeiro, a indústria naval não voltará a usá-la em virtude da qualidade agora reconhecida da superfície jateada com a escória. Além disso, há uma maior preocupação e fiscalização das jazidas de areia pelos órgãos ambientais estaduais, inibindo a sua exploração ilegal. Outro fator positivo é a possibilidade de reuso da própria escória em outros jateamentos. Uma limitação ao desenvolvimento de opções à destinação da escória, é o fato de ser considerado um resíduo inerte, o que não leva a priorização da sua minimização por parte do gerador. Sem a exigência legal de rápida destinação, a mesma fica estocada em pátios abertos sem grandes consequências. Um outro fator limitante à sua comercialização é o seu transporte. Devido ao seu alto peso específico, 3,3 a 3,9 t/m³, não se pode usar o volume útil da carroceria uma vez que normas do DNER limitam um peso máximo permitido por eixo do caminhão, no transporte rodoviário.

d) Identificação dos segmentos beneficiados

É reconhecido o benefício econômico direto para a empresa geradora, uma vez que são eliminadas não só despesas de custos variáveis (mão de obra, transporte interno, limpeza de área) como também melhor utilizadas as áreas que seriam destinadas para estocagem de grandes volumes do resíduo.

Além disso, outras atividades produtivas se beneficiarão, como por exemplo:

- O trabalhador que manuseia o produto diretamente nos serviços de jateamento, pois não provoca silicose, que é a doença ocupacional causada pela utilização de abrasivos à base de silício, principalmente, a areia, como exemplo;
- Setor de construção civil e de cimenteiras, pela oferta de matérias primas de qualidade garantida, como

alternativa para os materiais tradicionalmente utilizados neste segmento, minimizando o consumo dos recursos naturais e o impacto ambiental provocado pela sua exploração;

- Empresas prestadoras de serviços de recuperação de superfícies metálicas, principalmente a naval que utiliza o resíduo como abrasivo no jateamento superfícies metálicas, oferecendo um melhor rendimento e resultando num aumento da produtividade.
- Empresas que trabalham com recuperação de áreas degradadas poderiam utilizar a escória como material de preenchimento de áreas erodidas e contenção de encostas devido às suas características de permeabilidade, porosidade e alto peso específico;
- O meio ambiente, que com a utilização da escória granulada de cobre como substituto da areia e da argila pozolânica, esta última, na indústria cimenteira, reduz o processo de exaustão dos recursos naturais;
- Recuperação de áreas degradadas como material de preenchimento de áreas erodidas.

Observa-se que a mineração de areia é provocadora de impactos ambientais principalmente relacionados à erosão e assoreamento de corpos d'água. Quanto à argila pozolânica, é normalmente obtida nos sedimentos de lagos e lagoas sendo que sua remoção traz alterações à qualidade destes mananciais.

e) Resultados alcançados

Foram identificadas melhorias relacionadas ao desempenho ambiental, produtividade e competitividade da empresa em virtude dos resultados do reaproveitamento da escória de cobre.

Em relação ao desempenho ambiental

- Aumento da eco-eficiência do processo produtivo da Caraíba Metais, onde 84.700 t de material em 2002 deixaram de ser resíduos e foram vendidos como subprodutos, Em 2003 foram comercializadas 106.000 mil t e a meta para 2004 é de 120.000 mil t;
- Eliminação da necessidade de ampliar a área de estocagem de resíduos;
- Redução no volume da montanha de escória granulada de cobre a ser armazenado, com consequente melhoria no impacto visual da localidade;
- Redução no consumo de recursos naturais, através da substituição do uso de: areia nos serviços de limpeza de superfícies metálicas (30 mil t/ano em 2001) como abrasivo para jateamento de superfícies metálicas; argila pozolânica na fabricação do cimento (60 mil t/ano);
- Melhoria no ambiente de trabalho no setor de jateamento (saúde ocupacional) em virtude da substituição da areia pela escória como abrasivo para jateamento, uma vez que elimina o potencial do trabalhador adquirir a silicose;
- Meta de reaproveitamento de 100% da escória gerada, até 2006;
- Melhoria da imagem da empresa através de atividades pró-ativas para a minimização do impacto ambiental perante as partes interessadas, incluindo os órgãos de controle ambiental.

Em relação à produtividade e competitividade

- Aumento da receita da empresa, com melhoria do resultado financeiro, através da sua comercialização.
- Comercialização de um novo produto (copper slag) com valor agregado, com custo de produção relativamente baixo;
- Conquista de novos mercados: construção civil, naval (pintura de chapas metálicas) por apresentar excelente rendimento na aplicação como abrasivo, devido ao elevado poder de abrasão, proporcionando melhor controle da pintura e bom acabamento superficial;
- Conquista de novos mercados na indústria cimenteira ao proporcionar características pozolônicas ao produto final com um custo reduzido;
- Fazendo-se uma comparação da expressividade do projeto e sua relação com os aspectos de produtividade e competitividade da empresa, observa-se que a receita bruta com o reaproveitamento comercial da escória, em 2001, foi equivalente aos gastos da empresa com os programas de monitoramento do ar, gerenciamento de águas subterrâneas, e o tratamento e disposição de efluentes líquidos na Cetrel.
- Para um futuro próximo, está previsto o consumo de mais escória do cobre por outra cimenteira do mesmo grupo, sendo reaproveitada toda a escória produzida.

f) Experiência adquirida (lições) e como isso está sendo replicado para outros projetos

A segunda maior geração de resíduo na Caraíba é da lama de gesso. Convênios foram firmados com a UFBA/CETEM para melhor caracterizá-la e identificar potenciais reaproveitamentos em outros segmentos produtivos, a exemplo do que ocorreu com a escória. Inclusive os testes estão sendo feitos pela mesma cimenteira que hoje reaproveita a escória do cobre. A inserção da área comercial para desenvolver novos mercados tem sido de extrema importância, pois os resíduos passam a ser vistos como oportunidades de negócios e incrementos de receitas.



Fig. 2 Gráfico da Geração de resíduos na Caraíba
Fonte: CARAÍBA METAIS (2002)

CONCLUSÃO

Pela característica peculiar de uma metalúrgica do cobre que transforma em produto final somente 60%³ da sua matéria prima, a necessidade de identificar potenciais consumidores de seus subprodutos, praticando, assim, a simbiose industrial, tem sido de extrema importância para a melhoria dos seus índices de ecoeficiência.

O amadurecimento nas relações entre potenciais geradores e consumidores passa pelo compartilhamento de informações técnicas e flexibilidade nas negociações comerciais. É importante

que se discuta tecnicamente as possibilidades de modificações no processo gerador para reduzir um determinado poluente, para que uma corrente possa servir como matéria prima para outro processo consumidor. No caso da escória do cobre, foram implantadas duas etapas de processamento, uma de peneiramento e outra de secagem, para adequar a granulometria e teor de umidade dos subprodutos finais, adequando-se às especificações dos clientes. Além disso, esse tema originou uma dissertação de mestrado "Escória de Cobre no Brasil: Discussão das características de produção e alternativas de aplicação como sub produto ambientalmente compatível" (ANDRADE JUNIOR, 2003).

Kincaid (2001) comenta que oportunidades de reaproveitamento de subprodutos no estudo de caso em Triangle J. foram identificadas durante visitas técnicas feitas por potenciais consumidores às instalações do gerador. Além disso, é necessário a quebra da relação "cliente x fornecedor" tradicional, onde o fornecedor estabelecia o valor de venda após determinar a sua margem de lucro, o que pode não atender às necessidades do cliente, ficando as duas partes sem negociação. A visão de "minha empresa" para "nossa empresa" (HATCH, 2001) precisa ser praticada como forma de implantar os conceitos de parcerias onde o gerador pode reduzir o seu valor de venda ou até mesmo investir nas instalações do parceiro, a após o retorno do investimento ter sido recuperado, haver uma nova negociação no preço do subproduto.

Portanto, a experiência da Caraíba, assim como as praticadas em outras empresas, devem ser divulgadas para incentivar outros setores produtivos a investirem em seus sistemas de gestão ambiental, baseado não somente em atender as leis em vigor, mas buscar eficiência e minimização do impacto do seu processo produtivo e produtos vendidos no mercado.

REFERÊNCIAS

ABUYUAN, Alethea et al. Waste Equals Food: Developing a Sustainable Agriculture Support Cluster for a Proposed Resource Recovery Park in Puerto Rico, Yale School of Forestry & Environmental Studies, New Haven, Connecticut, Bulletins Series # 106, 2002. Disponível em:

<http://www.yale.edu/environment/publications/>. Acesso em: jan.2003

ALEXANDER, Daniel et al. Food Cycling within New Haven, Connecticut: Creating Opportunities for Economic, Civic, and Environmental Progress through Industrial Symbiosis, Yale School of Forestry & Environmental Studies, New Haven, Connecticut, Bulletins Series # 106, 2002. Disponível em:

<http://www.yale.edu/environment/publications/>. Acesso em: jan.2003.

ANDRADE JUNIOR, F. S. Escória de Cobre no Brasil: Discussão das características de produção e alternativas de aplicação como subproduto

³ O enxofre também é aproveitado na transformação para ácido Sulfúrico, contribuindo assim para a melhoria do índice em torno de 60%.

*Vide a queima de resíduos como combustível alternativo, e outras fontes de insumos que minimizem a exaustão dos recursos naturais.

ambientalmente compatível. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica USP, 2003.

BECKER, Susan et al. AES-Thames and the Stone Container Corporation: The Montville Eco-Industrial System, Yale School of Forestry & Environmental Studies, New Haven, Connecticut, Bulletins Series # 106, 2002. Disponível em: <http://www.yale.edu/environment/publications/>. Acesso em: jan.2003

CARAÍBA METAIS S.A., Prêmio FIEB de Desempenho Ambiental: Reaproveitamento da Escória Granulada do Cobre, 2002. Salvador-BA: 33 p.

CHERTOW, Marian R. Industrial Symbiosis: Literature and Taxonomy. Annual Review Energy Environment. n.25, p. 313-337, 2000.

DRUMMOND, Kira et al. Efficacy of Industrial Symbiosis for Food Residues in the Greater New Haven Area, Yale School of Forestry & Environmental Studies, New Haven, Connecticut, Bulletins Series # 106, 2002. Disponível em: <http://www.yale.edu/environment/publications/>. Acesso em: jan.2003.

GARNER, Andy; KEOLEIAN, Gregory A. Industrial Ecology: An introduction. Universidade de Michigan. 1995. Disponível em: <<http://www.umich.edu/~nppcpub>>. Acesso em: jul.2002.

GERTLER, Nicholas. Industrial Ecosystems: Developing Sustainable Industrial Structures. 1995. 88 f. Master in Science Thesis, Massachusetts Institute of Technology MIT

HARDY, Catherine et al. Integrated Bio-Systems: Mushrooming Possibilities, Yale School of Forestry & Environmental Studies, New Haven, Connecticut, Bulletins Series # 106, 2002. Disponível em <http://www.yale.edu/environment/publications/>. Acesso em: jan.2003

HATCH. North Texas By Product Synergy Project. 2001a. Disponível em: <<http://www.hatch.ca/sustainabledevelopment/articles/northtexasbpsport.pdf>>. Acesso em: jan.2003.

KINCAID, Judy; OVERCASH, Michael. Industrial Ecosystem development at metropolitan level. Journal of Cleaner Production, v. 5, n. x, p. 117-126, 2001.

KORHONEN, Jouni. Industrial Ecosystem: Using the material and energy flow model of an ecosystem in an industrial system. 131 p. 2000. Doctoral (PhD) Thesis, University of Jyväskylä - Finlândia.

MOURA, W. A. Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo para concreto. 2000, 454 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

_____. Utilização da Escória de Cobre na Construção Civil. 1993, 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana - BA.

_____. Utilização da Escória Metalúrgica do Cobre na Construção Civil. TECBAHIA CEPED, Camaçari, v.9, n.2, p.22-27, mai/ago 1994.

SCHWARZ, E. J.; STEININGER, K. W. Implementing nature's lesson: the industrial recycling network enhancing regional development. Journal of Cleaner Production, v. 5, n. 1-2, p. 47-56, 1997.