

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO VITOR HANISCH DA CUNHA

**NOVO MATERIAL A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DA
FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO E DA PRODUÇÃO DA CAL**

CURITIBA

2015

MARCELO VITOR HANISCH DA CUNHA

**NOVO MATERIAL A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DA
FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO E DA PRODUÇÃO DA CAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsévolod Mymrine

CURITIBA

2015

C972n

Cunha, Marcelo Vitor Hanish da
Novo material a partir da composição dos resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal/ Marcelo Vitor Hanish da Cunha.
– Curitiba, 2015.
51 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE,
2015.

Orientador: Vsévolod Mymrine .
Bibliografia: p. 46-51.

1. Revestimentos - Cerâmica. 2. Cal - Resíduos. 3. Materiais - Testes. 4.
Construção civil. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mymrine, Vsévolod. III.
Título.

CDD: 620.140286



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezesseis dias do mês de dezembro de 2011, na Sala de Aula do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima décima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod A. Mymrine (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Sidnei Antonio Pianaro (UFPG). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **MARCELO VITOR HANISCH CUNHA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“MATERIAL A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO E DA PRODUÇÃO DE CAL”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 16 de dezembro de 2011.

Prof. Dr. Vsévolod A. Mymrine
Orientador

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 9 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 10 |
| 2.1. REVESTIMENTO CERÂMICO | 10 |
| 2.1.1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA | 10 |
| 2.1.2. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA..... | 11 |
| 2.1.3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO | 13 |
| 2.1.4. MATÉRIAS-PRIMAS..... | 13 |
| 2.1.5. RESÍDUOS GERADOS | 14 |
| 2.1.6. APLICAÇÃO DOS RESÍDUOS..... | 15 |
| 2.2. A CAL..... | 16 |
| 2.2.1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA | 16 |
| 2.2.2. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA..... | 16 |
| 2.2.3. APLICAÇÃO..... | 17 |
| 2.2.4. PROCESSO DE FABRICAÇÃO | 19 |
| 2.2.4.1. CALCINAÇÃO..... | 20 |
| 2.2.4.2. HIDRATAÇÃO..... | 20 |
| 2.2.5. CAL VIRGEM..... | 21 |
| 2.2.6. CONTROLE DE QUALIDADE | 22 |
| 2.2.7. RESÍDUOS GERADOS | 22 |
| 2.2.8. APLICAÇÃO DOS RESÍDUOS..... | 23 |
| 3. OBJETIVOS DO TRABALHO | 24 |
| 3.1.1. OBJETIVO GERAL..... | 24 |
| 3.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 24 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 4.1. ORIGEM DOS RESÍDUOS..... | 25 |
| 4.2. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 25 |
| 4.3. DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA OS NOVOS MATERIAIS..... | 26 |
| 4.4. ELABORAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA | 26 |
| 4.5. ENSAIOS REALIZADOS | 27 |
| 4.5.1. GRANULOMETRIA | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 4.5.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) | 27 |
| 4.5.3. RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO UNIAXIAL..... | 28 |
| 4.5.3.1. COEFICIENTE DE RESISTÊNCIA À ÁGUA (C_A) | 28 |
| 4.5.4. ABSORÇÃO DE ÁGUA (A) | 28 |
| 4.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 29 |
| 4.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 29 |
| 4.5.6.1. ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) | 29 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 31 |
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 31 |
| 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NOVOS MATERIAIS..... | 36 |
| 5.2.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS..... | 36 |
| 5.2.2. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE HIDRATAÇÃO E CURA DOS MATERIAIS..... | 38 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 45 |
| REFERÊNCIAS..... | 46 |

RESUMO

Desenvolve-se um novo material a partir dos resíduos da fabricação de revestimentos cerâmicos (RFRC) e do resíduo da produção da cal (RPC), para ser aplicado na construção civil. Caracterizaram-se as composições e as propriedades físico-químicas dos novos materiais e das matérias-primas – quebra queimada (QQ), quebra crua (QC), lodo da estação de tratamentos de efluentes da fabricação de revestimentos cerâmicos (LETE) e o resíduo da produção da cal (RPC). As resistências à compressão uniaxial no 3°, 28°, 180° e 360° respectivamente alcançaram até 5,57; 9,03; 13,90 e 14,21 MPa. Os altos índices de absorção de água no 90° dia (17,92 a 24,62%) não prejudicam o coeficiente de resistência à água (Ca) que variam para as composições entre 0,71 a 0,85. As altas frações mássicas de LETE praticamente não diminuem as propriedades mecânicas dos novos materiais. Através das análises de DRX, MEV foi determinado que durante a hidratação e tempo de cura das misturas ocorreram principalmente três comportamentos nos minerais: dissolução parcial ou completa (cal, caulinita, labradorita, mullita, muscovita, periclásio, portlandita), a síntese de novos minerais (albita, calcita e dolomita e de quantidades significativas de novos materiais amorfos) e neutra, onde as intensidades dos picos praticamente não se alteraram (cristobalita, gelenita, quartzo e zircão). A utilização de resíduos industriais em substituição às matérias-primas naturais deve ser economicamente rentável, através do baixo custo dos resíduos em comparação com os materiais tradicionais. A maior importância para a utilização dos resultados obtidos neste trabalho será para o meio ambiente, tendo em vista a real possibilidade de utilização de diversos resíduos industriais como matéria-prima, como forma adequada de destinação final, prevenindo uma possível contaminação do meio ambiente, e minimização da extração de recursos naturais.

Palavras-Chaves: resíduos de revestimentos cerâmicos, resíduos da cal, novos materiais, construção civil.

ABSTRACT

It develops a new material from the wastes from the manufacture of ceramic tiles and residue from the production of lime to be applied in construction. Characterized the compositions and physicochemical properties of new materials and raw materials - burnt break (BB), raw breaks (RB), sludge from wastewater treatment station in the manufacturing of ceramic tiles (SWTS) and the waste of production of lime (WPL). The uniaxial compressive strength at 3, 28, 180 and 360 respectively reached to 5.57, 9.03, 13.90 and 14.21 MPa. The high rates of water absorption on the 90th day (17.92 to 24.62%) did not affect the water resistance coefficient (WR) for the compositions ranging from 0.71 to 0.85. The high mass fractions of SWTS hardly diminish the mechanical properties of new materials. Through the analysis of XRD, SEM was determined that during hydration and curing time of the mixture occurred mainly in the minerals three behaviors: partial or complete dissolution - lime, kaolinite, labradorite, mullite, muscovite, periclase, portlandite - and, the synthesis of new minerals - calcite and dolomite and significant amounts of new amorphous materials - and neutral, where the intensities of the peaks hardly changed - cristobalite, gehlenite, quartz and zircon. The use of industrial waste in substitution of natural raw materials must be economically profitable through low cost of waste compared to traditional materials. Most important for the use of results from this work will be for the environment, in view of the real possibility of using industrial wastes as raw material, an appropriate way of disposal, preventing a possible contamination of the environment, and minimizing the extraction of natural resources.

Keywords: waste from the production of ceramic tiles, waste from lime production, new materials and construction.

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – Produção mundial da cal..... | 16 |
| TABELA 2 – Produção e consumo da cal no Brasil..... | 17 |
| TABELA 3 – Exigências químicas e físicas da cal virgem..... | 21 |
| TABELA 4 – Composições das misturas trabalhadas..... | 26 |
| TABELA 5 – Composição química das matérias-primas | 31 |
| TABELA 6 – Distribuição granulométrica das matérias-primas..... | 32 |
| TABELA 7 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 10-B e 11 da QQ através de análise por EDS..... | 34 |
| TABELA 8 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-5) e da área da FIGURA 12-B e 13 do RPC através de análise por EDS..... | 35 |
| TABELA 9 – O coeficiente de resistência à água e absorção de água..... | 38 |
| TABELA 10 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 16-B e 17 da mistura A no 180° dia de cura através de análise EDS..... | 43 |
| TABELA 11 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-4) e da área da FIGURA 18-B e 19 da mistura D no 180° dia de cura através de análise EDS..... | 44 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – Principais países produtores de revestimento cerâmico. | 11 |
| FIGURA 2 – Evolução da produção brasileira de revestimento cerâmico..... | 12 |
| FIGURA 3 – Principais países consumidores de revestimento cerâmico. | 12 |
| FIGURA 4 – Fluxograma do processo produtivo de revestimento cerâmico. | 14 |
| FIGURA 5 – As principais regiões produtoras da cal no Brasil. | 18 |
| FIGURA 6 – As principais áreas de consumo da cal no Brasil..... | 18 |
| FIGURA 7 – Fluxograma do processo produtivo da cal. | 19 |
| FIGURA 8 – Difractogramas das matérias-primas utilizadas..... | 32 |
| FIGURA 9 – Micrografias da QQ com indicação dos pontos (1-3) e área referente ao EDS..... | 33 |
| FIGURA 10 – Espectro do EDS dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 10-B da QQ. | 34 |
| FIGURA 11 – Micrografias do RPC com indicação dos pontos (1-5) e área referente ao EDS..... | 34 |
| FIGURA 12 – Espectro do EDS dos pontos (1-5) e da área da FIGURA 11-B do RPC. .. | 35 |
| FIGURA 13 – Mudança da resistências à compressão uniaxial dos materiais durante tempo de cura..... | 37 |
| FIGURA 14 – Difractogramas da mistura A do 28° (A), 90° (B) e 180° (C) dia de cura. .. | 39 |
| FIGURA 15 – Difractogramas da mistura D do 28° (A), 90° (B) e 180° (C) dia de cura. .. | 40 |
| FIGURA 16 – Micrografias da mistura A no 180° dia de cura com indicação dos pontos (1-3) e área referente ao EDS. | 42 |
| FIGURA 17 – Espectro do EDS dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 16-B da mistura A no 180° dia de cura. | 43 |
| FIGURA 18 – Micrografias da mistura D o 180° dia de cura com indicação dos pontos (1-4) e área referente ao EDS..... | 43 |
| FIGURA 19 – Espectro do EDS dos pontos (1-4) e da área da FIGURA 18-B da mistura A no 180° dia de cura. | 44 |

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ABCERAM – Associação brasileira de cerâmica
ABNT – Associação brasileira de normas técnicas
ABPC – Associação brasileira dos produtores de cal
 C_A – Coeficiente de resistência à água
CME – Centro de microscopia eletrônica
CV-C – Cal virgem comum
CV-E – Cal virgem especial
CV-P – Cal virgem em pedra
DRX – Difração de raios-X
EDS – Espectrometria de energia dispersiva
ETE – Estação de tratamentos de efluentes
FRX – Fluorescência de raios-X
LAMIR – Laboratório de análises de minerais e rochas
LETE – Lodo de estação de tratamento de efluentes
LTA – Laboratório de tecnologia ambiental
LTM – Laboratório de tecnologia da madeira
LTQI – Laboratório de tecnologia química inorgânica
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NBR – Normas Brasileiras
QC – Quebra crua
QQ – Quebra queimada
RFRC – Resíduos da fabricação de revestimentos cerâmicos
RPC – Resíduo da produção da cal
UFPR – Universidade Federal do Paraná

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados. A partir do século XVIII, com o surgimento da “onda” industrial, o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações consolidou suas bases técnicas e sociais. O objetivo principal era o crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Este modelo gerou impressionantes excedentes de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos (TOFFLER, 2001).

A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade de seus clientes, melhora os relacionamentos com órgãos ambientais de controle, com a sociedade em geral. Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo (TOFFLER, 2001).

A visão exclusivamente preservacionista pode e deve existir, porém deve ser limitada a regiões específicas, pois hoje é difícil a aceitação de condições de vida que signifiquem abrir mão de confortos materiais já alcançados, ligados ao uso de combustível, energia e bens materiais imprescindíveis à vida moderna. Dentro deste contexto, já está sendo discutido um modelo econômico que considera o valor real para produtos obtidos por meio de matérias-primas não renováveis. Este modelo é denominado de “Capitalismo Natural” e, além de apresentar uma nova forma de calcular os custos industriais, também atribui o ônus do tratamento e beneficiamento dos resíduos a seus produtores (HAWKEN, 2000).

A valorização do capital natural é de tal forma inevitável, que o Instituto *Batelle* (EUA) apontou o desenvolvimento da tecnologia verde (*Green Integrated Technology*), como uma das maiores tendências tecnológicas dos próximos cinquenta anos (HAWKEN, 2000).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. REVESTIMENTO CERÂMICO

2.1.1. Evolução histórica

Segundo COOPER (1987) a origem do nome azulejo provém dos árabes, sendo derivado do termo "azuleicha", que significa "pedra polida". A arte do azulejo foi largamente difundida pelos islâmicos. Os árabes levaram a arte do azulejo para a Espanha e de lá se difundiu por toda a Europa.

Na Pérsia, a arte insuperável dos Sumérios e Babilônios, não se extinguiu e continuava a produzir, além de ânforas, bacias, taças esculpidas e pintadas, maravilhosos azulejos, para revestir fachadas e vestíbulos. Devido à dominação árabe do Mediterrâneo, entre o sexto e o décimo quarto século antes de Cristo, a cerâmica da Pérsia foi difundida, juntamente com sua técnica para a Sicília, Espanha e Ásia Menor (COOPER, 1987).

Para MECO (1993) as primeiras utilizações conhecidas do azulejo em Portugal, como revestimento monumental das paredes, foram realizadas com azulejos importados de Sevilha em 1503, tornando-se uma das mais expressivas artes ornamentais, assumindo grande relevo na arquitetura.

Portugal, apesar de não ser grande produtor de revestimentos cerâmicos, foi o país europeu que, a partir do século XVI, mais utilizou o revestimento cerâmico em seus prédios. Esse gosto pela cerâmica inicia-se a partir de suas navegações iniciadas no século XV quando entra em contato com outras civilizações, fundindo as suas manifestações artísticas com vários desses países (MECO, 1993).

Já no século XV são encontrados Palácios Reais revestidos, em seu interior, com azulejos. Mas é a partir do século XVI, com uma produção regular de revestimento cerâmico no país, que seu uso se torna frequente em igrejas, conventos e nas casas dos nobres da alta burguesia. O uso, em sua maioria, se restringia aos interiores, em forma de tapetes, ou apenas como material ornamental. Quando utilizado exteriormente, limitava-se ao revestimento de pináculos e cúpulas das igrejas, devido o seu alto custo (MECO, 1993).

No século XVIII, o Marquês de Pombal, enquanto Primeiro Ministro de D. João VI, em Portugal, implanta um projeto de industrialização manufatureira no país. Cria-se, então, a Fábrica de Louça do Rato (MORAIS, 1990).

No Brasil, já independente, o uso do azulejo tornou-se, no século passado, bem mais frequente, revelando-se um excelente revestimento para nosso clima. Casas e sobrados de muitas cidades brasileiras apresentam o colorido alegre e inalterável que, há mais de cem anos, o azulejo lhes dá (MASSOLA, 1994).

2.1.2. Importância econômica

Segundo CABRAL (2010) o Brasil participa de forma significativa do mercado mundial de revestimentos. Em 2009, a produção brasileira atingiu 715 milhões de m², o que coloca o país como o segundo maior produtor mundial em quantidade de peças (FIGURA 1). Essa produção propiciou um faturamento estimado em cerca de R\$ 6,5 bilhões. Trata-se de um segmento produtivo desconcentrado, de capital essencialmente nacional, no qual as maiores empresas em conjunto não alcançam 25% do total produção nacional.

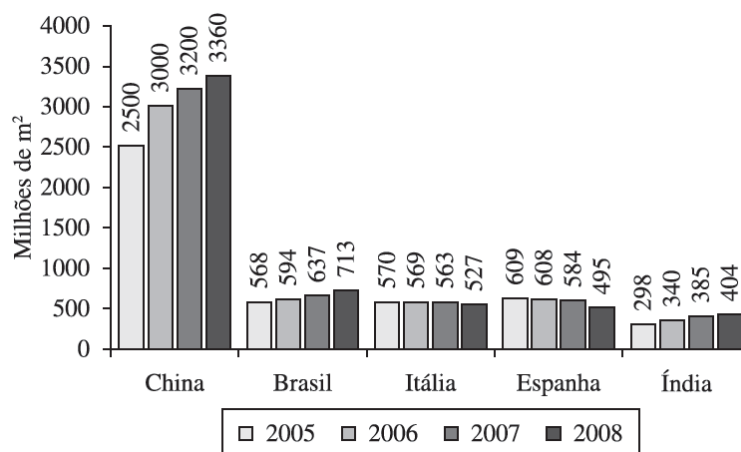


FIGURA 1 – Principais países produtores de revestimento cerâmico.

Fonte: CABRAL, 2010.

Ainda conforme o autor, depois do crescimento robusto verificado na década de 1990, o setor manteve uma expansão sustentada nos anos 2000 (crescimento médio anual em torno de 5%), voltando a uma ampliação expressiva do volume da produção de 19,1% no ano de 2008 (FIGURA 2). Em 2009, alimentado pela demanda doméstica, o nível de produção

conservou-se praticamente estável (aumento de 0,21%), já que as exportações tiveram, mais uma vez, um declínio acentuado, como consequência, principalmente, do arrefecimento da demanda internacional (FIGURA 2).

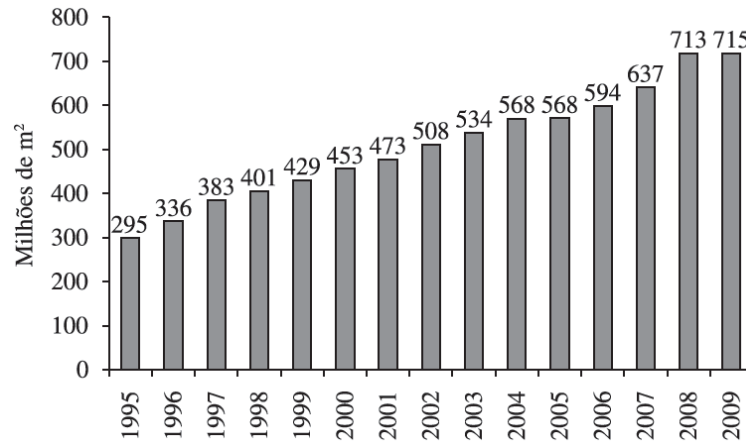


FIGURA 2 – Evolução da produção brasileira de revestimento cerâmico.

Fonte: CABRAL, 2010.

O Brasil é o segundo maior consumidor mundial e, destacadamente, o maior mercado ocidental de cerâmica de revestimentos (FIGURA 3) (CABRAL, 2010).

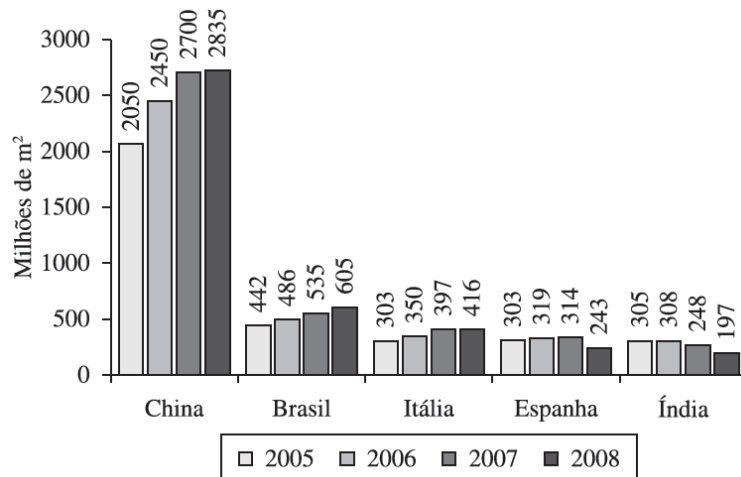


FIGURA 3 – Principais países consumidores de revestimento cerâmico.

Fonte: CABRAL, 2010.

2.1.3. Processo de fabricação

Para EMILIANE (2001) e RICHERSON (2005) os revestimentos cerâmicos são materiais geralmente utilizados para revestir pisos e paredes, produzidos a partir de argilas e outras matérias-primas inorgânicas e conformados por prensagem principalmente, ou por extrusão. As placas são secadas e queimadas a temperaturas de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não, são incombustíveis e não afetadas pela luz.

2.1.4. Matérias-primas

Conforme SÁNCHEZ (2002) os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas que incluem: matérias-primas naturais; matérias-primas beneficiadas e matérias-primas sintéticas de características controladas. Por meio de um processamento adequado, as propriedades dessas matérias-primas são alteradas em composição química, em estrutura cristalina e no arranjo das diversas fases componentes; geralmente pelo menos em uma das etapas do processamento, os materiais são submetidos a temperaturas elevadas para que as propriedades úteis desejadas sejam desenvolvidas.

Na indústria cerâmica tradicional, as matérias-primas são utilizadas, de forma geral, tal como são extraídas da natureza, ou depois são submetidas a um mínimo tratamento, por consequência de requisitos econômicos e das propriedades dos materiais. Sua procedência natural exige, na maioria dos casos, uma homogeneização prévia que assegure a continuidade de suas características (RAHAMAN, 2003).

De acordo com seu comportamento com a água, as matérias-primas cerâmicas dividem-se em matérias-primas plásticas e não-plásticas. Entende-se como plasticidade a propriedade de um material úmido deformar-se sem romper pela aplicação de uma tensão de cisalhamento, permanecendo a deformação quando a tensão aplicada é retirada. Alguns exemplos de matérias-primas plásticas são as argilas e os caulins, enquanto o quartzo, o feldspato e o talco são exemplos de matérias-primas não-plásticas (CAMPANTE, 2003).

2.1.5. Resíduos gerados

No fluxograma abaixo (FIGURA 04) podemos identificar aonde são gerados com maior significância os RFRC.

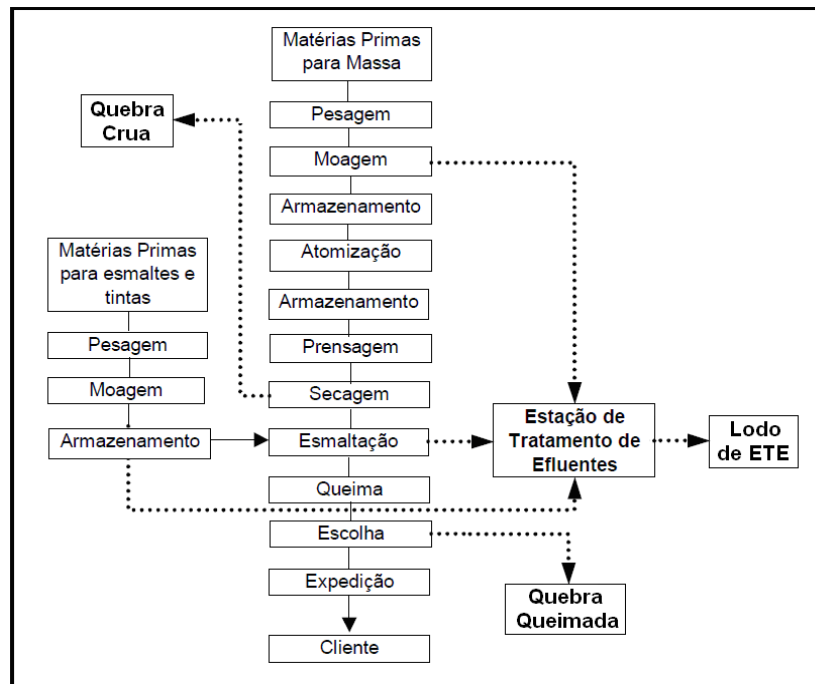


FIGURA 4 – Fluxograma do processo produtivo de revestimento cerâmico.

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2011.

Segundo FERRARI (2002) os resíduos sólidos produzidos durante as etapas de prensagem e moagem, as ditas QC estão sendo retro-alimentadas em quantidades insuficientes para eliminar tal passivo ambiental do processo produtivo. Entretanto, atualmente, o maior problema das empresas cerâmicas são os resíduos gerados após a etapa de queima, denominada QQ. A QQ nada mais é do que o produto cerâmico acabado que apresentou falhas desqualificantes. O volume de material descartado representa, em média, 3,0% de toda a produção nacional de revestimentos cerâmicos. Correlacionando este percentual com a produção efetiva, temos um grande problema ambiental. E a ação de concentrar este material em uma área específica (aterro) constitui-se em uma medida paliativa e também nociva. Por outro lado, o problema na reutilização da QQ reside no fato deste material queimado, por ser muito duro, ter sua introdução diretamente no processo dificultado, já que isto elevaria em muito os custos de processamento do material.

Conforme BRASIL (2004) as indústrias de revestimento cerâmicas, nos processos de preparação de massa, preparação de esmaltes e linhas de esmaltação, (a geração desses resíduos deve-se à limpeza de equipamentos, sobras de produção e, no caso de resíduos de massa, de peneiramentos da barbotina antes da atomização da massa), geram considerável quantidade de emissões, efluentes e resíduos. Os efluentes são tratados em ETE, de onde resulta o lodo que, depois de prensado em filtro-prensa, é compactado em blocos chamados comumente de torta de lodo ou apenas LETE.

2.1.6. Aplicação dos resíduos

Os RFRC estão sendo largamente estudados no mundo inteiro em virtude do grande impacto ambiental que provocam quando são descartados indiscriminadamente na natureza e do enorme potencial que possuem como matérias-primas para formação de novos materiais. As linhas de pesquisas para o reaproveitamento dos RFRC no âmbito global são:

- KUMMER (2007) e RAMBALDI (2007) constaram a viabilidade do resíduo de polimento dos revestimentos como agregado leve da massa de revestimentos internos;
- MODESTO (2003) e BERNARDIN (2006) produziram massa cerâmica contendo uma percentagem das raspas ou quebras geradas do próprio processo;
- MATOS (2010) empregou uma percentagem do LETE no preparo da massa cerâmica;
- COSTA (2005) e LÓPEZ (2007) investigaram a utilização de QQ como agregado reciclado em argamassas para revestimento ou assentamento;
- PUERTAS (2006, 2008 e 2010) incorporou a QQ e o LETE nas matérias-primas do clínquer;
- BERNARDIN (2007) e GENNARO (2007) propuseram a utilização dos resíduos de polimento e LETE como matéria-prima para fabricação de cerâmicos celulares;
- WAJIMA (2009) converteu QQ em zeólita cristalina 13X utilizando o método de fusão alcalina;
- NANDI (2010) pesquisou a utilização de LETE como matéria prima para a produção de esmaltes;
- PUREZA (2007) avaliou a adição de QC e QQ incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional.

2.2. A CAL

2.2.1. Evolução histórica

Embora haja evidências da presença da cal ao longo da maior parte da existência humana, foi somente a partir da civilização egípcia que o produto começa a aparecer com frequência nas construções. Do Egito a arte de manipular a cal passou para a Grécia, a seguir para Roma e depois para as outras regiões mediterrâneas e circunvizinhas (BAUER, 1994).

2.2.2. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

Pela multiplicidade de suas aplicações a cal, virgem e hidratada, está entre os dez produtos de origem mineral de consumo mundial. O produto ganha maior expressão quando se conhece o amplo leque de setores industriais e sociais que dele se utilizam, graças a sua dupla capacidade, reagente químico e aglomerante-ligante (GUIMARÃES, 2002).

Segundo SILVA (2009) a China lidera o ranking da produção mundial da cal, com uma participação de 80% seguida pelos Estados Unidos, que respondem por 9% deste mercado. O Brasil apresenta-se como o quinto maior produtor mundial (TABELA 1), com um consumo per capita ainda incipiente se comparado aos países desenvolvidos.

TABELA 1 – Produção mundial da cal.

| Países | 2006 | 2007 | 2008 |
|--------|---------|---------|---------|
| China | 160.000 | 170.000 | 175.000 |
| EUA | 21.000 | 20.200 | 19.800 |
| Japão | 8.900 | 8.900 | 9.000 |
| Rússia | 8.200 | 8.500 | 8.000 |
| Brasil | 7.060 | 7.400 | 7.300 |
| Total | 205.160 | 215.000 | 218.000 |

Fonte: SILVA, 2009.

A produção brasileira da cal, segundo dados preliminares da Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC. 2009), atingiu em 2008 a 7,3 milhões de toneladas. Desde 2002, a estrutura produtiva da cal vem mantendo crescimentos modestos tendo nos últimos dois anos

apresentado melhor desempenho. Em 2008, manteve o crescimento nos oito primeiros meses, tendo decaído nos quatro últimos, em função da crise financeira, conforme TABELA 2.

TABELA 2 – Produção e consumo da cal no Brasil.

| Ano | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Produção de cal (10 ⁶ Kg) | 6.500 | 6.600 | 6.500 | 6.987 | 7.060 | 7.400 | 7.300 |
| Consumo per Capta (Kg/hab) | 36,8 | 36,9 | 35,8 | 37,9 | 37,5 | 40,0 | 39,8 |

Fonte: ABPC, 2009.

2.2.3. APLICAÇÃO

Conforme GUIMÃRAES (1999) a cal recebe dos técnicos a denominação de material versátil e social, pela multiplicidade de aplicações e pela contribuição ao bem-estar das comunidades. Apesar do volume de sua produção ser inferior aos dos líderes da produção de origem mineral (petróleo, carvão e cascalho), a cal se destaca pelo seu consumo misto, como insumo e como produto.

No Brasil, as diversificadas áreas de consumo da cal são supridas por mais de duzentos produtores distribuídos pelo País. A capacidade de produção de suas instalações varia de um a mil toneladas da cal por dia, e a capacidade instalada é de nove milhões de toneladas ao ano (RIBEIRO, 2002).

Para BAUER (1994) o uso da cal no Brasil caracteriza-se por:

- Dispersão geográfica das suas unidades de fabricação – face às ocorrências de calcários dolomitos por quase todo o território nacional;
- Facilidade e abundância da sua oferta – ainda que para cales especiais, o suprimento às vezes implique transporte mais longo;
- O seu baixo custo – o menor entre os reagentes químicos alcalinos e os aglomerantes cimentantes.

Segundo PEREIRA (2009), 73% da produção brasileira da cal são realizadas no sudeste, onde se concentram os maiores produtores, principalmente em Minas Gerais, vindo logo a seguir São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Na Região Sul, que participa com

14% do mercado produtor brasileiro, a grande produção vem do Estado do Paraná. Na região Nordeste, encontram-se 6% da oferta brasileira da cal. O Rio Grande do Norte destaca-se como grande produtor dessa região. Na FIGURA 5 podemos identificar as principais regiões produtoras da cal no Brasil.



FIGURA 5 – As principais regiões produtoras da cal no Brasil.

Fonte: PERREIRA, 2009.

De acordo com GUIMARÃES (2002) as muitas aplicações que a cal tem no Brasil, as principais são nas áreas industriais, conforme observado na FIGURA 6.

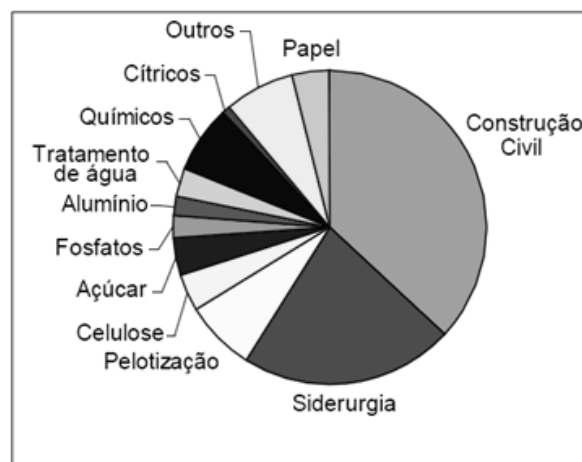


FIGURA 6 – As principais áreas de consumo da cal no Brasil.

Fonte: SILVA, 2009.

2.2.4. PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Pela tradição, múltipla utilidade e benefícios sociais e econômicos, a cal é o principal produto derivado dos calcários, dolomitos e conchas calcárias. É obtido através de uma reação química simples, calcinação, mas requer conhecimento e habilidade para alcançar o padrão de qualidade ideal. Outra característica do produto são as amplas possibilidades da sua escala de fabricação, em fornos rudimentares, de pequena produção, até fornos de alta tecnologia e produção volumosa, o que a tornou conhecida em todo o mundo (COELHO, 2009).

Conforme GUIMARÃES (2002), o fluxograma (FIGURA 7) representa o volume e o refinamento da tecnologia envolvida na fabricação do mais popular reagente químico (aglutinante) desde a mineração até o mercado consumidor.

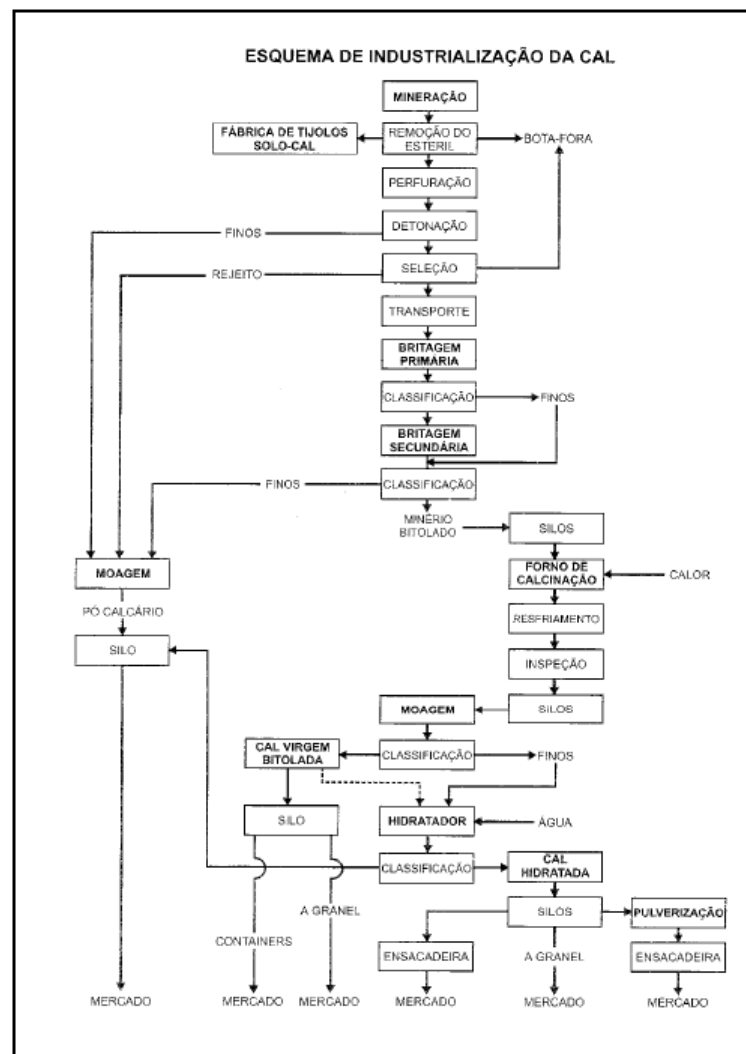


FIGURA 7 – Fluxograma do processo produtivo da cal.

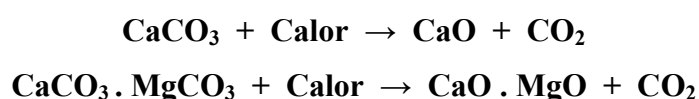
Fonte: GUIMARÃES, 2002.

2.2.4.1. CALCINAÇÃO

Segundo COELHO (2009), o processo de calcinação consiste na reação química de decomposição térmica dos calcários e/ou mármore de composição cálcica, magnesiana ou dolomítico, para formar cal virgem, cal aérea ou cal viva, com liberação de CO₂. Sendo que:

- A calcinação do calcário/mármore cálcico ocorre a partir de 900 °C, portanto, o forno precisa estabilizar a queima num patamar um pouco superior a esta temperatura;
- A calcinação do calcário/mármore dolomítico inicia-se entre 500 e 600 °C, dependendo da composição da rocha. Os tipos mais ricos em óxido de magnésio iniciam a calcinação em temperaturas mais baixas. Os fornos para queima deste tipo de rocha devem atingir uma temperatura pouco superior a 700 °C para concluir o processo de calcinação.

Representação química da reação:

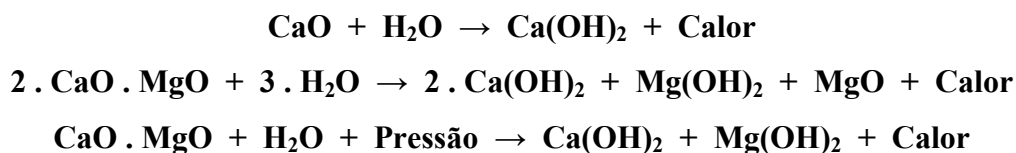


A termodinâmica fornece as duas informações básicas da calcinação, relacionadas com a reação e ligadas às condições de temperatura, calor e pressão.

2.2.4.2. HIDRATAÇÃO

O processo de hidratação é uma clássica reação química de fases sólido-líquido, dependendo do volume de água utilizada para a reação, o produto final pode ser seco ou com aspecto de creme, lama, leite ou solução saturada (COELHO, 2009).

Representação química da reação:



O calor que acompanha as reações exotérmicas é considerável, 272 kcal/kg para as cales altas em cálcio e 211 kcal/kg para as dolomíticas.

2.2.5. CAL VIRGEM

Segundo a ABNT, através da NBR 6453/2003, a cal virgem é o Produto obtido pela calcinação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio, constituído essencialmente de uma mistura de óxido de cálcio e óxido de magnésio, ou ainda de uma mistura de óxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de cálcio.

A cal virgem deve ser denominada conforme as exigências químicas e físicas, indicadas na TABELA 3, pelas seguintes siglas: cal virgem especial (CV-E), cal virgem comum (CV-C) e cal virgem em pedra (CV-P).

TABELA 3 – Exigências químicas e físicas da cal virgem.

| Compostos | CV-E | CV-C | CV-P |
|---|----------|----------|----------|
| Anidrido carbônico (CO ₂) | ≤ 6,0 % | ≤ 12,0 % | ≤ 12,0 % |
| Óxidos totais na base não volátil (CaO _{TOTAL} + MgO _{TOTAL}) | ≥ 90,0 % | ≥ 88,0 % | ≥ 88,0 % |
| Água combinada | ≤ 3,0% | ≤ 3,5% | ≤ 3,0% |
| Retido em peneira 1,00 mm | ≤ 2,0% | ≤ 5,0% | ≥ 85,0 % |
| Retido em peneira 0,30 mm | ≤ 15,0% | ≤ 30,0% | - |

Fonte: ABNT NBR 6453, 2003.

O teor de óxidos totais na base de não voláteis deve ser calculado como segue:

$$\text{Óxidos totais na base não volátil} = \frac{(\%CaO_{TOTAL} + \%MgO_{TOTAL})}{100 - \%Perda\ ao\ fogo} \times 100$$

O teor de água combinada deve ser calculado como segue:

$$\text{Água combinada} = \% \text{Perda ao fogo} - \% \text{Anidrido carbônico}$$

2.2.6. CONTROLE DE QUALIDADE

Segundo GUIMARÃES (2004) o controle de qualidade é outro fator de relevante importância para o produtor e o consumidor. As características físicas e químicas da cal virgem, assim como os métodos e os equipamentos de análise, são controladas por vinte e cinco normas técnicas registradas no INMETRO. Tais normas estão enquadradas na lei 4.150, de 22/11/1962, de obediência obrigatória nos serviços públicos concedidos pelo Governo Federal.

As dosagens das características físicas (granulometria, estabilidade, retenção de água, plasticidade, incorporação de areia, densidade, superfície específica, ângulo de repouso, razão de sedimentação e outros), e físico-químicas (reatividade, sílica insolúveis, óxido de ferro e alumínio, óxido de cálcio, óxido de cálcio, óxido de magnésio, anidrido carbônico, perda ao fogo, enxofre, óxidos não hidratados, potássio, sódio, fósforo e outros) são executadas por equipes especializadas de laboratório de institutos oficiais e de empresas de grande porte (GUIMARÃES, 2004).

2.2.7. RESÍDUOS GERADOS

Para SILVA (2009) a maior importância para a utilização dos resultados obtidos nos trabalhos sobre reutilização do RPC, pode ser para o meio ambiente, tendo em vista os elevados números de geração destes resíduos anteriormente citados e a real possibilidade de reduzir significativamente os depósitos de resíduos da cal atualmente existentes. Com exceção das grandes empresas que atuam com modernas técnicas, a maioria da produção da cal se dá de maneira altamente impactante, tanto pela escavação de grandes cavas, como pela emissão de gases e partículas poluentes durante o processo de fabricação desses derivados.

2.2.8. APLICAÇÃO DOS RESÍDUOS

O RPC está sendo largamente estudado no mundo inteiro em virtude do grande impacto ambiental que provocam quando é descartado indiscriminadamente na natureza e do enorme potencial que possuem como matéria-prima para formação de novos materiais, através da sua propriedade como ligante. As linhas de pesquisas para o reaproveitamento do RPC no âmbito global são:

- AL-SAYED (2004) e DO (2007) constataram que a utilização do RPC como agregado em misturas asfálticas de pavimentação, eleva as propriedades físicas e químicas da mistura asfáltica;
- ARCE (2009) empregou o RPC para imobilizar os resíduos gerados no processo de pintura, através da carbonatação acelerada destes contaminantes;
- AL-KHAJA (2003) estudou a utilização do RPC como agregado mineral nas diversas misturas de argamassa;
- BULEWICZ (2008) alcançou mais de 70% de dessulfuração dos gases de combustão da queima do carvão em leitos fluidizados quando incorporou RPC a alimentação do forno;
- KUMAR (2003) e MARINKOVIC (2007) viabilizaram a utilização do RPC como matéria-prima para a fabricação de tijolos;

Vários pesquisadores no Brasil, tais como CORRÊA (2005) e CUNHA (2007) e no mundo, tais como MYMRINE (1978, 1981 e 2001), SEZER (2006), MUN (2006) e SHEN (2007) pesquisaram o RPC como ligante em bases de estradas, nas fundações de complexos militares e no desenvolvimento de novos materiais, todos os pesquisadores citados convergem para os mesmos objetivos: obter parâmetros aceitáveis em relação às especificações de engenharia e reutilizar um passivo ambiental de maneira simples e economicamente eficiente.

Os trabalhos citados na revisão bibliográfica pesquisaram separadamente os resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal. O presente trabalho vem preencher uma lacuna existente na área de desenvolvimento de novos materiais a base de resíduos. As elevadas quantidades destes resíduos geram grande impacto ambiental quando são descartados indiscriminadamente na natureza. Este trabalho apresenta uma solução de utilização dos resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal com alta eficiência ambiental e econômica.

3. OBJETIVOS DO TRABALHO

3.1.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de um novo material, obtido pela composição dos resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal, com propriedades mecânicas exigidas pela ABNT e ambientalmente corretos.

3.1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- Desenvolver um método ambientalmente correto para utilização dos resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal com propriedades mecânicas exigidas pela ABNT;
- Pesquisar processos físico-químicos de interação de componentes de mistura inicial e de formações de estruturas de materiais desenvolvidos para ter possibilidade dirigir as propriedades mecânicas dele;
- Desenvolver as tecnologias de fabricação dos novos materiais em escala de usina piloto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ORIGEM DOS RESÍDUOS

A empresa de revestimentos cerâmicos localizada na região de Campo Largo – PR forneceu três tipos de resíduos britados: a quebra queimada (QQ), a quebra crua (QC) e o lodo da estação de tratamento de efluentes (LETE).

A fábrica de cal localizada na região de Colombo – PR forneceu o resíduo da produção da cal (RPC) - a cal mal queimada que servirá nestes experimentos como ligante nas misturas. A qual não atendeu as especificações da NBR 6453/2003.

4.2. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O método adotado para coleta, preparo e fabricação dos novos matérias foram:

1. Coleta – as amostras de RFRC foram fornecidas britadas em pedaços pequenos e o RPC foi fornecido em pó;
2. Moagem – após o fornecimento, a amostras de RFRC pelo moinho-de-bola por 90 min, para a obtenção de partículas com menor granulometria;
3. Peneiramento – após a moagem, os RFRC e RPC foram peneirados em peneira com malha 24, 42, 60 e 80 mesh. O peneiramento tem como objetivo ampliar a capacidade de ligação dos materiais;
4. Secagem – os resíduos foram secos em estufa a 100 °C por vinte e quatro horas;
5. Pesagem – a pesagem dos resíduos ocorreu conforme as composições definidas em balança de precisão com quatro casas decimais;
6. Mistura – após a pesagem de cada composição os resíduos em pó foram bem misturados em recipientes fechados;
7. Hidratação – cada uma das composições teve um percentual definido de água adicionada, para efetuar a hidratação das misturas e proporcionar a ligação entre os mesmos. O tempo de espera definido para a hidratação foi de 40 minutos antes da compactação;

8. Compactação – depois de decorrido o tempo de hidratação, as misturas foram compactadas em prensa hidráulica com uma carga de 5 MPa, utilizando molde cilíndrico para fabricação dos corpos de prova;
9. Cura – o processo empregado é o de cura a seco.

4.3. DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA OS NOVOS MATERIAIS

A escolha das composições que foram objeto deste trabalho ocorreu pelas análises preliminares, onde diversas composições foram elaboradas, variando o percentual do RPC e RFRC. Pelos resultados de resistência a compressão uniaxial, algumas destas composições foram descartadas.

Após a realização dos testes preliminares, foram definidas seis misturas entre as matérias-primas, conforme demonstrado na TABELA 4. A quantidade de água foi determinada experimentalmente para cada composição da mistura.

TABELA 4 – Composições das misturas trabalhadas.

| Mistura | Resíduos (%) | | | |
|---------|--------------|-----|------|-----|
| | QQ | QC | LETE | RPC |
| A | 85 | --- | --- | 15 |
| B | 90 | --- | --- | 10 |
| C | 95 | --- | --- | 05 |
| D | 25 | 30 | 30 | 15 |
| E | 30 | 30 | 30 | 10 |
| F | 35 | 30 | 30 | 05 |

4.4. ELABORAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para cada uma das seis composições trabalhadas foram confeccionados dez corpos de prova por idade. As idades trabalhadas foram: 1, 3, 7, 14, 28, 60, 90, 180 e 360 dias. Perfazendo um total de 540 corpos de prova cilíndricos nas dimensões de 20 mm x 20 mm.

As dimensões trabalhadas nos corpos de prova foram definidas em função do tipo de moldagem e equipamentos disponíveis. O molde utilizado na confecção dos corpos de prova

foi fabricado em aço, material não absorvente e quimicamente inerte aos resíduos trabalhados, com as seguintes dimensões internas: 20 x 60 mm.

A compactação dos corpos de prova foi realizada com uma prensa manual da marca Schultz com capacidade de carga de 15 toneladas, do LTA da UFPR.

A pressão empregada para a pré-carga foi de 5 MPa, o tempo de permanência dos corpos de prova a esta pressão é de 30 segundos. De forma a minimizar a variabilidade dos dados, todos os corpos de prova foram moldados pela mesma pessoa.

4.5. ENSAIOS REALIZADOS

4.5.1. Granulometria

O ensaio de granulometria é o processo utilizado para a determinação da percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada. Através dos resultados obtidos desse ensaio e as equações são possíveis à determinação dos módulos de finura (MF) e dos diâmetros geométricos médios (DGM). Para o ensaio granulométrico foi utilizado quatro peneiras com malhas 24, 42, 60 e 80 mesh, pertencente ao LTQI da UFPR.

$$MF = \frac{\text{Soma do retido acumulado}}{100}$$

$$DGM = 104,14 \times 2^{MF}$$

4.5.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Segundo NASCIMENTO (1999) a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda é uma técnica analítica multielementar, bastante versátil e parcialmente não destrutiva, que possibilita a determinação da composição química de amostras sólidas diversas. Esta técnica baseia-se na separação e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiados com um

feixe de raios X primário, produzido pelo equipamento. O equipamento utilizado para a leitura das amostras foi um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial, marca Philips e modelo PW 2400, disponível no LAMIR.

4.5.3. Resistência mecânica à compressão uniaxial

A resistência mecânica à compressão uniaxial está diretamente relacionada à qualidade do material, à sua estrutura interna e ao seu desempenho em termos mecânicos e conseqüentemente à sua durabilidade. Os resultados encontrados podem fornecer parâmetros para a viabilidade de aplicação do material na construção civil. Os ensaios foram realizados no LTM da UFPR, em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 30.000, com base na NBR 5739/2007.

4.5.3.1. Coeficiente de resistência à água (C_A)

O coeficiente de resistência à água foi determinado pela equação, Onde R_{SAT} é a resistência à compressão uniaxial dos copos de prova saturados após imersão total em água por 24 horas, e R_{AMB} é a resistência à compressão uniaxial dos corpos de prova em condições ambientes.

$$C_A = \frac{R_{SAT}}{R_{AMB}}$$

4.5.4. Absorção de água (A)

Os ensaios de absorção de água foram executados em conformidade com a NBR 9778/2009, a qual utiliza a equação, Onde M_{SAT} é a massa do corpo de prova saturado após imersão total em água por 24 horas e M_S é a massa do corpo de prova seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

$$A = \frac{(M_{SAT} - M_S)}{M_S} \times 100$$

4.5.5. Difração de raios X (DRX)

Para CULLITY (2001) os raios X são empregados nas mais variadas linhas de pesquisa e a difratometria de raios X é responsável pela análise da estrutura e constituição cristalina, possibilitando a identificação da composição mineralógica da amostra. Isto é possível porque na maioria dos cristais os átomos estão ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. O equipamento utilizado para a leitura das amostras foi um Sistema de Difractometria de Raios X, marca PHILIPS e modelo PW-1830 do LAMIR da UFPR.

4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura permite o estudo da morfologia e topografia de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação (GOLDSTEIN, 2003). O equipamento utilizado para a leitura das amostras foi um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol e modelo JSM – 6360LV do CME da UFPR. O preparo das amostras foi realizado pelo técnico do próprio laboratório e a leitura e varredura microscópica feita pelo Professor PhD. Vsévolod Mymrine.

4.5.6.1. Espectrometria de energia dispersiva (EDS)

A Espectrometria de Energia Dispersiva é uma microanálise que é realizada em conjunto com o MEV. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo

possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos está presente naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado (GOLDSTEIN, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As composições químicas das matérias-primas utilizadas neste trabalho foram determinadas por FRX, as quais são demonstradas na TABELA 5.

TABELA 5 – Composição química das matérias-primas

| Óxidos | Resíduos (%) | | | |
|--------------------------------|--------------|------|------|------|
| | QQ | QC | LETE | RPC |
| SiO ₂ | 62,7 | 59,9 | 55,0 | 1,9 |
| Al ₂ O ₃ | 20,6 | 17,1 | 20,4 | 0,2 |
| CaO | 7,8 | 6,7 | 7,3 | 43,1 |
| MgO | 1,9 | 1,3 | 0,9 | 26,3 |
| K ₂ O | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 0,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,5 | 0,9 | 1,3 | 0,4 |
| TiO ₂ | 1,0 | 0,5 | 1,0 | - |
| Na ₂ O | 0,8 | 1,3 | 0,5 | - |
| ZrO ₂ | 0,2 | 1,2 | 0,1 | - |
| BaO | 0,1 | 0,3 | 0,1 | - |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0,3 | 0,1 | - |
| CO ₂ | - | - | - | 23,6 |
| PF | 1,4 | 7,4 | 11,4 | 27,9 |

A TABELA 5 evidencia que, todos os RFRC tem a soma das composições de SiO₂ e Al₂O₃ acima de 75% e aproximadamente 7-8% de CaO, todos os outros óxidos apresentam teores inferiores a 2%. O RPC tem aproximadamente 70% da soma de CaO e MgO e a fração de CO₂ acima de 20%. A elevada percentagem de perda ao fogo (27,9%) explica o alto teor de CO₂, o qual é gerado pela queima insuficiente do calcário pelo processo produtivo. Em concordância com NBR 6453/2003, a cal utilizada como ligante na construção civil não pode ter teor de impurezas tais como alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂) e óxido de ferro (Fe₂O₃).

A distribuição granulométrica dos os quatro resíduos utilizados como matéria-prima neste trabalho foram determinadas por ensaio de granulometria. Os resultados estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 – Distribuição granulométrica das matérias-primas.

| Abertura (mm) | Retido acumulado (%) | | | |
|------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| | QQ | QC | LETE | RPC |
| 0,710 | 0,90 | 49,68 | 0,42 | 0,12 |
| 0,355 | 14,96 | 71,96 | 40,23 | 5,31 |
| 0,250 | 16,83 | 80,00 | 52,00 | 10,53 |
| 0,180 | 29,20 | 93,00 | 70,00 | 16,30 |
| Finos | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

TABELA 6 mostra que os resíduos QQ, QC, LETE e RPC, apresentam módulo de finura de 0,62; 2,95; 1,63 e 0,32 respectivamente, e seus diâmetros geométricos médios são de 159,63; 802,73; 321,54 e 130,24 μm respectivamente.

As composições mineralógicas das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa foram determinadas por DRX, e seus difratogramas estão expostos na FIGURA 8.

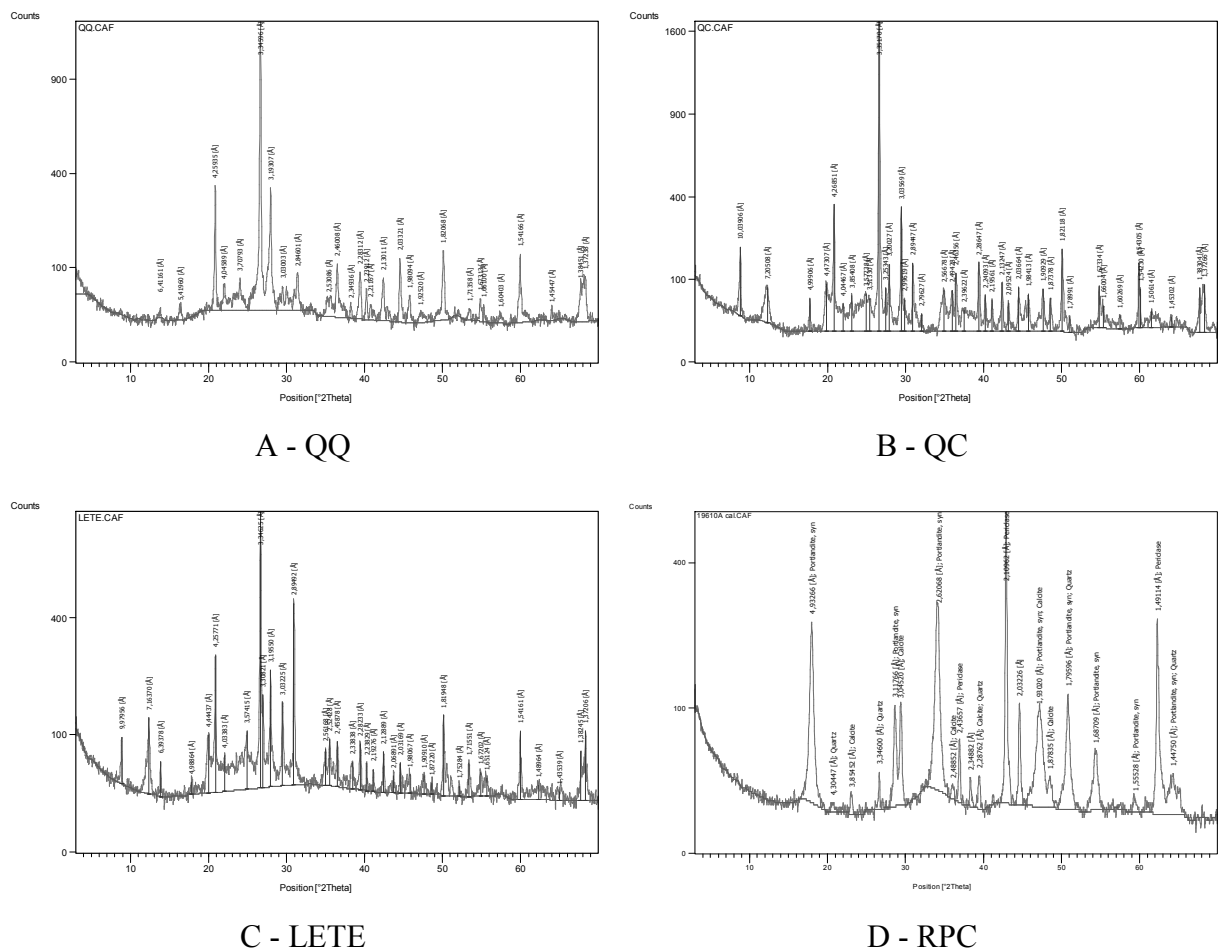


FIGURA 8 – Difratogramas das matérias-primas utilizadas.

A interpretação dos difratogramas de raios X das amostras com grande quantidade de componentes minerais não é completamente exata, já que alguns picos dos diferentes minerais coincidiram. Não obstante desta dificuldade e possíveis identificar a presença dos seguintes grupos de minerais ao analisar a FIGURA 8:

- QQ – Calcita [CaCO_3], Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], Labradorita [$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$], Mullita [$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$] e Quartzo [SiO_2];
- QC – Calcita [CaCO_3], Caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Cristobalita [SiO_2], Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], Muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$] e Quartzo [SiO_2];
- LETE – Calcita [CaCO_3], Caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], Labradorita [$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$], Muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], Quartzo [SiO_2] e Zircão [ZrSiO_4];
- RPC – Cal [CaO], Calcita [CaCO_3], Periclásio [MgO], Portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], Quartzo [SiO_2]

A morfologia e as microanálises da QQ e do RRC utilizadas neste trabalho foram determinadas pelo conjunto SEM-EDS e estão apresentados nas micrografias (FIGURA 9 e 11) e nos espectros (FIGURA 10 e 12).

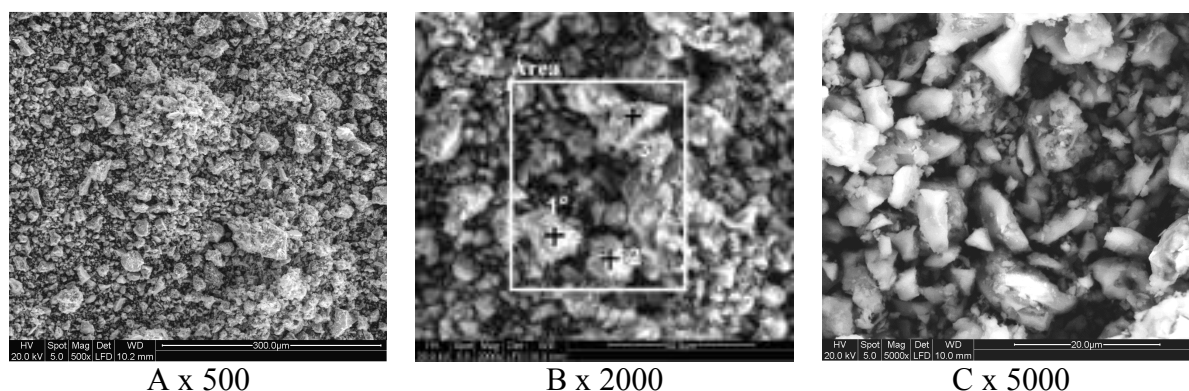


FIGURA 9 – Micrografias da QQ com indicação dos pontos (1-3) e área referente ao EDS.

Nas micrografias da QQ (FIGURA 9) com ampliação de 500, 2.000 e 5000 vezes, observam-se partículas heterogêneas, separadas uma das outras, sem interação química entre si, com diferentes tamanhos e com grande quantidade de poros entre as partículas, e a cada ampliação ficam mais evidentes estas observações.

As microanálises elementares determinadas por EDS da QQ (FIGURA 10 e TABELA 7) permitem determinar as composições químicas da área e dos pontos demarcados na

superfície da amostra (FIGURA 9-B). A grande diferença entre as frações dos elementos químicos presentes nos pontos, confirma o alto nível de heterogeneidade da composição química no micro nível, apesar dos esforços em obter uma mistura homogênea durante a confecção dos corpos de prova.

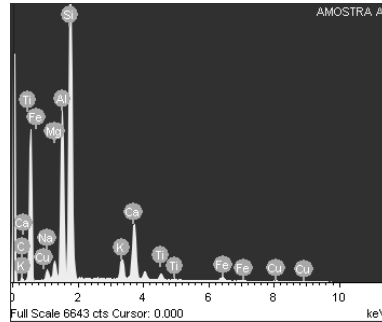


FIGURA 10 – Espectro do EDS dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 10-B da QQ.

TABELA 7 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 10-B e 11 da QQ através de análise por EDS.

| Espectro | C | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Fe |
|----------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| Área | 24,27 | 1,02 | 1,54 | 14,17 | 40,45 | 3,55 | 10,82 | 1,54 | 2,63 |
| Ponto 1 | 25,37 | 0,36 | 0,74 | 8,41 | 53,87 | 2,02 | 7,31 | 0,45 | 1,48 |
| Ponto 2 | 33,56 | 1,83 | 0,84 | 14,67 | 37,07 | 4,91 | 5,36 | 0,57 | 1,18 |
| Ponto 3 | 23,64 | 0,84 | 1,39 | 19,70 | 36,70 | 4,84 | 8,08 | 0,73 | 4,18 |

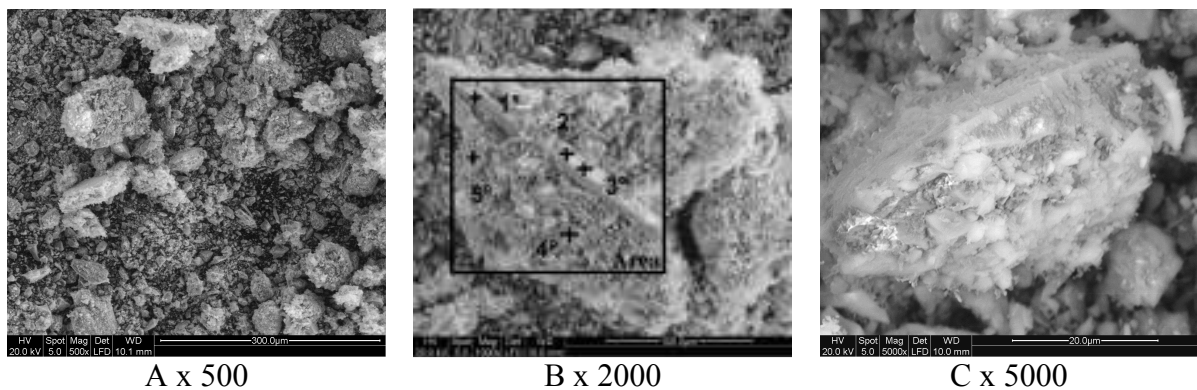


FIGURA 11 – Micrografias do RPC com indicação dos pontos (1-5) e área referente ao EDS.

Nas micrografias do RPC (FIGURA 11) com diferentes ampliações observam-se partículas de diferentes formas e tamanhos, sem ligações químicas ou mecânicas e com alta porosidade entre elas e a cada ampliação ficam mais evidentes estas observações.

As microanálises elementares determinadas por EDS do RPC (FIGURA 12 e TABELA 8) permitem determinar as composições químicas da área e dos pontos demarcados na superfície da amostra (FIGURA 11-B). A grande diferença entre as frações dos elementos químicos presentes nos pontos, confirma o alto nível de heterogeneidade da composição química no micro nível, apesar dos esforços em obter uma mistura homogênea durante a confecção dos corpos de prova.

Na FIGURA 11-B aparecem formas análogas às formações cristalinas, mas esta semelhança é desmascarada quando observada a análise dos pontos (1-3) por EDS, tal análise revela grande diferença entre as composições químicas (TABELA 8), particularmente nas composições dos elementos químicos carbono (6,25-16,55 %), magnésio (2,26-10,70%), alumínio (6,68-11,31) e silício (35,41-48,20%). Por esta razão, tais formas podem ser chamadas no máximo como “quase-cristalinas”. Outra explicação para este fenômeno é que todos os minerais do RPC, determinados por DRX, têm em seu micro nível coberturas de material amorfo em suas estruturas cristalinas, o que podem ser visíveis na microscopia ótica ou eletrônica.

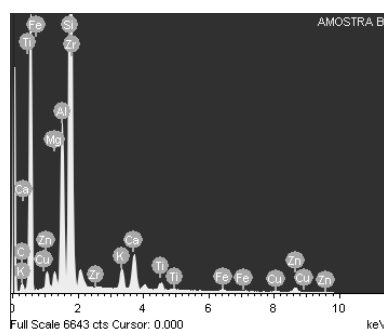


FIGURA 12 – Espectro do EDS dos pontos (1-5) e da área da FIGURA 11-B do RPC.

TABELA 8 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-5) e da área da FIGURA 12-B e 13 do RPC através de análise por EDS.

| Espectro | C | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Fe | Zr |
|----------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Área | 33,70 | - | 0,93 | 9,07 | 39,25 | 2,42 | 4,44 | 1,2 | 4,47 | 4,52 |
| Ponto 1 | 6,25 | 0,37 | 10,70 | 6,68 | 48,20 | 1,61 | 21,54 | - | 1,32 | 1,31 |
| Ponto 2 | 10,28 | 0,80 | 2,26 | 11,31 | 33,41 | 2,67 | 27,66 | - | 6,87 | 2,73 |
| Ponto 3 | 16,55 | 0,46 | 5,75 | 7,58 | 38,12 | 1,58 | 23,02 | 0,69 | 4,46 | 1,78 |
| Ponto 4 | 11,92 | - | 1,43 | 13,19 | 36,54 | 4,27 | 11,79 | - | 15,26 | 5,60 |
| Ponto 5 | 7,20 | - | 1,35 | 12,47 | 30,25 | 5,07 | 12,17 | - | 27,85 | 3,63 |

Ao observar a área do espectro (TABELA 8), o que chama a atenção é a elevada percentagem de carbono (33,70%), a qual pode ser explicada pela fração de CO_2 (23,6%), obtida por FRX (Tabela 5), a qual pode pertencer aos carbonatos ou ao cepilho utilizado na queima do calcário durante a produção da cal. Outro fato que reforça qualificação desta matéria-prima como RPC é sua fração de SiO_2 (39, 25%), também obtida por FRX (Tabela 5).

Apesar do RPC usado nesta pesquisa ter origem no calcário dolomítico [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], verifica-se um grande discrepância entre as composições do cálcio (4,44%) e do magnésio (0,93%), resultados da microanálise por EDS (TABELA 8) da área demarcada na superfície da amostra (FIGURA 11-B), e do CaO (43,1%) e MgO (26,3%), proveniente do FRX (TABELA 5). Muito provável que na superfície de amostra de RPC os SiO_2 e carbono criam uma película amorfa de silício-carbono, mascarando a presença do cálcio e do magnésio como elementos principais do RPC. É plausível que nos corpos de prova exista a presença de micro áreas (impurezas), aonde ocorram grandes diferenças nas composições.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NOVOS MATERIAIS

5.2.1. Propriedades mecânicas

De acordo com a FIGURA 13 todas as composições apresentaram aumento de resistência à compressão uniaxial com crescimento de teor de componente ligante, RPC, e com tempo de cura. Por isso os maiores valores de resistência na idade de um ano são as misturas A e D, com teor de RPC de 15% em peso (14,21 e 13,96 MPa respectivamente) e as menores as misturas C e F, com teor de RPC de 5% em peso (8,56 e 6,16 MPa respectivamente). Quando inserido 30% em massa de LETE, observa-se que diminui a resistência à compressão uniaxial dos novos materiais, mas não caracterizando um prejuízo significativo as suas propriedades. Portanto uma solução considerável em relação ao passivo ambiental, LETE, é a sua incorporação ao produto final, sem reduzir significativamente suas propriedades.

Para a fabricação de blocos vazados de concreto simples para alvenaria sem função estrutural classe D, a resistência compressão uniaxial exigida é de 2,0 MPa para 28 dias de tempo de cura, segundo a NBR 12118/2011.

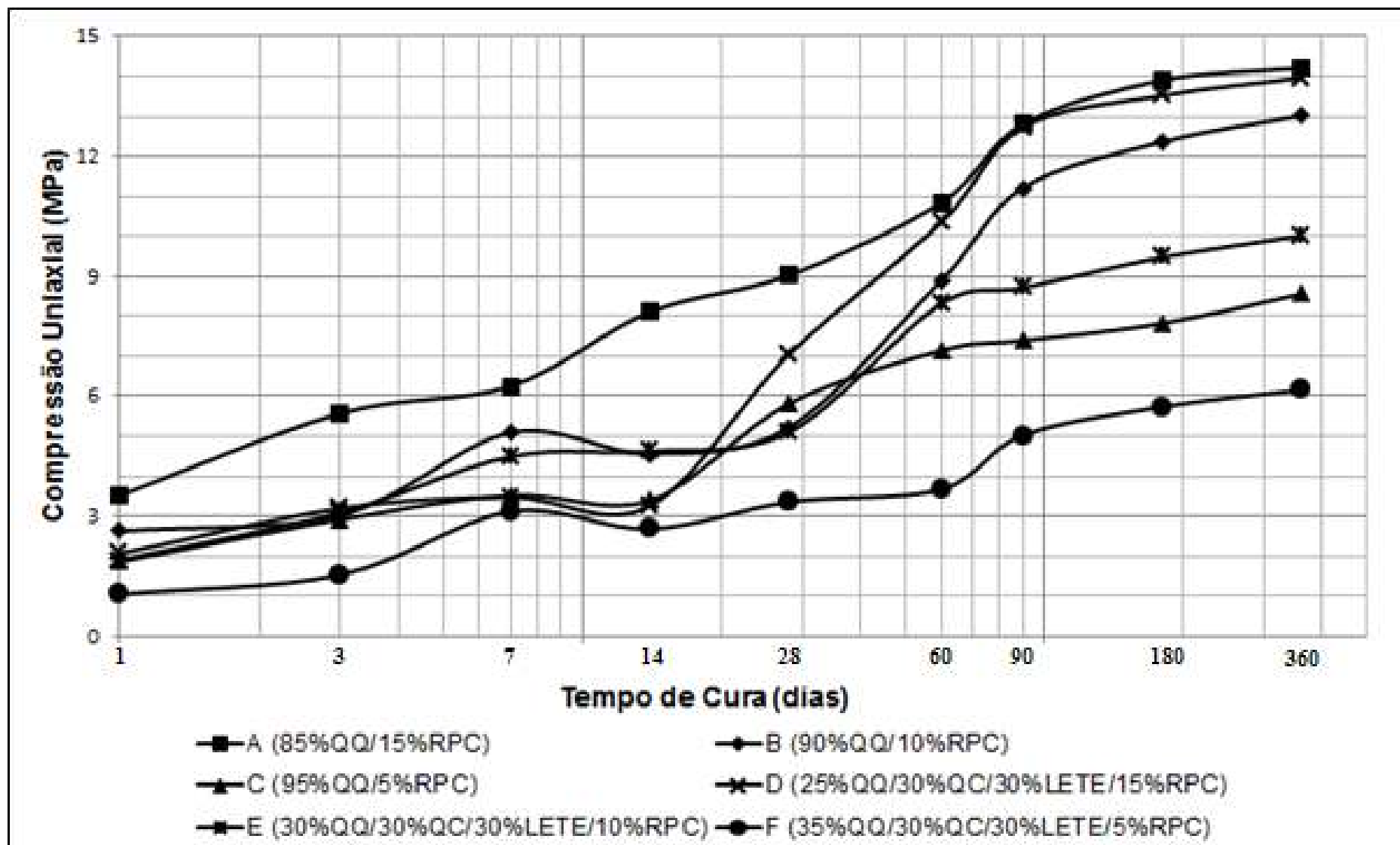


FIGURA 13 – Mudança da resistências à compressão uniaxial dos materiais durante tempo de cura.

Nota-se, na FIGURA 13, que todas as misturas, com idade de 28 dias, apresentam resistência à compressão uniaxial superior ao valor estabelecido na NBR 12118/2011. Os valores de desvio padrão de todos os materiais também flutuam com tempo de cura e composição em limites de 0,11 e 1,09 MPa.

Com relação ao coeficiente de resistência à água (C_A) e absorção de água (A), demonstrados na TABELA 9, nota-se que o C_A eleva-se com o crescimento de teor de componente ligante. Por isso os maiores valores de C_A são as misturas A e D, com teor de RPC de 15% em peso (0,85 e 0,83 respectivamente) e as menores as misturas C e F, com teor de RPC de 5% em peso (0,71 e 0,72 respectivamente) e um aumento superior a 17% de absorção de água entre as composições das misturas, porém não foi significativa para a diminuição da resistência à compressão uniaxial dos materiais. Este comportamento novamente está diretamente relacionado com a presença do elemento ligante. Para blocos vazados de concreto simples para alvenaria, com agregado leve, a percentagem de absorção de água é de no máximo 13% como valor médio segundo a NBR 12118/2011.

TABELA 9 – O coeficiente de resistência à água e absorção de água.

| Composições | Resistência uniaxial média (MPa) dos corpos de prova | | Coeficiente de resistência à água (C_A) | Absorção de água (% em massa) |
|-------------|--|-------------------------|---|-------------------------------|
| | Ambiente (R_{AMB}) | Saturados (R_{SAT}) | | |
| A | 12,81 | 10,90 | 0,85 | 24,62 |
| B | 11,21 | 8,49 | 0,76 | 24,81 |
| C | 7,39 | 5,26 | 0,71 | 23,78 |
| D | 12,73 | 10,55 | 0,83 | 18,52 |
| E | 8,71 | 6,48 | 0,74 | 17,74 |
| F | 5,03 | 3,61 | 0,72 | 17,92 |

5.2.2. Processos físico-químicos de hidratação e cura dos materiais

O processo para decifrar os difratogramas das amostras com grande quantidade de minerais sempre é muito difícil, pela coincidência parcial dos picos das diferentes estruturas cristalinas. Por esta razão as conclusões obtidas neste processo praticamente nunca estão livres de dúvidas ou diferentes interpretações.

As mudanças das composições mineralógicas da mistura A nos 28°, 90° e 180° dias de cura foram determinadas por seus difratogramas DRX (FIGURA 14).

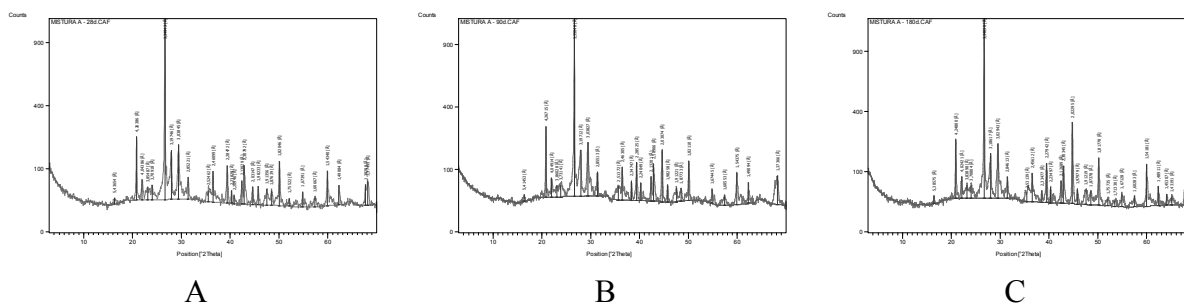


FIGURA 14 – Difratoformas da mistura A do 28° (A), 90° (B) e 180° (C) dia de cura.

Decifrando as posições e intensidades dos picos cristalinos, nos difratogramas da FIGURA 14 (A, B e C) é possível concluir que, os dois principais processos que ocorrem com os materiais durante a hidratação e o tempo de cura, são a dissolução de alguns minerais contidos na matéria-prima e a síntese de novos minerais nos produtos. Caracterizou-se a dissolução pela diminuição da intensidade ou desaparecimento completo dos picos de alguns minerais e a síntese pelo surgimento de novos picos cristalinos ou o crescimento da intensidade dos picos nos difratogramas.

Confrontando os difratogramas de raios X da mistura A dentre os dias 28°, 90° e 180° dia de cura (FIGURA 14), verificou-se algumas alterações nas intensidades dos picos dos minerais, tais como:

- Os picos da Cal [CaO] e do Periclásio [MgO] foram diminuindo de intensidade desde o início da hidratação e desapareceram completamente no 180° dia, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄] e da Labradorita [(Ca,Na)(Al,Si)4O₈], como todos os aluminossilicatos são instáveis em meio alcalino, foram diminuindo de intensidade desde o início da hidratação e desapareceram completamente no 28° dia, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Mullita [3Al₂O₃2SiO₂] e da Portlandita [Ca(OH)₂], as quais são instáveis em meio alcalino, foram constatados somente na matéria-prima, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Cristobalita [SiO₂], do Quartzo [SiO₂], e da Gelenita [Ca₂Al₂SiO₇] praticamente não mudaram suas intensidades ao longo do estudo;

- Os picos da Calcita [CaCO_3] e da Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], aumentaram de intensidade ao longo do estudo, caracterizando sua síntese e aperfeiçoamento das suas estruturas cristalinas;
- O aumento da distância entre linha do zero do difratograma e da linha de fundo dos picos caracteriza o crescimento de materiais amorfos durante hidratação e tempo de cura.

A pequena variação no aumento da intensidade dos picos, dos minerais sintetizados, não pode explicar o aumento das resistências à compressão uniaxial e MYMRINE (1978-2001) pesquisou exaustivamente outros materiais com comportamento análogo, com uso do RPC como catalizador das interações químicas de diferentes materiais, ele constatou a síntese de uma quantidade significativa de novas formações amorfas, as quais também fortalecem os materiais até 40 MPa, através de complexos processos de sinérese do gel contido nos materiais amorfos, o qual deve ocorrer nestas novas formações.

As mudanças das composições mineralógicas da mistura D nos 28°, 90° e 180° dias de cura foram determinadas por seus difratogramas DRX (FIGURA 15).

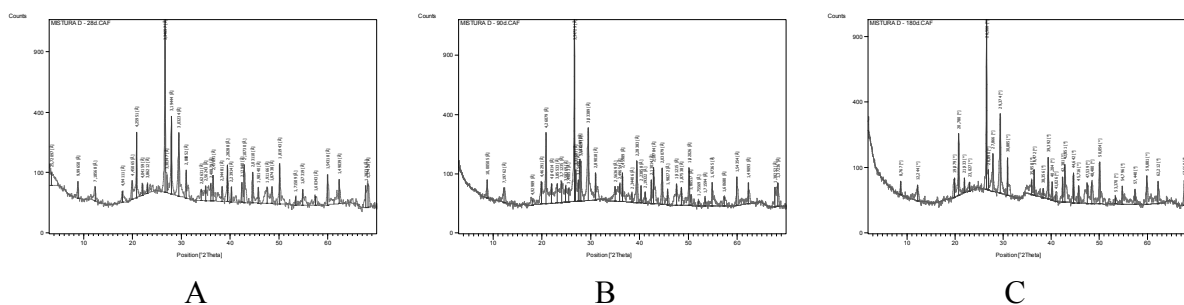


FIGURA 15 – Difratogramas da mistura D do 28° (A), 90° (B) e 180° (C) dia de cura.

Decifrando as posições e intensidades dos picos cristalinos, nos difratogramas da FIGURA 15 (A, B e C) é possível concluir que, os dois principais processos que ocorrem com os materiais durante a hidratação e o tempo de cura, são a dissolução de alguns minerais contidos na matéria-prima e a síntese de novos minerais nos produtos. Caracterizou-se a dissolução pela diminuição da intensidade ou desaparecimento completo dos picos de alguns minerais e a síntese pelo surgimento de novos picos cristalinos ou o crescimento da intensidade dos picos nos difratogramas.

Confrontando os difratogramas de raios X da mistura D dentre os dias 28°, 90° e 180° dia de cura (FIGURA 15), verificou-se algumas alterações nas intensidades dos picos dos minerais, tais como:

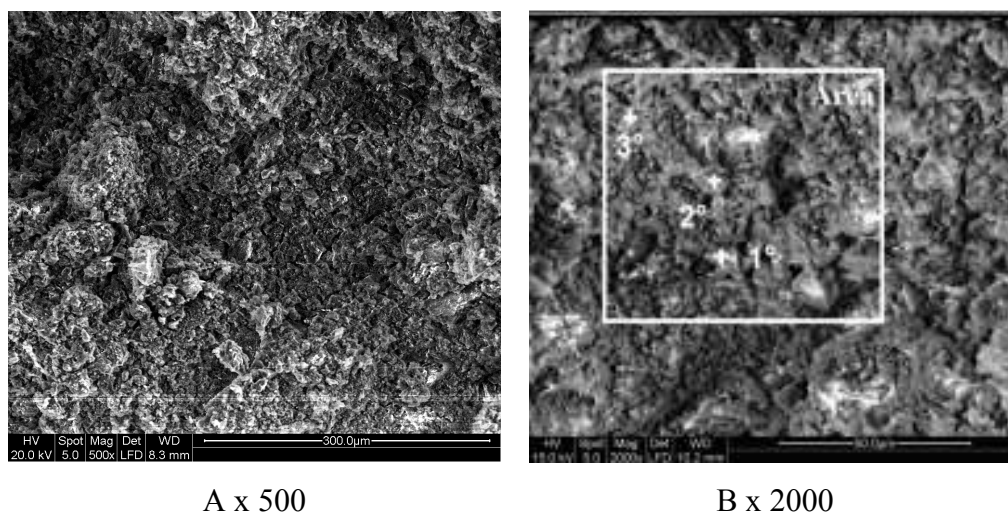
- Os picos da Cal [CaO], da Muscovita [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$] e do Periclásio [MgO] foram diminuindo de intensidade desde o início da hidratação e desapareceram completamente no 180° dia, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Caulinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] e da Labradorita [(Ca,Na)(Al,Si)4O8], como todos os aluminossilicatos são instáveis em meio alcalino, foram diminuindo de intensidade desde o início da hidratação e desapareceram completamente no 28° dia, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Mullita [$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$] e da Portlandita [$Ca(OH)_2$], as quais são instáveis em meio alcalino, foram constatados somente na matéria-prima, caracterizando sua dissolução;
- Os picos da Cristobalita [SiO_2], do Quartzo [SiO_2], e do Zircão [$ZrSiO_4$] praticamente não mudaram suas intensidades ao longo do estudo;
- Os picos da Albita [$NaAlSi_3O_8$] surgiram no 28° e foram aumentando de intensidade ao longo do estudo, caracterizando sua síntese;
- Os picos da Calcita [$CaCO_3$] e da Dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], aumentaram de intensidade ao longo do estudo, caracterizando sua síntese e aperfeiçoamento das suas estruturas cristalinas;
- O aumento da distância entre linha do zero do difratograma e da linha de fundo dos picos caracteriza o crescimento de materiais amorfos durante hidratação e tempo de cura.

A pequena variação no aumento da intensidade dos picos, dos minerais sintetizados, não pode explicar o aumento das resistências à compressão uniaxial. MYMRIN (1974-2001) pesquisou exaustivamente outros materiais com comportamento análogo, com uso do RPC como ligante. Ele constatou a síntese de uma quantidade significativa de novas formações amorfas, as quais também fortalecem os materiais. Entre estas formações podem estar carbonatos amorfos, principalmente nas primeiras etapas de hidratação, que se manifestam nas difratogramas das misturas através da alta cota de fundo das curvas.

A maior diferença entre os difratogramas das misturas A e D, é o aparecimento dos picos do zircão na mistura D. Facilmente compreensivo, já que o zircão aparece na

composição mineralógica do LETE. Este fato não influencia os processos físico-químicos de hidratação e cura dos corpos de prova, que é explicado pela inércia química do Zircão em meio ambiente alcalino.

A morfologia e as microanálises das misturas A e D utilizadas neste trabalho foram determinadas pelo conjunto MEV-EDS nas micrografias (FIGURA 16 e 18), nos espectros (FIGURA 17 e 19) e nos resultados das microanálises (TABELA 10 e 11).



A x 500

B x 2000

FIGURA 16 – Micrografias da mistura A no 180° dia de cura com indicação dos pontos (1-3) e área referente ao EDS.

Os crescimentos de materiais amorfos durante hidratação e tempo de cura são mais visíveis através da análise dos materiais por MEV. Nas micrografias das matérias-primas (FIGURAS 9 e 11), observam-se partículas heterogêneas, separadas, sem interação química entre si, com diferentes tamanhos e com grande quantidade de poros entre as partículas. Nas micrografias das misturas A (FIGURA 16) e D (FIGURA 18) no 180° dia de cura, é possível observar os materiais mais estruturados e conectados, porém sem uma estrutura definida, e a cada ampliação ficam mais evidentes estas diferenciações.

Nas imagens das novas formações (FIGURAS 16 e 18) demonstra-se ausência de estruturas cristalinas evidentes, porém demonstram-se formações parecidas com estruturas amorfas. E se não são os cristais os responsáveis para este elevado crescimento de resistência a compressão uniaxial, a única explicação é o crescimento de novas formações amorfas.

Confrontando os resultados da microanálise dos pontos (1-3) e da área da mistura A no 180° dia de cura, através de análise de EDS (TABELA 10), e da composição química da matéria-prima, através de análise FRX (TABELA 5), verifica-se que não há a esmagadora

presença de dois pares de elementos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou de CaO-MgO), A mistura das matérias primas esta representada pelo silício, cálcio, carbono, alumínio, magnésio e com pequenas parcelas de potássio, ferro e titânio.

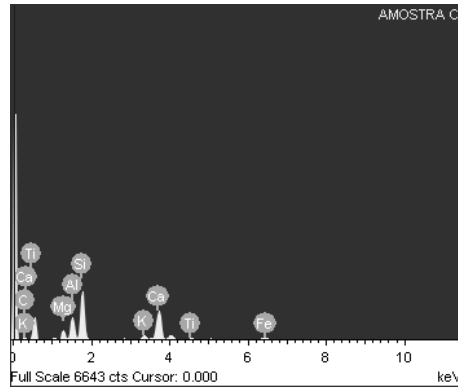
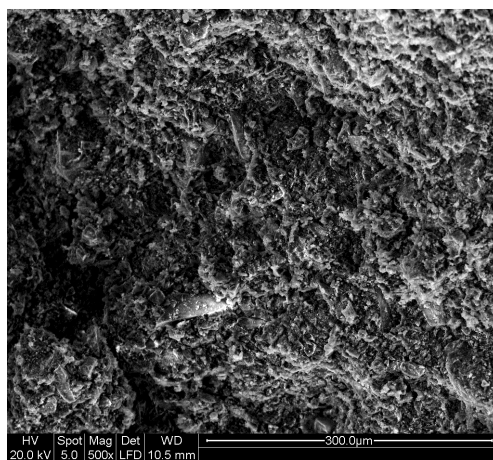


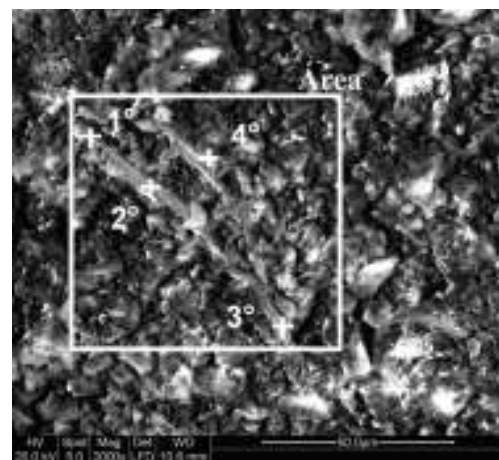
FIGURA 17 – Espectro do EDS dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 16-B da mistura A no 180° dia de cura.

TABELA 10 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-3) e da área da FIGURA 16-B e 17 da mistura A no 180° dia de cura através de análise EDS.

| Espectro | C | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Fe |
|----------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| Área | 25,95 | - | 4,56 | 10,08 | 26,58 | 3,07 | 26,04 | 1,23 | 2,50 |
| Ponto 1 | 28,01 | 0,57 | 3,76 | 12,36 | 24,91 | 4,13 | 21,28 | 1,21 | 3,78 |
| Ponto 2 | 29,12 | - | 2,74 | 11,40 | 33,95 | 2,25 | 18,80 | 0,48 | 1,27 |
| Ponto 3 | 27,89 | 0,81 | 2,14 | 18,20 | 31,80 | 6,21 | 8,87 | 0,99 | 3,09 |



A x 500



B x 2000

FIGURA 18 – Micrografias da mistura D o 180° dia de cura com indicação dos pontos (1-4) e área referente ao EDS.

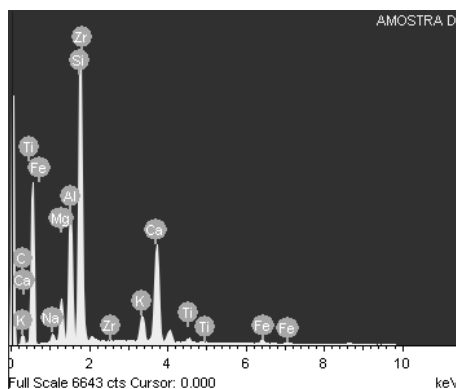


FIGURA 19 – Espectro do EDS dos pontos (1-4) e da área da FIGURA 18-B da mistura A no 180° dia de cura.

TABELA 11 – Principais componentes da composição química dos pontos (1-4) e da área da FIGURA 18-B e 19 da mistura D no 180° dia de cura através de análise EDS.

| Espectro | C | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Fe | Zr |
|----------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Área | 33,21 | 0,82 | 3,53 | 10,34 | 28,36 | 3,74 | 16,30 | 1,01 | 1,30 | 1,38 |
| Ponto 1 | 23,19 | 0,40 | 2,95 | 9,43 | 22,76 | 18,78 | 18,10 | 0,85 | 3,54 | - |
| Ponto 2 | 24,14 | 0,83 | 2,22 | 11,67 | 34,28 | 12,11 | 12,10 | 0,44 | 2,20 | - |
| Ponto 3 | 24,17 | - | 3,11 | 12,83 | 28,33 | 6,89 | 18,69 | 0,99 | 3,00 | 1,00 |
| Ponto 4 | 17,20 | - | 5,68 | 9,73 | 19,77 | 2,60 | 41,66 | 0,42 | 1,35 | - |

As altas percentagens de carbono, alumínio e silício (TABELAS 10 e 11) podem ser explicadas pela prevalência nas formações dos carbonatos entre os materiais, durante o tempo de cura na presença do cálcio e magnésio, e nos aluminossilicatos existentes nas matérias-primas.

Observando a FIGURA 15 (A, B e C) e a TABELA 11, nota-se a presença do zircônio, contido no LETE na forma de Zircão ($ZrSiO_4$), o qual atravessa a hidratação e o tempo de cura sem mudanças nas sua estrutura cristalina.

A heterogeneidade e ausência de corpos cristalinos, nas misturas A e D em micro nível, são comprovadas através das TABELAS 10 e 11, as quais demonstram grandes variações na composição dos elementos químicos (sílica, potássio, alumínio e cálcio) nos pontos e nas áreas da superfície analisada por EDS. Para confirmar os resultados desvendados por DRX são necessários mais pontos analisados por EDS, e assim uma melhor representação estatística, a qual está indisponível nesta pesquisa.

6. CONCLUSÕES

1. Os RFRC estudados podem ser usados como matéria-prima principal dos novos materiais de construção civil, os quais demonstram propriedades mecânicas semelhantes ao concreto, para o caso da utilização dos resíduos de produção da cal (RPC) como ligante;
2. Os valores das propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos ultrapassam as exigências da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A resistência à pressão uniaxial cresce com aumento de teor de ligante e com tempo de cura. No terceiro dia ela cresce até 5,57 MPa, no 28º dia até 9,03, no 180º até 13,90 e no 360º dia até 14,21 MPa. Os altos índices de absorção de água na idade de 90 dias (17,92 a 24,62%) não prejudicam o coeficiente de resistência à água (C_A) que variam para as composições entre 0,71 a 0,85. As altas frações mássicas de lodo de estação de tratamento de efluentes (LETE) praticamente não diminuem as propriedades mecânicas dos novos materiais.
3. Através dos métodos de Difratomia de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi determinado que durante a hidratação e tempo de cura das misturas ocorreram principalmente três comportamentos nos minerais: dissolução parcial ou completa (cal, caulinita, labradorita, mullita, muscovita, periclásio, portlandita), a síntese de novos minerais (albita, calcita e dolomita e de quantidades significativas de novos materiais amorfos) e neutra, onde as intensidades dos picos praticamente não se alteraram (cristobalita, gelenita, quartzo e zircão).
4. Entre os objetivos desta pesquisa não foram incluídos os cálculos de eficiência econômica, mas o senso comum nos diz que a utilização de resíduos industriais em substituição às matérias-primas naturais deve ser economicamente rentável, tendo em vista o baixo custo dos resíduos em comparação com os materiais tradicionais.
5. A maior importância para a utilização dos resultados obtidos neste trabalho pode ser para o meio ambiente, tendo em vista a real possibilidade de utilização de diversos resíduos industriais como matéria-prima, como forma adequada de destinação final, prevenindo uma possível contaminação do meio ambiente, e minimização da extração de recursos naturais.

REFERÊNCIAS

ABCERAM, **Associação Brasileira de Cerâmica**, 2011 disponível em <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em 22 de janeiro de 2011.

ABCP, **Associação Brasileira dos Produtores de Cal**, 2009 disponível em <<http://www.abpc.org.br>>. Acesso em 29 de janeiro de 2011

AL-KHAJA, W. A.; MADANY, I. M.; AL-SAYED, M. H.; DARWISH, A. A. **The mechanical and drying shrinkage properties of cement mortars containing carbide lime waste**. Resources, Conservation and Recycling, v. 6, p. 179-190, 2003.

AL-SAYED, M. H.; MADANY, I. M.; AL-KHAJA; W. A., DARWISH, A. A. **Properties of asphaltic paving mixes containing hydrated lime waste**. Waste Management & Research, v. 10, p. 183-194, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6453**: Cal virgem para construção civil - Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12118**: Blocos vazados de concreto simples para alvenaria - Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2011.

ARCE, R.; GALÁN, B.; COZ, A.; ANDRÉS, A.; VIGURI, J. R. **Stabilization/solidification of an alkyd paint waste by carbonation of waste-lime based formulations**. Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 428-436, 2009.

BAUER, L. A. F., **Materiais de Construção**. 5ª ed. São Paulo: Editora Livros Técnicos e Científicos, 1994.

BERNARDIN, A. M.; FELISBERTO, D. S.; DAROS, M. T.; RIELLA H. G. **Reaproveitamento de resíduos de polimento e de esmaltação para obtenção de cerâmica celular**. *Cerâmica Industrial*, v. 11, p 31-34, 2006.

BERNARDIN, A. M.; SILVA, M. J.; CARVALHO, E. F. U.; RIELLA H. G. **Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de**. *Cerâmica Industrial*, v. 12, p 31-35, 2007.

BRASIL, A. M.; SANTOS, F., **Equilíbrio ambiental & resíduos na sociedade moderna**, São Paulo: Editora FAARTE, 2004.

BULEWICZA, E. M.; JURYSA, C.; KANDEFER S. **Flue gas desulphurisation using lime waste, studies in environmental**. *Studies in Environmental Science*, v. 23, p. 589-595, 2008.

CABRAL, M.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L. C.; SINTON, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. **Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil**. *Cerâmica Industrial*, v. 15, p. 7-8, 2010.

CAMPANTE, E. F., **Projeto e execução de revestimento cerâmico**, São Paulo: Editora O nome da rosa, 2003.

COELHO, A. Z. G., **A cal na construção**, Guimarães: Editora TecMinho, 2009.

COOPER, E., **Historia de la Cerâmica**, Barcelona: Editora CEAC, 1987.

CORRÊA, S. M.; MYMRIN, V. A. **New construction material from concrete production and demolition wastes and lime production waste**. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 578-582, 2005.

COSTA, J. S.; MARTINS, C. A.; BALDO, J. B. **Argamassa de alvenaria usando agregado reciclado da indústria de piso cerâmico**. *Cerâmica Industrial*, v. 10, p. 28-31, 2005.

CULLITY, B. D.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray diffraction**. 3 ed., Upper Saddle River, NJ.: Prentice-Hall, 2001.

CUNHA, J. P., **Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR.

DO, H. S.; MUNA, P. H.; KEUN, R. S. **A study on engineering characteristics of asphalt concrete using filler with recycled waste lime**. Waste Management, v. 28, p. 191-199, 2007.

EMILIANI, G. P.; CORBARA, F. **Tecnologia cerâmica**. 2. ed., Faenza: gruppo editoriale faenza editrice, 2001.

FERRARI, K. R.; FERRI, C. F.; SILVA, L. L.; BATISTA, L. C. Z.; FIGUEIREDO, P. M.; **Ações para a diminuição da geração de resíduos na indústria de revestimentos cerâmicos e a reciclagem das “raspas”**, Cerâmica Industrial, v. 7, p. 38-41, 2002.

GENNARO, R.; LANGELLA, A.; D'AMOREC, M.; DONDID M.; COLELLAC, A.; CAPPELLETTIC, P.; GENNAROC, M. **Use of zeolite-rich rocks and waste materials for the production of structural lightweight concretes**. Applied Clay Science, v. 41, p. 61-72, 2007.

GOLDSTEIN, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3 ed. New York: Springer, 2003.

GUIMARÃES, J. E. P., **A cal: contribuição para a história de um produto químico versátil e social**. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal - ABPC, 1999.

GUIMARÃES, J. E. P., **A cal: fundamentos e aplicações na engenharia civil**. 2ª ed., São Paulo: Editora Pini, 2002.

GUIMARÃES, J. E. P.; GOMES, R. D.; SEABRA, M. A., **Guia das argamassas nas construções: construindo para sempre com cal hidratada**. 8. ed., São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal - ABPC, 2004.

HAWKEN, P.; LOVINS, A.; LOVINS, H., **Capitalismo natural**, São Paulo: Editora Cultrix, 2000.

KUMAR, S. **Fly ash-lime-phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions**. Building and Environment, v. 38, p. 291-295, 2003.

KUMMER, L.; BASSETTI, F. J.; RIELLA, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. **Reutilização dos resíduos de polimento de porcelanato e feldspato na fabricação de novo produto cerâmico**. Cerâmica Industrial, v. 12, p. 34-38, 2007.

LÓPEZ, V.; LLAMAS, B.; JUAN, A.; MORÁN, J. M.; GUERRA, I. **Eco-efficient concretes: impact of the use of white ceramic powder on the mechanical properties of concrete**. Biosystems Engineering, v. 96, p. 559-564, 2007.

MARINKOVIC, S.; KOSTIC-PULEK, A. **Examination of the system fly ash-lime-calcined gypsum-water**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 68, p. 1121-1125, 2007.

MASSOLA, D., **Cerâmica: uma historia feita a mão**. São Paulo : Editora Ática, 1994.

MATOS, J. D. S.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA R. R. **Reuso da torta de decantadores de indústrias cerâmicas**. Cerâmica Industrial, v. 15, p. 44-46, 2010.

MECO, J., **O Azulejo em Portugal**. Lisboa: Editora ALFA, 1993.

MODESTO, C.; BRISTOT, V.; MENEGALI, G.; BRIDA, M.; MAZZUCCO, M.; MAZONA, A.; BORBA, G.; VIRTUOSO, J.; GASTALDON, M.; OLIVEIRA, A. P. N. **Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais**. Cerâmica Industrial, v. 8, p. 14-18, 2003.

MORAIS, F., **Azulejaria contemporânea no Brasil**. São Paulo: Editoração, Publicações e Comunicações, 1990.

MUN, K. J.; HYOUNG, W. K.; LEE, C. W.; SO, S. Y.; SOH, Y. S. **Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator**. Construction and Building Materials, v. 21, p. 1342-1350, 2006.

MYMRIN V.A. **Transformation of different industrial wastes to stone-like condition**. Brazilian Journal of Materials Science and Engineering, v. 4, p. 37-45, 2001.

NANDI, V. S.; MONDO, T. S.; OLIVEIRA, B. G.; MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA A. P. N. **Reaproveitamento de lodo cerâmico de estação de tratamento de efluentes para a produção de esmaltes**. Cerâmica Industrial, v. 15, p. 34-37, 2010.

NASCIMENTO, V.F., **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDFRX) e por reflexão total (TFRX)**. Piracicaba: ESALQ, Depto. de Física e Meteorologia; CENA, 1999.

PEREIRA, L. S.; FERREIRA, J. E. **A indústria da cal no Brasil**. Jornada de Iniciação Científica (CETEM), v.17, p. 178-184, 2009.

PUERTAS, F.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; PALACIOS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. **Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: Characterization and alkaline activation**. Materiales de Construcción, v. 56, p. 73-84, 2006.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; PALACIOS, M.; GÓMEZ, M. P.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. **Reactivity and burnability of raw mixes made with ceramic wastes**. Cement and Concrete Composites, v. 30, p. 798-805, 2008.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; PALACIOS, M.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; ORDUÑA, M. **Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as prime material: characterization, hydration and leaching studies**. Cement and Concrete Composites, v. 32, p. 175-186, 2010.

PUREZA, J. C. C.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. **Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: considerações quanto aos mecanismos de sinterização.** Cerâmica Industrial, v. 12, p. 27-33, 2007.

RAHAMAN, M. N., **Ceramic processing and sintering.** 2nd. ed., New York: Marcel Dekker, 2003.

RAMBALDI, E.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; TIMELLINI, G. **Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 3509-3515, 2007.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING, T., **Materiais de construção civil.** 2ed. Belo Horizonte: Editora UFMG e Escola de Engenharia da UFMG, 2002.

RICHERSON, D.W., **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design.** 3th. ed. New York: CRC, 2005.

SÁNCHEZ, L.; CARDA CASTELLÓ, J. B., **Materias primas y aditivos cerámicos.** Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2002.

SEZER, A.; INAN, G.; YILMAZ, H. R.; RAMYAR, K. **Utilization of a very high lime fly ash for improvement of Izmir clay.** Building and Environment, v. 41, p. 150-155, 2006.

SHEN, W.; ZHOU, M.; ZHAO, Q. **Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder.** Construction and Building Materials, v. 21, p. 1480-1485, 2007.

SILVA, J. O. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral.** Ministério de Minas e Energia (MME), Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), 2009.

TOFFLER, A., **A terceira onda,** 25ª ed., São Paulo: Editora Record, 2001.

WAJIMA, T.; IKEGAMI, Y. **Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion.** Ceramics International, v. 35, p. 2983-2986, 2009.