

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PÓ DE MÁRMORE E
CHAMOTE NA PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA
ISOLAÇÃO TÉRMICA

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
FEVEREIRO - 2014

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PÓ DE MÁRMORE E
CHAMOTE NA PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA
ISOLAÇÃO TÉRMICA

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

"Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO – 2014

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PÓ DE MÁRMORE E
CHAMOTE NA PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA
ISOLAÇÃO TÉRMICA

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

"Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 20 de Fevereiro de 2014.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury (D. Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –UENF

Prof. André Zotelle Destefani (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - IFF

Prof. Antonio José de Souza (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - EEJB

Prof. José Nilson França de Holanda (D.Sc., Engenharia de Materiais) – UENF

Orientador

*Dedico este trabalho a Deus e a minha mãe Maria Luiza,
sempre presente em minha vida!!!*

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre ilumina os caminhos que trilho nessa vida.

Ao meu pai João e minha querida mãe Maria Luiza responsável por minha educação, sabedoria, princípios e ensinamentos. Meu eterno carinho e gratidão!

Ao Prof. José Nilson França de Holanda, pela confiança, dedicação, oportunidade e paciência na orientação e realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Roberto Trindade Faria Jr, por sua colaboração e conhecimento.

A todos os professores que passaram pela minha formação e dividiram seus conhecimentos comigo.

A todos da minha família, pelo amor, carinho e aceitação a mim dedicados.

A você Flaviane, que se fez uma grande amiga durante esses dois anos de curso. Por todas as horas de companheirismo no laboratório, pelos momentos de descontração e pelos “puxões de orelha”, meu Muito Obrigado!

Aos meus amigos do LAMAV: Simone, Katia, Fabrício pelo apoio nos momentos de dificuldade. A Mariane, Nicolle, Juvenil, Juliana, Paula, Elisângela, Danielle Franklin, Daniele Fontes, pela agradável convivência durante o curso... Obrigado.

A Roberta Valim que mais que amiga, se fez irmã. Obrigado por me proporcionar momentos incríveis nesses dois anos.

Lázaro, grande amigo e companheiro de apartamento. Obrigado pela excelente convivência e amizade durante este período.

Ao amigo Dailer que sempre me incentivou a ingressar em um programa de pós-graduação e a Emilene por sua ajuda, mesmo antes de iniciar o mestrado.

Um agradecimento especial a Zulmira que mesmo apertada com sua

pesquisa dedicou momentos valiosos para que esta dissertação pudesse ser concluída.

Aos funcionários do LAMAV e LECIV: Shirlene, Michel, Renan, Tereza, Milton e Vanússia, que me ajudaram na realização dos ensaios para este trabalho.

A Cerâmica Sardinha e a Empresa Moagem de Minérios Cachoeiro Ltda pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

A FAPERJ pelo apoio financeiro cedido durante o mestrado.

A todos os outros que o nome eu não citei, mas que de alguma forma contribuíram para a realização dessa conquista, meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

Índice de Figuras	V
Índice de Tabelas	VIII
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2 Justificativas	3
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Isolação Térmica.....	4
2.2 - Isolantes Térmicos.....	4
2.3 - Classificação dos Isolantes Térmicos.....	5
2.3.1 - Isolantes Naturais.....	6
2.3.2 - Isolantes Sintéticos.....	7
2.3.3 – Isolantes Minerais.....	8
2.4 - Propriedades dos Isolantes Térmicos.....	9
2.4.1 - Condutividade Térmica.....	9
2.4.2 - Capacidade Térmica.....	10
2.4.3 - Difusividade Térmica.....	11
2.4.4 - Efusividade térmica.....	12
2.5 – Resíduos Sólidos.....	12
2.5.1 - Classificação.....	13
2.6 - Rochas Ornamentais.....	14
2.6.1 - Produção e extração.....	14

2.6.2 – Mármore.....	16
2.6.3 – Geração de resíduo durante o beneficiamento.....	17
2.6.4 – Reutilização do resíduo.....	19
2.7 – Materiais Cerâmicos.....	20
2.7.1 - Indústria Cerâmica.....	20
2.7.2 – Setor Cerâmico Nacional.....	21
2.7.3 – Resíduos da Indústria Cerâmica.....	22
2.7.4 – Reutilização de Resíduos na Indústria Cerâmica.....	24
2.8 – Silicato de Cálcio.....	25
Capítulo 3: Materiais e Métodos.....	28
3.1. Matérias-primas.....	29
3.2. Metodologia.....	29
3.2.1. Beneficiamento das Matérias-Primas.....	29
3.2.2. Caracterização das Matérias-Primas.....	29
3.2.2.1. Difração de raios-X.....	30
3.2.2.2. Composição química.....	30
3.2.2.3. Análises térmicas (ATD/TG).....	31
3.2.2.4. Análise granulométrica.....	31
3.2.2.5. Análise morfológica dos pós.....	31
3.2.2.6. Análise Dilatométrica.....	31
3.2.3. Preparação do Silicato de Cálcio.....	32
3.2.4. Preparação dos corpos-de-prova.....	33
3.2.5. Etapa de cura dos corpos-de-prova.....	34

3.2.6. Caracterização física e mecânica dos corpos-de-prova.....	34
3.2.6.1 - Difração de raios-X dos pós de Silicato de Cálcio.....	34
3.2.6.2 – Absorção de água.....	34
3.2.6.3 - Porosidade aparente.....	35
3.2.6.4 – Densidade Real.....	35
3.2.6.5 – Densidade Aparente.....	35
3.2.6.6 – Sucção.....	36
3.2.6.7 – Resistência à Tração pelo Método de Compressão Diametral.....	36
3.2.6.8 – Condutividade Térmica e Efusividade Térmica.....	37
3.2.6.9 – Capacidade Térmica.....	37
3.2.6.10 – Difusividade Térmica.....	39
3.2.7 – Caracterização Microestrutural.....	40
Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	41
4.1 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas.....	41
4.1.1 - Análise Química.....	41
4.1.2. Análise mineralógica.....	42
4.1.3 – Análise Granulométrica.....	44
4.1.4 - Análises Térmicas (ATD/TD).....	45
4.1.5 - Análise Morfológica dos Resíduos.....	48
4.2 – Caracterizações do Pó de Silicato de Cálcio.....	51
4.2.1 – Análise dilatométrica das Misturas.....	51
4.2.1 – Difração de raio-x dos pós de Silicato de Cálcio.....	53
4.2.2 – Densidade Real.....	59

4.2.3 - Análise Morfológica dos pós de silicato de cálcio.....	59
4.3 – Caracterização Física e Mecânica dos corpos de prova.....	61
4.3.1 – Absorção de água e Porosidade Aparente.....	61
4.3.2 – Densidade Aparente.....	63
4.3.3 – Sucção.....	63
4.3.4 – Resistência à Tração pelo Método de Compressão Diametral.....	64
4.3.5 – Morfologia da Fratura.....	65
4.3.6 – Capacidade Térmica e Difusividade	70
4.3.7 – Efusividade e Condutividade Térmica	71
Capítulo 5 – Conclusões	74
5.1 – Conclusões	74
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	75
Referências Bibliográficas	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição da produção bruta de rochas ornamentais por região brasileira. (ABIROCHAS, 2011).....	15
Figura 2.2 – Mapa de distribuição de rochas ornamentais no Brasil (Reis, 2008)	16
Figura 2.3 – Resíduos de blocos cerâmicos (Gouveia, 2008).....	22
Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema CaO-SiO ₂ ((Kotsis e Balogh, 1989)....	26
Figura 2.5 – DRX do silicato de cálcio produzido com resíduo de chamote e pó de mármore (Felipe-Sesé et al., 2011).....	27
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas desenvolvidas	28
Figura 3.2 – Corpos-de-prova produzidos para o ensaio de Capacidade Térmica e Difusividade.....	38
Figura 3.3– Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica.....	38
Figura 3.4 – Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica.....	40
Figura 4.1. – Difratoograma de raios-X do resíduo de Chamote.....	43
Figura 4.2. – Difratoograma de raios-X do resíduo de Mármore.....	43
Figura 4.3. – Difratoograma de raios-X do resíduo de Mármore Calcinado.....	44
Figura 4.4 – Curva de distribuição de tamanho de partículas do resíduo de chamote.....	45
Figura 4.5 – Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de mármore..	45
Figura 4.6 – Curvas de ATD/TG do Chamote.....	46
Figura 4.7 – Curvas de ATD/TG do pó de Mármore.....	47
Figura 4.8 – Curvas de ATD/TG do pó de Mármore Calcinado	47
Figura 4.9 - Micrografia ótica do pó de mármore	48
Figura 4.10 – Micrografia de MEV do resíduo de mármore	49
Figura 4.11 - Micrografia ótica do chamote	49
Figura 4.12 – Micrografia de MEV do chamote	50

Figura 4.13 – Curva dilatométrica da mistura de chamote e pó de mármore sem calcinar.....	52
Figura 4.14 – Curva dilatométrica da mistura de chamote e pó de mármore calcinado.....	52
Figura 4.15 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1000°C com chamote e mármore sem calcinar	54
Figura 4.16 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1050°C com chamote e mármore sem calcinar	54
Figura 4.17 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore sem calcinar	55
Figura 4.18 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1150°C com chamote e mármore sem calcinar	55
Figura 4.19 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1200°C com chamote e mármore sem calcinar	56
Figura 4.20 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1000°C com chamote e mármore calcinado	56
Figura 4.21 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1050°C com chamote e mármore calcinado	57
Figura 4.22 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore calcinado	57
Figura 4.23 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1150°C com chamote e mármore calcinado	58
Figura 4.24 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1200°C com chamote e mármore calcinado	58
Figura 4.25 – Micrografia de MEV do Pó de Silicato obtido a 1100°C com chamote + pó de mármore sem calcinar	60
Figura 4.26 – Micrografia de MEV do Pó de Silicato obtido a 1100° com chamote + pó de mármore calcinado	60
Figura 4.27 – Corpos de prova prensados com os pós de Silicato de Cálcio produzido	61
Figura 4.28 – Absorção de água dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio	62
Figura 4.29 – Porosidade Aparente dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio ...	62
Figura 4.30 – Densidade Aparente dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio	63

Figura 4.31 – Sucção dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio	64
Figura 4.32 – Tensão Trativa de Ruptura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.....	64
Figura 4.33 – Microscopia ótica da fratura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio com chamote + pó de mármore sem calcinar	65
Figura 4.34 – Microscopia confocal da fratura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio produzidos com chamote e pó de mármore calcinado	66
Figura 4.35 – Micrografia de MEV com aumento de 200x da superfície de fratura dos corpos-de-prova sintetizados com chamote e pó de mármore sem calcinar e seus respectivos EDS	67
Figura 4.36 – Micrografia de MEV com aumento de 200x da superfície de fratura dos corpos-de-prova sintetizados com chamote e pó de mármore sem calcinar e seus respectivos EDS	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química de alguns Mármore.....	17
Tabela 2.2 – Resíduos Gerados no beneficiamento de mármore.....	18
Tabela 2.3 – Composição química de alguns chamotes provenientes d indústria de cerâmica vermelha.....	23
Tabela 2.4 – Requisitos Físicos do Silicato de Cálcio segundo a NBR 10662.....	25
Tabela 3.1 - Massa de resíduos a ser utilizada em cada formulação.....	33
Tabela 4.1: Composição química do resíduo de Chamote, Mármore e Mármore Calcinado (% em peso).....	42
Tabela 4.2 – Densidade Real dos grãos de Silicato obtido com chamote + pó de mármore sem calcinar.....	59
Tabela 4.3 – Densidade Real dos grãos de Silicato obtido com chamote + pó de mármore calcinado.....	59
Tabela 4.4 – Valores obtidos para Difusividade e Capacidade Térmica	70
Tabela 4.5 – Valores obtidos para a Efusividade e Condutividade Térmica	71
Tabela 4.6 – Porosidade total dos corpos-de-prova obtidos através da equação (4.3).....	72
Tabela 4.7 – Condutividade térmica (W/m.K) do silicato de cálcio considerando a fase porosa dos corpos de prova.....	73

RESUMO

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PÓ DE MÁRMORE E CHAMOTE NA PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ISOLAÇÃO TÉRMICA

Thiago de Freitas Almeida

20 de Fevereiro de 2014

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

Os produtos fabricados no polo ceramista de Campos dos Goytacazes-RJ são de baixa qualidade devido às falhas e inadequações no processo produtivo. Esta situação leva ao descarte de quantidade significativa de peças de cerâmicas vermelha, principalmente após o processo de queima. O chamote corresponde às peças descartadas queimadas cominuídas geralmente em moinho de martelos. As atividades da indústria de rochas ornamentais geram também enormes quantidades de resíduos sólidos, que podem causar consequências negativas à segurança do meio ambiente. Este trabalho teve por objetivo avaliar o reaproveitamento do resíduo de pó de mármore composto principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo uma importante fonte de CaO e chamote rico em SiO_2 para a sintetização de Silicato de Cálcio para isolação térmica de baixa temperatura. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à difração de raios-X, composição química, análise térmica, análise granulométrica, análise morfológica e plasticidade. Os pós de Silicato de Cálcio foram sintetizados com duas formulações diferentes chamote mais pó de mármore e chamote mais pó de mármore calcinado sempre na razão molar de 1:1 CaO-SiO_2 em cinco temperaturas: 1000°C , 1050°C , 1100°C , 1150°C e 1200°C . Após a sintetização duas os pós sintetizados a 1150°C e 1200°C foram descartados devido a grande formação de fase líquida. Os corpos-de-prova foram confeccionados por prensagem uniaxial numa prensa hidráulica a 4,1 MPa e com teor de umidade de 15 %. Sendo então curados durante uma semana. Os corpos curados foram caracterizados em termos de absorção de água, massa específica bulk e resistência de tração por compressão diametral. Os resultados experimentais indicaram que para as condições estudadas, foi constatado que é possível obter Silicato de Cálcio a partir desses resíduos e a temperatura de síntese e a calcinação do resíduo influenciam em suas propriedades físicas.

ABSTRACT

REUSE OF MARBLE POWDER WASTE AND CHAMOTE TO PRODUCE CERAMIC FOR THERMAL INSULATION

Thiago de Freitas Almeida

February 20th, 2014

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

Products manufactured in the potter pole of Goytacazes - RJ are low quality due to flaws and inadequacies in the production process . This leads to the disposal of significant amounts of red pottery pieces , especially after the firing process . The grog corresponds to parts discarded burned comminuted usually in a hammer mill. The activities of the ornamental stone industry also generate large amounts of solid waste , which can cause negative consequences to the safety of the environment . This work aims to evaluate the reuse of waste marble powder composed mainly of calcium carbonate (CaCO_3) , being an important source of CaO and SiO_2 rich grog for synthesizing calcium silicate thermal insulation for low temperature . The raw materials were characterized for X - ray diffraction , chemical composition , thermal analysis , particle size analysis , morphological analysis and plasticity . The calcium silicate powders were synthesized with two different formulations chamotte + marble powder and calcined powder chamotte + marble always in 1:1 molar ratio $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ at five temperatures : 1000°C , 1050°C , 1100°C , 1150°C and 1200°C . After synthesizing the two powders synthesized at 1150°C and 1200°C were discarded because of extensive formation of liquid phase . The bodies of the specimen were made by uniaxial pressing in a hydraulic to 4.1 MPa and with a moisture content of 15 % press. Since then cured for one week. The cured samples were characterized in terms of water absorption, bulk density and tensile strength by diametral compression. The experimental results indicated that for the conditions studied , it was found that it is possible to obtain calcium silicate from this waste and the temperature of sintering and calcining the residue influence on their physical properties .

Capítulo 1. Introdução

1.1 - Aspectos Gerais

A indústria cerâmica tem se destacado nos últimos anos como uma alternativa promissora para o destino de grandes quantidades de resíduos sólidos poluentes de diversos tipos e origens, quando comparado aos métodos tradicionais (Souza et al, 2005). As principais razões que tornam o setor cerâmico atrativo para a valorização e aproveitamento de resíduos sólidos são: disponibilidade da indústria cerâmica, particularmente o setor voltado para materiais para construção civil, devido à utilização de grandes quantidades de matérias-primas naturais; economia de matérias-primas naturais; não causa grandes modificações no processo produtivo; larga variabilidade da composição química e mineralógica e possibilidade de inertização do resíduo poluente na matriz cerâmica.

O município de Campos dos Goytacazes-RJ é tradicionalmente um grande pólo de produção de cerâmica vermelha (blocos cerâmicos, tijolos, telhas, ladrilhos rústicos, elementos vazados e outros) do estado do Rio de Janeiro (Filho, 1997).

Verifica-se que parte destes produtos fabricados no polo ceramista de Campos dos Goytacazes-RJ são de baixa qualidade devido às falhas e inadequações no processo produtivo. Esta situação leva ao descarte de quantidade significativa de peças de cerâmicas vermelha, principalmente após o processo de queima. O chamote corresponde às peças descartadas queimadas cominuídas geralmente em moinho de martelos. Portanto, o chamote é um material de resíduo sólido rico em SiO_2 em forma de pó fino ou granulado (Filho, 1997).

O Brasil é responsável por uma forte atividade industrial de extração e beneficiamento de rochas ornamentais, tais como granito, mármore, gnaisse, ardósia, entre outras. No entanto, as atividades da indústria de rochas ornamentais geram enormes quantidades de resíduos sólidos, que podem causar conseqüências negativas à segurança do meio ambiente e das pessoas (ABIROCHAS, 2011). Estes resíduos não têm uma aplicação prática definida. Por este motivo, eles são em grande parte descartados em rios, lagoas, lagos, córregos e no meio ambiente, resultando em impactos negativos para o meio ambiente. Neste trabalho o destaque será dado ao reaproveitamento do resíduo de pó de mármore composto

principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo uma importante fonte de CaO .

Os materiais de silicato de cálcio são compostos do sistema CaO-SiO_2 , cujas aplicações mais importantes são como materiais cerâmicos diversos tais como biocerâmicas, porcelanas dielétricas, vidro bioativo e como material de reforço. No entanto, os silicatos de cálcio são também empregados como materiais cerâmicos para isolamento térmica de baixa temperatura (Felipe-Sesé et al, 2011).

1.2 - Objetivos

O objetivo principal deste trabalho de dissertação de mestrado foi avaliar a possibilidade de reaproveitamento de resíduo de pó de mármore e resíduo de cerâmica vermelha (chamote) na produção de material de silicato de cálcio para isolamento térmica. Neste trabalho foram utilizados resíduos de cerâmica vermelha (chamote) gerado no setor produtivo da região Norte Fluminense e resíduo de pó de mármore gerado no setor de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterização física, química e mineralógica das matérias-primas utilizadas.
- Processamento e cura de materiais de silicato de cálcio obtidos com resíduo de chamote e pó de mármore.
- Determinar a influência da temperatura de queima na formulação do silicato de cálcio com suas propriedades térmicas.
- Caracterização microestrutural e de fases do silicato de cálcio produzido.
- Reaproveitamento de resíduos sólidos na produção de material de silicato de cálcio para isolamento térmico.

1.3 - Justificativa

Neste trabalho de Mestrado pretende-se desenvolver silicato de cálcio para isolamento térmica de baixa temperatura a partir de resíduo sólidos de chamote e pó de mármore.

Entre os isolantes térmicos mais comuns disponíveis comercialmente, destacam-se as lãs de vidro e de rocha, a espuma de PVC e a espuma de poliuretano (PUR). Todos apresentam vantagens e desvantagens, além do problema comum associado ao fim da vida útil. Assim se o material utilizado proporcionar uma redução do passivo ambiental haverá um diferencial em relação aos isolantes térmicos convencionais.

Como silicato de cálcio está em conformidade com as exigências de segurança internacionais, não ataca o aço inoxidável nem acelera sua corrosão, é incombustível, provendo elevada segurança ao aplicador e a indústria, se tornado uma excelente opção de material isolante a ser desenvolvido a partir de resíduos. Ajudando assim a reduzir o impacto ambiental gerado pelo descarte irracional desses resíduos no meio ambiente.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos sobre os temas desenvolvidos na pesquisa. Por meio de uma revisão bibliográfica procurou-se demonstrar definições sobre isolamento térmica e as propriedades térmicas que serão analisadas. Logo após serão apresentados aspectos relevantes sobre a indústria de rochas ornamentais bem como a indústria cerâmica vermelha, destacando a geração de resíduos dessas empresas, abordando a possibilidade de reutilização visando à redução do impacto ao meio ambiente.

2.1 - Isolação Térmica

O setor industrial vem se preocupando cada vez mais com o “desperdício de energia” fazendo com que a palavra “energia” adquira um novo sentido, um tanto diferente do utilizado há algumas décadas atrás. Este sentimento de economia vem sendo partilhado por diversos setores da sociedade que vem buscando formas racionais para a utilização da energia a fim de reduzir as perdas ou transferências energéticas de forma mais eficiente (Neira, 2005).

Quando se pensa em energia é inevitável à idéia de eletricidade. Embora seja um elemento importante, a eletricidade não é a única forma de energia útil à sociedade. Segundo Covolan (2003), eletricidade e calor já se relacionavam em experimentos que envolviam o calor produzido pela corrente elétrica, desenvolvido por James P. Joule em 1840. O mesmo Joule, em 1847 mostrou que o calor é também uma forma de energia (enunciado da 1ª Lei da Termodinâmica).

Isso significa que se um sistema perde calor para o ambiente a sua volta, este está perdendo energia. Sendo assim a principal finalidade da isolamento térmica é reduzir ao máximo as trocas térmicas indesejáveis, para isso torna-se necessário o uso de materiais adequados conhecido como isolante térmico, que será apresentado nos tópicos a seguir.

2.2 - Isolantes Térmicos

Isolantes térmicos são materiais ou uma combinação de diferentes materiais que restringem o fluxo de calor, reduzindo ou eliminando as trocas de calor

indesejáveis, mantendo a temperatura constante.

O calor é transferido naturalmente do ambiente mais quente para o ambiente mais frio. Essas trocas térmicas podem ocorrer através dos mecanismos de condução, convecção e irradiação (Frota & Schiffer, 2001).

Para reduzir a transferência de calor entre corpos de diferentes temperaturas deve-se instalar entre eles um material de baixa condutividade térmica, embora não existam materiais isolantes perfeitos, que possam barrar completamente a transferência de calor (Cunha e Neumann, 1979).

Em geral, os materiais porosos são excelentes isolantes térmicos devido à baixa condutividade térmica do ar contido nos vazios. Nestes vazios ficam confinados gases de baixa condutividade térmica induzindo um aumento na eficiência da isolação (Kreith, 2008).

Ainda de acordo com Kreith (2008) isolante térmico é então definido como sendo um material capaz de retardar o fluxo de calor entre dois meios.

Atualmente no mercado existe uma grande variedade de materiais classificados como isolantes térmicos. A utilização de cada um deles dependerá de cada aplicação, com especificidades que vão desde o clima da região até o gradiente de temperatura especificado, por isso deve-se observar com cuidado as características do material antes de utilizá-lo.

2.3 - Classificação dos Isolantes Térmicos

Autores como, por exemplo, Thomas (1952), Chapman (1965) e Deesson (1970), identificam a existência de quatro tipos básicos de isolantes térmicos: material refletivo, material fibroso, material granular e material celular.

Os isolantes de materiais refletivos são comumente utilizados em forma de folhas visando impedir a irradiação. Já os isolantes de material fibroso, granular e celular, são do tipo não condutor, constituindo a maior parte dos isolantes industriais.

Spinnler et al. (2004) classificam os materiais para isolamento térmico dentro de três grupos: fibrosos, microporosos e refratários. Esses materiais têm suas principais diferenças no que diz respeito à densidade e condutividade térmica. Quanto ao estado de agregação, segundo Tseng e Kuo (2002), os materiais de isolamento térmico podem ser divididos em cinco categorias: pós, materiais fibrosos, espumas, multicamadas (*MultiLayer Insulation*) e painéis de vácuo.

Outros tipos de sistema de isolamento térmico utilizado principalmente na indústria de petróleo são: sílica diatomácea, silicato de cálcio, espuma rígida de poliuretano, lã de vidro, lã de rocha e lã cerâmica. Estes materiais são utilizados em larga escala por oferecem o isolamento desejado e por possuírem baixo custo (ContecN-1618, 1996).

2.3.1 - Isolantes Naturais

Várias pesquisas foram desenvolvidas com propósito de avaliar a possibilidade do emprego de fibras naturais vegetais no isolamento térmico. As fibras vegetais podem ser utilizadas “in natura” ou aplicadas em compostos, atuando como reforço mecânico.

Segundo Neira (2005), as fibras vegetais naturais estão sendo amplamente empregadas no isolamento térmico, pois apresentam inúmeros espaços vazios em sua estrutura, reduzindo a condutividade térmica da fibra, possibilitando seu emprego como isolante.

Diferentes fibras já foram estudadas por esse segmento. Neira (2005) utilizou mantas de sisal in natura e também com tratamento de hidróxido de sódio (NaOH) como isolante térmico de tubulações. Já Stancato (2006) adicionou o sisal e outros agregados poliméricos a uma argamassa cimentícia, na produção de blocos vazados. Mothé e Araujo (2004) realizaram a caracterização térmica de um compósito composto de poliuretano derivado do óleo de mamona e fibras de carauá em diferentes proporções. Passos (2005) utilizou as fibras de coco em matriz de papel reciclado para a confecção de telhas, que receberam a denominação de telhas ecológicas.

De acordo com Silva (2003) as vantagens do uso das fibras naturais relaciona-se ao fato destas serem abundantes e de rápida renovação. Também descreve algumas das desvantagens: não uniformidade de propriedades que estão diretamente ligadas à origem das fibras, da região de plantio e da habilidade manual durante a colheita. Além disso, a alta absorção de umidade das fibras, que pode ocasionar inchaço destas após a aplicação como isolante.

Uma variedade enorme de outras matérias-primas pode ser empregada como isolantes térmicos, tendo em vista que muitos desses materiais in natura apresentam baixa condutividade térmica. Andrade et al, (2004) determinaram os valores da

condutividade térmica, calor específico e difusividade térmica do milho em função do teor de água do produto. Rossi et al. (1982) determinaram as propriedades térmicas da castanha de caju e raspa de mandioca, permitindo a aplicação destes produtos como isolantes térmicos.

De acordo com Santos et al. (2002) vários outros materiais naturais secos como algodão, palha do milho, casca do arroz, bagaço da cana-de-açúcar, capim e sisal podem ser utilizados para isolamento térmico.

Segundo Morais (2004) é possível também o uso de coberturas verdes (espécie de jardins sobre os telhados dos edifícios) como forma de isolamento térmico. Este tipo de cobertura foi avaliado na cidade de São Carlos – SP, tendo um bom resultado como isolante térmico.

2.3.2 - Isolantes Sintéticos

Existe uma série de materiais poliméricos aplicados ao isolamento térmico, conhecidos como isolantes térmicos sintéticos. Esses polímeros são classificados em quatro grupos: termoplásticos (plásticos), termofixos, borrachas e fibras.

Polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinil (PVC), politereftalato de etileno (PET) e poliestireno (PS) são exemplos de isolantes termoplásticos, os quais são moldáveis a quente, resistentes ao impacto, possuem baixa densidade e baixo custo (Spinacé e Paoli, 2005).

Em uma análise experimental do desempenho térmico de um sistema construtivo (paredes) fabricado com blocos de concreto leve com EPS (poliestireno expandido ou isopor) graúdo realizado por (BEZERRA et al, 2003) comparada com os resultados do bloco de concreto comum, mostrou melhoras em termos de desempenho térmico.

Costa et al. (2004) construíram com blocos de concreto leve (cimento Portland, areia e flocos de EPS) um reservatório para armazenamento de água aquecida e analisaram o seu desempenho térmico. O reservatório foi preenchido com água a 60°C e seu resfriamento monitorado por termômetros digitais. Os blocos de concreto leve mostraram melhor desempenho que os blocos convencionais.

2.3.3 - Isolantes Minerais

Como o próprio nome diz, os isolantes minerais são de origem mineral. Entre os principais isolantes minerais pode-se citar o silicato de cálcio, amianto, lã de rocha e lã de vidro, sendo esses dois últimos comercializados em forma de mantas, altamente empregados na construção civil para isolamento de ambientes.

De acordo com Mendes (2004) a lã de vidro pode ser obtida através da fusão de rochas basálticas, o qual torna-se um isolante térmico amplamente utilizado na forma de mantas em forros de coberturas na construção civil. A lã de vidro é tão empregada na construção civil quanto à lã de rocha e os valores de suas propriedades térmicas são bem parecidos.

Garcia et al. (2004) utilizaram lã de rocha para isolamento térmico de forno elétrico tubular, dimensionado para fornecer temperatura máxima de 1200 °C na parte central do tubo. Este forno é destinado ao tratamento térmico de amostras de metais, bem como uso laboratorial em estudos de transferência de calor.

Segundo Martines (2013), o amianto, conhecido como asbesto, é uma fibra mineral natural pertencente ao grupo dos silicatos cristalinos hidratados. A palavra asbesto vem do grego e quer dizer “incombustível”. Já a palavra amianto é latina e significa “incorruptível”. As duas palavras são sinônimas, mas em países de línguas neolatinas, como no Brasil o termo amianto é mais empregado. Ainda, nas décadas de 40 e 50 o amianto foi amplamente utilizado na América do Norte, Europa, Austrália e Japão, para isolamento térmico e como elemento de proteção contra o fogo. Sua aplicação era feita por jateamento de fibras e pó de amianto. O jateamento foi sendo progressivamente proibido por expor os trabalhadores a um alto nível de fibras em suspensão praticamente deixando de existir.

Segundo a norma NBR 10662 o silicato de cálcio é o material ideal para aplicações em tubulações e equipamentos, em altas temperaturas, por sua leveza, resistência mecânica, mínima perda de calor, insolubilidade e alta resistência estrutural. Pode ser obtido através da sílica diatomácea e óxido de cálcio. Tem como principais características e vantagens: altas propriedades mecânicas, excelente desempenho térmico, totalmente isento de amianto e inércia química se comparados a outros isolantes térmicos.

O silicato de cálcio está em conformidade com as exigências de segurança internacionais, não ataca o aço inoxidável nem acelera sua corrosão, é incombustível, provendo elevada segurança ao aplicador e a indústria.

2.4 - Propriedades dos Isolantes Térmicos

Callister (2002) define propriedade térmica como a resposta de um material a aplicação de calor.

De acordo com Torreira (1980), as propriedades que um material deve possuir para ser considerado um bom isolante térmico são: baixa condutividade térmica; boa resistência mecânica; baixa massa específica; baixa difusividade térmica; alto calor específico; resistência à combustão; pequena expansão térmica; estabilidade química e física; resistência específica ao ambiente de utilização; facilidade de aplicação; resistência ao ataque de roedores, insetos e fungos; baixa absorção de umidade; ausência de odor e baixo custo. Sendo praticamente impossível dispor de um material que possua todas essas qualidades, deve-se procurar por um que satisfaça o maior número de características descritas. Contudo, as propriedades térmicas relevantes a esta pesquisa são a condutividade térmica; capacidade calorífica; difusividade térmica e efusividade térmica. Todas tratadas em detalhes a seguir, sendo de extrema importância para caracterizar um material como bom ou mal isolante térmico.

2.4.1 - Condutividade Térmica

A condutividade térmica (K) é considerada a propriedade fundamental de um material na transmissão de calor por condução e expressa a quantidade de calor transmitida através de um corpo homogêneo, por unidade de tempo, espessura, área e gradiente de temperatura ($W/m.K$) (Tinoco, 2001).

Essa propriedade é melhor definida na Lei de Fourier-Biot, pela equação (VanWylen e Sonntag, 1976):

$$q_k = -K \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

onde:

q_k = Taxa de transferência de calor (W)

K = Condutividade Térmica (W/m.K)

A = Área da seção transversal, normal à direção do fluxo de calor (m²)

dT/dx = Gradiente de temperatura na seção (K/m)

O valor numérico da condutividade térmica pode ser alterado devido a vários fatores tais como (Ito, 2003; Neira, 2005): composição química, conteúdo de matéria fluida, estrutura física, estado, densidade, temperatura, umidade, emissividade da superfície, pressão, dimensão e localização dos poros.

Materiais com baixos valores de condutividade térmica são caracterizados como isolantes térmicos, com exceção dos isolantes refletivos, como o alumínio, que tem alta condutividade térmica mais que, também, pode ser enquadrado na categoria de isolante térmico, exclusivamente quando aplicado sob a forma geométrica tipo sanfona. Essa configuração coíbe a transferência de calor por convecção, pelo aprisionamento de ar no interior das células da sanfona, além de devolver por reflexão para o sistema, quase toda energia radiante em fuga do mesmo (Ford, 2011).

2.4.2 - Capacidade Térmica

A capacidade térmica (ρc) é determinada pela variação térmica de um corpo ao receber uma quantidade de calor capaz de elevar sua temperatura em uma unidade de variação de temperatura. Então, pode-se defini-la como sendo o produto da massa (m) pelo calor específico (c).

VanWylen e Sonntag (1976) afirmam que o calor específico de uma substância pode ser definido em termos da transferência de calor e expresso pela seguinte equação:

$$c = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right) \quad (2.2)$$

Onde:

C = Calor específico a pressão constante (J/kg.K).

h = Entalpia específica (J/kg)

T = Temperatura (K)

Estando a Capacidade Térmica associada ao armazenamento de calor, logo ρ é a massa específica do material e c o calor específico do material, ambos a pressão constante. Vale ressaltar que o ρc é obtido através de técnicas fototérmicas e seu arranjo experimental será discutido no item 3.2.6.8.

A unidade de capacidade térmica é dada em $J/m^3.K$. A capacidade térmica total de um material pode ser afetada por outros mecanismos. Na maioria das vezes, entretanto, estes mecanismos são minoritários se comparados à influência exercida pelo movimento vibracional da rede atômica (Ford, 2011).

2.4.3 - Difusividade Térmica

A difusividade térmica (α) determina a relação entre a capacidade que o material tem de conduzir e sua capacidade de armazenar energia. Trata-se de uma propriedade que caracteriza a resposta do aquecimento de um material em um dado intervalo de tempo.

A difusividade térmica é expressa pela equação (Incropera e Dewitt, 1998):

$$\alpha = \frac{K}{\rho c} \quad (2.3)$$

Onde:

K = Condutividade térmica (W/m.K)

ρc = Capacidade Térmica ($J/m^3.K$)

α = Difusividade térmica (m^2/s)

Materiais com alto valor de difusividade térmica respondem mais rapidamente às variações térmicas do ambiente. Em outras palavras, uma alta difusividade térmica implica em um aquecimento mais rápido e uma homogeneização do gradiente de temperatura sob o material, quando comparado com um material de baixa difusividade (Andrade et al, 2004).

Neste trabalho a difusividade α foi obtida através de técnicas fototérmicas e seu arranjo experimental será discutido no item 3.2.6.10.

2.4.4 - Efusividade térmica

A efusividade térmica (b) caracteriza quão facilmente o calor pode ser absorvido pela superfície do material. Pode-se dar um exemplo do efeito da efusividade térmica imaginando-se a sola do pé em contato com uma superfície que está a 20 °C, quando produz uma sensação de frio, indica um material de alta efusividade, quando a sensação é de uma temperatura morna, significa um material com baixa efusividade. A efusividade tende a ser alta quando tanto a condutividade térmica quanto a capacidade térmica são altas (Effting, 2008)

Segundo Corbella e Yannas (2003), a efusividade térmica (b) é proporcional à quantidade de energia que um material é capaz de absorver (e depois restituir). Essa propriedade caracteriza quão facilmente o calor pode ser absorvido pela superfície do material, e é determinada de acordo com a equação:

$$b = \sqrt{K \cdot \rho c} \quad (2.4)$$

Onde:

b = Efusividade térmica do material ($J \cdot s^{-1/2} \cdot m^{-2} \cdot K$)

K = Condutividade térmica ($W/m \cdot K$)

ρc = Capacidade Térmica ($J/m^3 \cdot K$)

Um material interno que tenha efusividade térmica elevada indica que, em caso de elevação de temperatura do ar interno, ele “roubará” muita energia desse ar; como consequência, a temperatura do ambiente interno não aumentará tanto. Já o processo inverso, quando o ar interno diminui sua temperatura, os materiais com elevado valor de efusividade térmica lhe “entregarão” energia, não deixando que o resfriamento seja muito grande. Assim as oscilações de temperatura serão menores (Dornelles, 2004; Corbella e Yannas, 2003).

2.5– Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos podem ser definidos como sendo resíduos em estado rígido, gerados em qualquer ambiente; podendo ser sobras de um processo

qualquer e que ocupam um determinado espaço (FERREIRA, 2000).

Flohr et al. (2005) definem que os resíduos sólidos são aqueles que resultam das diversas atividades humanas; dentre elas, a atividade industrial que gera resíduos em grandes quantidades e com características tais que necessitam de disposição final adequada, obedecendo à classificação dos mesmos segundo as normas técnicas vigentes no país.

Neste contexto, a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) define resíduos nos estados sólido e semi-sólido como sendo o resultado de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e outras e acrescentam também nessa denominação alguns líquidos específicos que não devem ser lançados em esgotos ou corpos de água.

2.5.1 - Classificação

Os resíduos sólidos são classificados em:

Resíduos Perigosos - classe I: são aqueles que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamentos e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos classe II – Não-perigosos.

Podem ser classificados em:

Resíduo classe II A – Não-inertes

Resíduo classe II B – Inertes

Os resíduos não-inertes não apresentam periculosidade, porém não são inertes, podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.

Os resíduos inertes são aqueles que a serem submetidos aos testes de solubilização, de acordo com a norma NBR 10007 (2004), não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores da água, fazendo com que a água permaneça potável quando em contato com o resíduo.

2.6 - Rochas Ornamentais

As rochas ornamentais e de revestimento, também designadas pedras naturais, rochas lapídeas, rochas dimensionais e materiais de cantaria, abrangem os tipos litológicos que podem ser extraídos em blocos ou placas, cortados em formas variadas e beneficiados através de esquadrejamento, polimento, lustro, etc. (ABIROCHAS, 2013).

Várias são as definições para rocha ornamental, mas de acordo com (Frasca, 2004) as rochas ornamentais são materiais rochosos aproveitados pela sua aparência estética (de onde vem seu valor agregado) e utilizados como elemento decorativo, em trabalhos artísticos e como material para construção.

De acordo com Almeida & Chaves (2002) as rochas ornamentais são consideradas rochas produzidas pela extração em forma de blocos, onde em grande parte são serradas em placas, visando aplicações na construção civil, decorações e urbanismo.

Seus principais campos de aplicação incluem tanto peças isoladas, como esculturas, tampos e pés de mesa, balcões, lápides e arte funerária em geral, quanto edificações, destacando-se, nesse caso, os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras, entre outros.

Do ponto de vista comercial, as rochas ornamentais e de revestimento são basicamente subdivididas em granitos e mármore. Como granitos, enquadram-se, genericamente, as rochas silicáticas, enquanto os mármore englobam as rochas carbonáticas. Alguns outros tipos litológicos, incluídos no campo das rochas ornamentais, são os quartzitos, serpentinitos, travertinos e ardósias, também muito importantes setorialmente.

2.6.1 - Produção e extração

A produção brasileira de rochas ornamentais atingiu em 2010 um patamar de 8,9 milhões de toneladas (Chiodi Filho, 2011) distribuídas conforme mostrado na Figura 2.1.

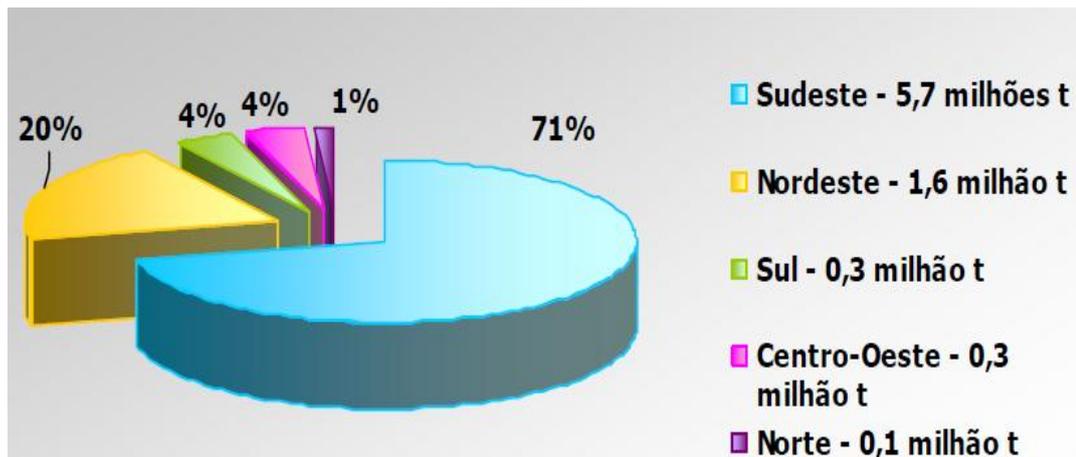


Figura 2.1 – Distribuição da produção bruta de rochas ornamentais por região brasileira. (ABIROCHAS, 2011).

Os estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia respondem por 80 % da produção nacional. O estado do Espírito Santo é o principal produtor, com 47 % do total brasileiro. O estado de Minas Gerais é o segundo maior produtor e responde pela maior diversidade de rochas extraídas.

O Brasil é o centro produtor de rochas ornamentais mais rico em granitos (Chiodi Filho, 2011). De acordo com a (Abirochas, 2008) no ano de 2006 o país colocou-se como o 5º maior produtor mundial de rochas em volume físico, 8º maior exportador de rochas beneficiadas (chapas), 4º maior produtor mundial de rochas.

O valor das exportações de chapas serradas estimativamente somou 16,8 milhões m² em 2007. Considerando-se que houve demanda de 42,2 milhões m² para o mercado interno, foi calculado que o processamento brasileiro de chapas em teares e talha-blocos atingiu 60 milhões de m² no ano de 2007 (Abirochas, 2008).

Em números redondos, as exportações brasileiras de rochas ornamentais somaram US\$ 1 bilhão em 2011, um aumento de 4 % em relação a 2010 e 2,2 milhões toneladas em 2011, uma queda de 2 % frente a 2010. Essas exportações continuam muito polarizadas em chapas polidas para os EUA e blocos para a China. As importações de rochas ultrapassaram 100 mil toneladas em 2011 (ABIROCHAS, 2011).

Em 2012, exportações brasileiras de rochas ornamentais superaram expectativas no mês de janeiro, somando US\$ 60,79 milhões e marcando variação positiva de 24,63 % frente ao mesmo período de 2011. Em volume físico essas exportações somaram 142.769,49 toneladas, com incremento de 15,95 %. (Abirochas, 2012).

A Tabela 2. mostra a composição química em porcentagem de massa do Mármore obtida por Felipe-Sesé et al. (2011) e Arrivabene (2008) comprovando a composição carbonática do mármore.

Tabela 2.1 – Composição química em porcentagem de massa do mármore.

Composição	Felipe-Sesé et al. (2011)	Arrivabene (2008)
CaO	55.3±0,01	38,00 a 49,80
MgO	1,25±0,01	3,60 a 13.60
SiO₂	0,93±0,01	0,20
Al₂O₃	0,36±0,01	0,06
Outros	0,16	1,54
Perda ao Fogo	42,0±0,01	44,60

Argilominerais (caulinita, illita, clorita, esmectita, etc.) e seus produtos metamórficos (sericita, muscovita, flogopita, biotita, tremolita, actinolita, diopsídio, etc.), constituem impurezas comuns tanto disseminadas quanto laminadas nas rochas carbonáticas.

Quartzo e sulfetos são acessórios frequentes, como cristais isolados ou em disseminações na matriz.

O padrão cromático dos mármore depende das impurezas dos seus carbonatos constituintes. Óxidos de ferro e manganês, por exemplo, podem misturar-se aos carbonatos nos mármore e outras rochas carbonáticas. Pode-se estabelecer um padrão de cores aos mármore, indo do clássico, com cores róseas e brancas, aos mais comuns, de cores bege e marrom. Matéria orgânica pode estar também finamente disseminada, conferindo cores marrons escuras e negras às rochas portadoras.

Os mármore mais categorizados são os de massa fina, tanto brancos quanto desenhados coloridos, muito apreciados para arte estatuária e outras peças isoladas de acabamento e mobiliário.

2.6.3 – Geração de resíduo durante o beneficiamento

A extração e o beneficiamento de rochas são as principais funções do setor de mineração e beneficiamento de rochas ornamentais no Brasil (Manhães e

Holanda, 2008). A extração consiste na retirada de pedras brutas das pedreiras e o beneficiamento é o processo de transformação dessas pedras em chapas polidas próprias para o consumo. Este último processo de beneficiamento se divide em dois: primário e final. O primário consiste no desdobramento em blocos dessas pedras brutas. Os blocos passam por processo de serragem por meio de teares, chapas ou talha-blocos até atingirem dimensões entre 5 m³ e 10 m³ (SETEC, 2007). As chapas produzidas sofrem polimento e são resinadas no processo conhecido como beneficiamento final.

A produção de resíduos durante o beneficiamento de rochas ornamentais é gerada em enormes quantidades em forma de lama constituída por pó de pedra, cal, água e granalha metálica e pó de pedra com retalhos de rochas (Destefani, 2009). O pó é produzido durante o processo de corte e polimento.

No Brasil, no ano de 2007, a produção de rochas ornamentais atingiu 8 milhões de toneladas, que segundo (Destefani, 2009) gerou próximo de 682 mil m³ de resíduos de rochas em volume, equivalente a 1,8 milhões de toneladas de resíduos.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2.1, constata-se que no processo de serragem dos blocos de rochas ornamentais geram enormes quantidades de resíduos.

Tabela 2.2 – Resíduos Gerados no beneficiamento de Rochas Ornamentais.

Referências encontradas em (Destefani, 2009) e (Souza, 2007)	Estimativa de Resíduos gerados (% em volume em relação ao bloco)
(Freire e Mota, 1995) e (Souza, 2001)	20% a 25%
(Golçalves,2000) e (Cavalcanti, 2006)	25% a 30%
(Silva, 1998) e (Vieira, 2004)	30%
(Gobboet al, 2004) e (Mello et al, 2006)	30% a 40%
(Almeida e Pontes, 2001)	40% a 50%
(Villaschi e Sabadini, 2000)	25% a 30%

Os resíduos gerados são abandonados, muitas vezes, em aterros ou lagoas de decantação (Filho et al., 2005).

2.6.4 – Utilização do resíduo

Com a rigidez das leis governamentais que protegem o meio ambiente, as empresas produtoras de rochas ornamentais foram obrigadas a dar um destino mais apropriado para os resíduos formados durante o processo de beneficiamento das rochas.

Muitos pesquisadores se empenharam em desenvolver novas metodologias para a reutilização dos resíduos na produção de produtos, sempre com a preocupação de que os mesmos não perdessem suas características e também que durante a fabricação não produzam maiores gastos energéticos. Outros se empenharam em diminuir parte do consumo de matéria-prima natural e não renovável, incorporando resíduos de rocha em sua composição.

Em relação à reciclagem de resíduos industriais, a indústria cerâmica tem grande destaque por possuir um alto volume de produção, beneficiando o grande consumo de resíduos (Collatto e Bergmann, 2009). Esses resíduos são incorporados especialmente em produtos cerâmicos como tijolos, blocos e pisos, substituindo parte da matéria prima tirada diretamente da natureza e utilizada no processo de confecção desses materiais, por resíduos que contém propriedades químicas e mineralógicas, que, adicionados em quantidades apropriadas, beneficiam a produção desses produtos cerâmicos (Manhães e Holanda, 2008). Como mostra os trabalhos:

Baken et al (2000) e Van Straaten (2007) comprovaram haver também a possibilidade de aplicação de resíduos oriundos do corte de mármore no setor agrícola para correção do pH do solo, podendo também utilizar resíduos de granitos na fertilização de solos graças à liberação de potássio.

Saboya et al. (2007) mostraram que a inclusão de 15-20% de pó de mármore no material cerâmico vermelho, em bruto, pode ser considerada a melhor proporção para alcançar as melhores características do tijolo cerâmico.

Souza et al. (2009) demonstraram que a aplicação de resíduos oriundos do corte do mármore no setor de polímeros gerou resultados que indicam a possibilidade da utilização destes como carga no processamento de compósitos à base de polipropileno.

Todos estes possíveis destinos para os resíduos de mármore tem um problema, ou seja, não geram consumos em grande escala, não sendo uma solução completa tendo em vista a quantidade de resíduos acumulados no meio ambiente.

2.7 – Materiais Cerâmicos

O emprego de materiais cerâmicos teve início nos tempos mais primitivos da história da humanidade, pois como uma matéria prima abundante na natureza, a argila teve sua utilização rapidamente difundida na fabricação de produtos cerâmicos que são obtidos pela modelagem, secagem e cozimento de argilas ou de misturas contendo argilas (Bauer, 2000).

As primeiras cerâmicas de que se tem notícia são da pré-história: vasos de barro, sem asa, que tinham cor de argila natural ou eram escurecidas por óxidos de ferro. A cerâmica para a construção e a cerâmica artística com características industriais só surgiram na Antiguidade em grandes centros comerciais. Mais recentemente, passou por uma vigorosa etapa após a Revolução Industrial (ANFACER, 2013).

No Brasil, a cerâmica tem seus primórdios na Ilha de Marajó. A cerâmica marajoara aponta à avançada cultura indígena que floresceu na ilha. Estudos arqueológicos, contudo, indicam a presença de uma cerâmica mais simples, que indica ter sido criada na região amazônica por volta de cinco mil anos atrás.

A cerâmica, que é praticamente tão antiga quanto à descoberta do fogo, mesmo utilizando os antigos métodos artesanais pode produzir artigos de excelente qualidade. Nos últimos anos, acompanhando a evolução industrial, a indústria cerâmica adotou a produção em massa, garantida pela indústria de equipamentos, e a introdução de técnicas de gestão, incluindo o controle de matérias-primas, dos processos e dos produtos fabricados (ANFACER, 2013).

2.7.1 - Indústria Cerâmica

A indústria cerâmica na atualidade pode ser subdividida em setores que possuem características bastante individualizadas e com níveis de avanço tecnológicos distintos:

Indústria de cerâmica vermelha é a indústria de blocos, tijolos, telhas, tubos, ladrilhos, elementos vazados e outros. As matérias-primas são constituídas por argilas plásticas (caulinito-ilíticas) cujos componentes principais são os argilominerais (silicatos hidratados de alumínio), matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio. São retiradas, geralmente, de margens de rios, lagos ou de várzeas (Santos, 1989).

Cerâmica branca é um grupo bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, sendo subdivida em grupos, tais como: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos para alta e baixa tensão, cerâmica artística (decorativa e utilitária), cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico (ANFACER, 2013).

Um subgrupo muito importante das cerâmicas, segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Louça Sanitárias e congêneres (ANFACER, 2013) são os materiais refratários. Este grupo compreende uma diversidade de produtos que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas, esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações, tais como:

- Refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários;
- Isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha (que são obtidos por processos distintos ao do item anterior) e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100° C;
- Fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes às citadas no item anterior, porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000 °C ou mais.

2.7.2 – Setor Cerâmico Nacional

No Brasil, a indústria cerâmica utiliza processos manuais ou mecânicos de modelagem que podem ser por prensagem ou extrusão. As temperaturas de queima oscilam entre 950 °C e 1250 °C, conforme a natureza da argila, do produto cerâmico, do forno utilizado e das condições econômicas do local (Santos, 1989).

O Brasil é um dos maiores produtores do mundo e consumidores de cerâmica argilosa. A região norte do Estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil, tem uma área de cerca de 1000 quilômetros quadrados abundante em argilas formadas por sedimentos quaternários transportadas pelo rio Paraíba do Sul (Ramos, 2000).

Na atualidade isso tem motivado o desenvolvimento de um setor de cerâmica para tijolos e telhas que compreende mais de 100 pequenas e médias indústrias com um tamanho de produção total estimada em mais de 100 milhões peças/mês. As indústrias regionais contam com um grande número de depósitos naturais de onde extraem a argila. Para a grande maioria das indústrias existentes a forma de processamento é muito empírica, o que frequentemente resulta em produtos de baixa qualidade (Vieira et al., 2007).

A fabricação de cerâmica vermelha em Campos dos Goytacazes-RJ varia significativamente em função da época do ano, sofrendo também influência das leis do mercado.

2.7.3 – Resíduos da Indústria Cerâmica

Chamote pode ser definido como um subproduto proveniente de rejeitos de material cerâmico (Filho, 1997). Na Figura 2.3 estão mostrados resíduos de blocos cerâmicos oriundos da indústria de cerâmica vermelha. Este tipo de resíduo é gerado em larga escala na indústria de cerâmica vermelha.



Figura 2.3 – Resíduos de blocos cerâmicos (Gouveia, 2008)

Ressalta-se que mesmo as empresas que possuem implantadas um sistema de gestão da qualidade não conseguem reduzir suas perdas à zero, ou seja, sempre existirá um percentual de perda, denominada perda natural.

O Chamote apresenta como componente principal à sílica (SiO_2) conforme mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Composição química de alguns chamotes provenientes da indústria de cerâmica vermelha

Composição	Vieira et al 2004	Melo et al 2006	Gouveia 2008
SiO_2	55,98	52,79	64,06
Al_2O_3	25,36	26,57	17,62
Fe_2O_3	9,57	7,55	10,83
TiO_2	1,32	0,51	1,67
K_2O	2,24	3,65	1,23
Na_2O	0,64	3,00	0,17
CaO	0,37	1,70	0,61
MgO	0,97	2,94	0,77
Outros	-	0,75	0,13
P.F.	3,30	0,54	2,82

Segundo Rocha (2006), sempre existirá perdas nos processos, mas, suas ocorrências precisam estar dentro de certos limites, não devendo ultrapassar um nível de aceitabilidade.

As cerâmicas que adotam sistemas de controle de qualidade apresentam uma perda na etapa de queima entre 0,5 % e 1 %. Entretanto, algumas chegam a apresentar 10 % de perda.

Segundo Melo et al. 2006 nas cerâmicas do Rio Grande do Norte devido a problemas de processamento, grandes volumes de rejeito (peças trincadas, fundidas ou deformadas) são gerados após cada fornada, podendo chegar a 20 % de toda a produção.

Normalmente os rejeitos de peças queimadas são depositados no próprio pátio das indústrias ou no acostamento ao longo da rodovia que margeia maior parte das indústrias (VIEIRA et al., 2004). É necessário lembrar que, além das perdas ocasionadas pela ineficiência do processo de produção, ainda existe a grande perda do produto no transporte e no manuseio dentro e fora da indústria.

2.7.4 – Reutilização de Resíduos na Indústria Cerâmica

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físicas e químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Sendo ainda uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (Wender & Baldo, 1998).

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética etc. que, independentemente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica, enquanto praticamente todos os tipos de resíduos urbanos podem ser incorporados nas formulações cerâmicas após tratamento adequado (Menezes et al, 2002).

Filho (1997) em sua pesquisa desenvolveu elementos cerâmicos com adição de chamote a argila, concluindo que o uso do chamote misturado à argila para fabricação de produtos cerâmicos é viável, em técnica dosada e controlada, demonstrando também ser uma alternativa econômica e eficiente para a diminuição de problemas de poluição.

Vieira et al., 2004 estudaram o efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha, concluindo que a incorporação de até 20 % em peso de chamote possibilita uma melhora nos parâmetros pré-queima. Foi observada pouca variação na porosidade após a queima.

Melo et al., 2006 avaliaram o efeito da adição de chamote de telha em formulação de grês porcelanato com queima a gás natural, demonstrando que o chamote de telha é uma matéria-prima com grande potencial de ser utilizada na formulação de grês porcelanato, melhorando ainda, suas qualidades técnicas.

2.8 – Silicato de Cálcio

O silicato de cálcio é um importante material inorgânico para isolamento térmico que é composto principalmente de silicato de cálcio hidratado e, por vezes, pode conter fibras de reforço. É produzido pela sinterização de uma lama de cal e pó de sílica (através de reações no estado sólido), podendo ser acrescentado algum material de enchimento fibroso, tais como amianto ou fibra de celulose. Pode ser aplicado de várias formas, tais como folhas, tampas de tubos, placas, painéis, fabrico de fornos, e secadores (Al-Tayyib et al, 1990).

Segundo a NBR 10662 o Silicato de Cálcio é classificado em:

Classe I: para uso em superfícies com temperaturas até 650°C;

Classe II: para uso em superfícies com temperaturas até 850°C.

E deve apresentar os requisitos físicos apresentados na tabela 2.4:

Tabela 2.4 – Requisitos Físicos do Silicato de Cálcio segundo a NBR 10662

Características	Classe I (650°C)	Classe II (850°C)	Unidade
Densidade de massa aparente (max.)	240	240	Kg/m ³
Condutividade térmica (máx.) às temperaturas médias de:			
149°C	0,072(0,062)	0,072(0,062)	W/(m.K)
260°C	0,087(0,075)	0,087(0,075)	(Kcal/(m.h.°C))
371°C	0,102(0,088)	0,102(0,088)	
Resistência à compressão a 5% de deformação (mín.)	780	780	KPa
Alterações provocadas pela exposição durante 24h à temperatura máxima de trabalho – contração linear (máx)	2,0	2,5	%
Resistência à Flexão (mín)	370	370	KPa
Resistência à abrasão após os primeiros 10 min (máx)	30	30	%
Resistência à abrasão após os segundos 10 min (máx)	50	50	%

Segundo Kotsis e Balogh (1989) o silicato de cálcio pode ser gerado através de resíduos sólidos ricos em sílica e óxido de cálcio como mostra o diagrama de fases da Figura 2.4, encontrando como fase predominante a wollastonita.

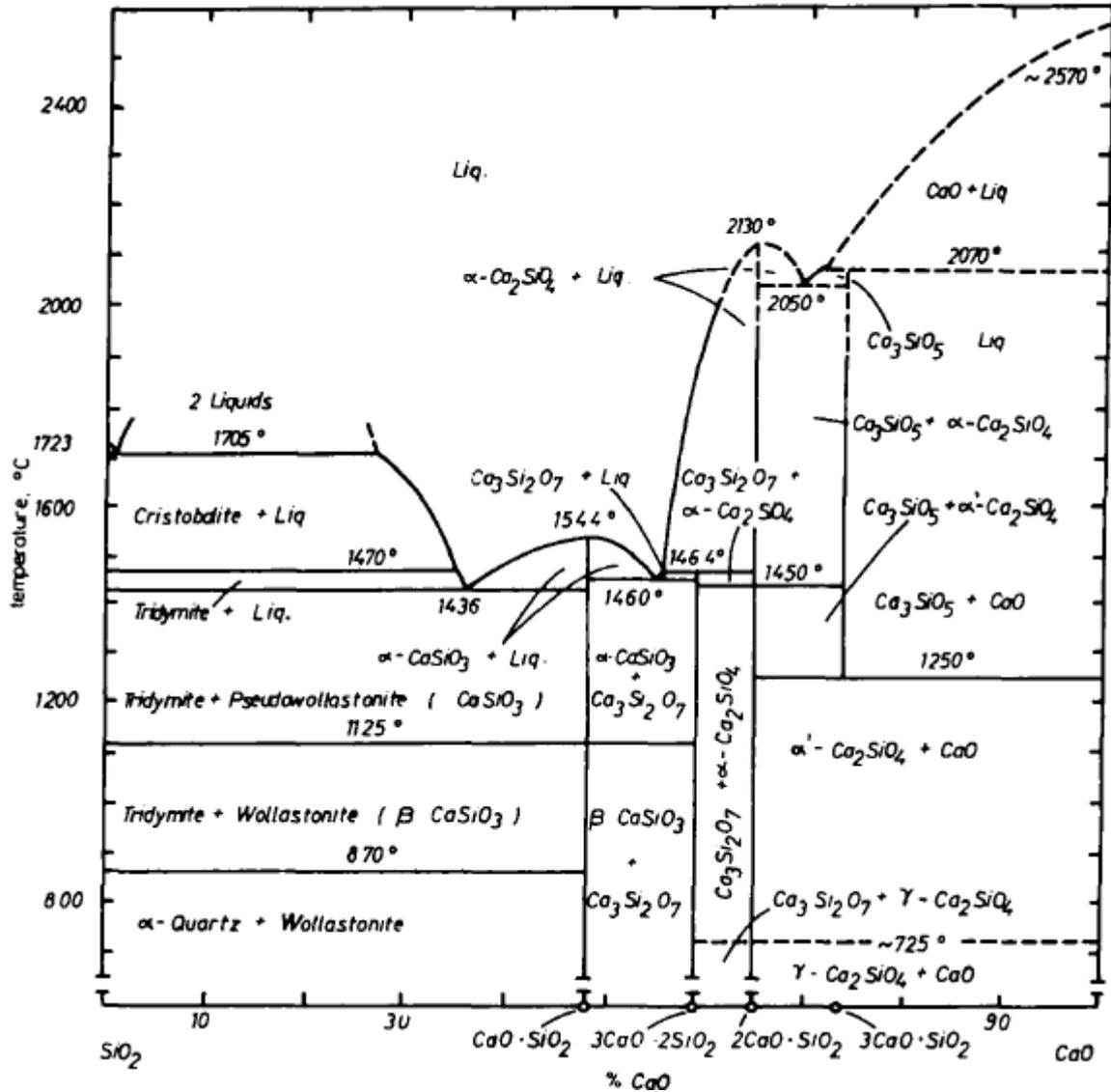


Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂ (Kotsis e Balogh, 1989)

Já Felipe-Sesé et al. (2011) produziu silicato de cálcio a partir de diferentes resíduos. Como fonte de óxido de cálcio, utilizou, pó de mármore, casca de mexilhão e hidróxido de cálcio comercial. E como fonte de sílica: chamote e cinzas de biomassa. Como a matéria utilizada não eram fontes puras de óxido de cálcio e sílica Felipe-Sesé et al. (2011) encontrou outras fases além da wollastonita como quartzo, calcita, gehlenita, larnita e portlandita, como mostra a Figura 2.5:

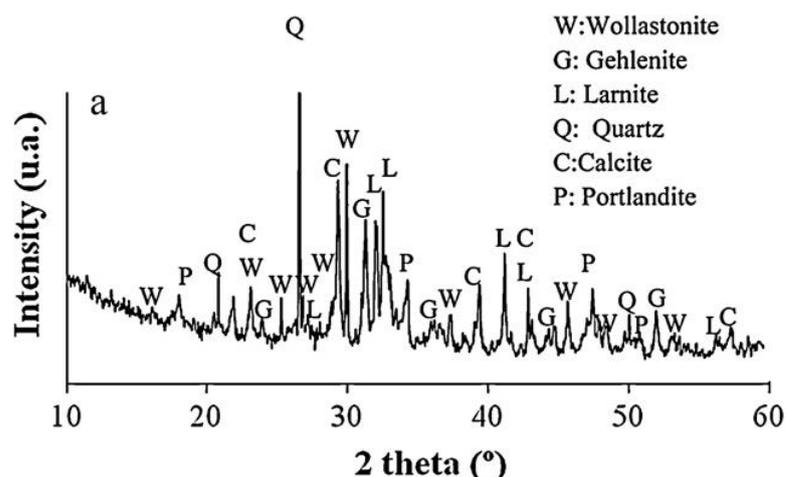


Figura 2.5 – DRX do silicato de cálcio produzido com resíduo de chamote e pó de mármore (Felipe-Sesé et al., 2011)

Felipe-Sesé et al. (2011) realizou também ensaios. Os materiais cerâmicos apresentam valores de condutividade entre $0,10 \text{ W/m}^2\text{K}$ e $0,18 \text{ W/m}^2\text{K}$ e resistência à compressão de 29,8 - 59,3 MPa, respectivamente. Os valores cumpriram as diretrizes da UNE 2001 para uso como isolamento térmico cerâmico de baixa temperatura.

O Silicato de cálcio pode ser potencialmente utilizado em várias formas, tais como telhas para proteger as casas do ambiente externo e como coberturas de tubos de cobre para sistemas de refrigeração de ar.

O baixo fator da condutividade térmica do silicato de cálcio reduz os custos de operação devido à substancial economia de energia, além de proporcionar melhor controle das temperaturas de processo, além de não atacar o aço inoxidável nem acelerar sua corrosão.

Com base no exposto anteriormente, fica evidente a necessidade de novos trabalhos sobre o reaproveitamento de resíduos das indústrias de cerâmica vermelha e marmorarias. O presente trabalho de dissertação de mestrado pretende contribuir para agregar mais informações sobre este tópico. Em particular, o trabalho pretende agregar mais informações sobre o reuso de resíduo de chamote da região de Campos dos Goytacazes e mármore na produção de material cerâmico para isolamento térmica.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos aplicados neste trabalho de dissertação de mestrado, que envolve diversas etapas relacionadas às matérias-primas, o processamento e os ensaios que serão utilizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental a ser desenvolvido na presente dissertação:

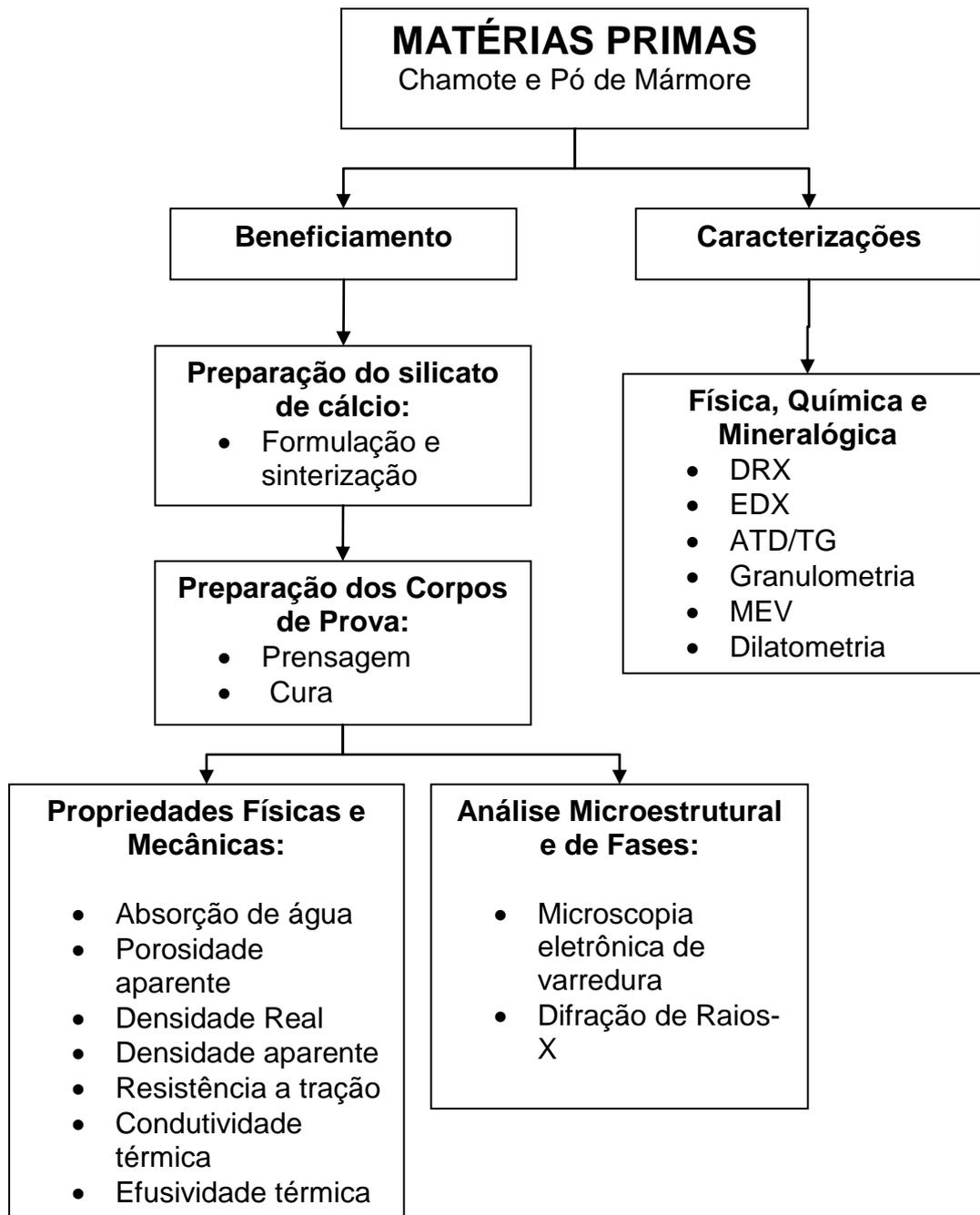


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.

3.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: resíduos de pó de mármore e chamote. O pó de mármore foi coletado na empresa Mocal – Moagem de Minérios Cachoeiro Ltda localizada no distrito de Vargem Grande de Soturno município de Cachoeiro de Itapemirim – ES. O chamote foi coletado na empresa de Cerâmica Sardinha localizada no município de Campos dos Goytacazes - RJ.

3.2. Metodologia

3.2.1. Beneficiamento das Matérias-Primas

O resíduo sólido de mármore foi coletado em forma de pó fino. Após coleta, a amostra de resíduo foi depositada em recipiente para secagem em estufa de laboratório a 110 °C durante 24 h. Posteriormente, foi desagregado manualmente com graal e pistilo de porcelana até passagem completa em peneira de 150 mesh (106 µm ASTM). Parte do resíduo de mármore passou por um tratamento térmico (calcinação) sendo aquecido a 10°C/min em um forno mufla, marca Maitec, modelo FL 1300 até 1000° permanecendo nesta temperatura por 3h afim de decompor os carbonatos presentes em sua composição. O chamote coletado também foi seco em estufa de laboratório a 110 °C durante 24 horas, cominuído em um moinho de bolas Gardelin, e depois peneirado a 150 mesh (106 µm ASTM), sendo seco em estufa de laboratório a 110 °C durante 24 horas. Ao final os pós foram colocados separadamente em vasilhame fechado para sua posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar.

3.2.2. Caracterização das Matérias-Primas

Os pós das matérias-primas foram submetidas à caracterização mineralógica, física e química, utilizando uma série de técnicas de caracterização como: difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, análise dilatométrica, análise granulométrica, análise morfológica.

3.2.2.1. Difração de raios-X

A análise mineralógica qualitativa dos minerais presentes, tanto no chamote quanto no resíduo de mármore, foi realizada através de difração de raios-X (DRX). Os experimentos foram realizados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando-se radiação monocromática de Cu-K α sob ângulo 2 θ de 5° até 90°, velocidade de 1,5°/min. As fases cristalinas foram identificadas por comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e a intensidade relativa dos picos de difração e as posições dos picos de Bragg com fichas padrão JCPDS – Joint Comitee of Powder Diffraction Standards. As fichas utilizadas com suas respectivas identificações foram: Quartzo (JCPDS 46-1045), Mica (JCPDS 47-0222), Ilita (JCPDS 25-1157), Hematita (JCPDS 24-0072), Feldspato Potássio (JCPDS 22-0687), Calcita (JCPDS 01-0837), Dolomita (JCPDS 05-0622), Portlandita (JCPDS 01-1079), Óxido de Cálcio (JCPDS 01-1160), Ferrobustamita (JCPDS 29-0336), Gehlenita (JCPDS 01-0982), Tridimita (JCPDS 02-0242), Rankinita (JCPDS 02-0323), Cristobalita (JCPDS 02-0278), Diopsida (JCPDS 02-0656), Wollastonita (JCPDS 02-0689), Anorthita (JCPDS 02-0523) e Larnita (JCPDS 24-0037).

3.2.2.2. Composição química

A composição química dos pós das matérias-primas foi determinada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX), da marca Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados.

A perda ao fogo das matérias-primas foi determinada de acordo com a expressão:

$$PF = \frac{M_S - M_C}{M_S} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

PF = Perda ao fogo (%);

Ms = Massa da amostra seca a 110 °C em estufa (g);

M_c = Massa da amostra calcinada a 1000°C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em forno mufla, marca Maitec, modelo FL 1300.

3.2.2.3. Análises Térmicas (ATD/TG)

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG/DTG) foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio foi realizado sob atmosfera de ar desde a temperatura ambiente até 1000° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min.

3.2.2.4. Análise granulométrica

Análises granulométricas das matérias-primas foram determinadas através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), pelo processo combinado de sedimentação e peneiramento.

3.2.2.5. Análise morfológica das matérias-primas

A morfologia das partículas dos pós das matérias-primas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de platina. Foram obtidas imagens com aumentos de 200, 500 e 1000 vezes, bem como os espectros de EDS dos elementos da composição. Os pós foram observados também via microscopia confocal a laser utilizando um aparelho (3D Measuring Laser microscope, LEXT OLS 4000).

3.2.2.6. Análise Dilatométrica

A análise térmica dilatométrica tem como base as alterações dimensionais de um corpo de prova submetido a um aquecimento progressivo à temperaturas que chegam a 1500°C. Essas variações dimensionais estão normalmente ligadas a eliminação de alguns constituintes, reações e transformações cristal químicas, sinterização e formação de fases vítrias.

O aparelho utilizado para os ensaios foi o dilatômetro da marca BP ENGENHARIA modelo BBP 300, com taxa de aquecimento da ordem de 10°C/min e temperatura final de 1100°C.

3.2.3. Preparação do Silicato de Cálcio

Esta etapa consiste na formulação do silicato de cálcio. Neste trabalho foi utilizada uma formulação típica de silicato de cálcio numa razão molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ (1:1) (Felipe-Sesé et al, 2011). Neste trabalho a fonte de sílica é o chamote e a fonte de óxido de cálcio é o resíduo de mármore. Foram feitas duas formulações: a primeira contendo chamote e pó de mármore sem calcinar na razão de 1:1 e a segunda contendo chamote mais pó de mármore calcinado também na razão molar de 1:1.

Segue abaixo descrição dos cálculos realizados para obtenção da massa em gramas da quantidade de chamote e pó de mármore sem calcinar e calcinado necessários para produzir silicato de cálcio na razão molar de (1:1) $\text{CaO}:\text{SiO}_2$.

- Cálculo para quantidade de chamote:

100g de chamote ----- 46,52 g de sílica (utilizando a composição química)

X g de chamote ----- 60,08 g de sílica (1 mol)

$$X = 129,14 \text{ gramas de chamote}$$

- Cálculo para quantidade de Pó de Mármore sem calcinar: (utilizando a composição química).

100g de pó de mármore ----- 52,40 g CaO

X g de pó de mármore ----- 56,077 g de CaO (1 mol)

$$X = 107,01 \text{ g de pó de mármore sem calcinar}$$

- Cálculo para quantidade de Pó de Mármore calcinado: (utilizando a composição química).

100 g de pó de mármore calcinado ----- 69,23g de CaO

X g de pó de mármore calcinado ----- 56,077 de CaO (1 mol)

X = 81,00g de pó de mármore calcinado.

A tabela XXX mostra o resumo das massas em gramas que devem ser utilizadas em cada formulação bem como o traço (em massa) dos mesmos:

Tabela 3.1 - Massa de resíduos a ser utilizada em cada formulação.

Mármore (g)	Chamote (g)	Traço (em massa)
107,01 SC	129,14	1:1,2
81,00 C	129,14	1:1,6

Onde (SC) = sem calcinar e (C) = calcinado

As misturas foram homogeneizadas e sintetizadas em 5 temperaturas distintas (1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C) durante 24h, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min em um forno mufla, da marca Maitec, modelo FL1300. Após a sintetização das 5 temperaturas, duas delas foram descartadas, tanto do material obtido com o mármore sem calcinar como para o mármore calcinado, pois houve formação de fase líquida em menor quantidade na temperatura de 1150 °C e em maior quantidade na temperatura de 1200 °C, não sendo possível a utilização do material obtido na etapa de prensagem. Por isso foram confeccionados corpos-de-prova somente das temperaturas de 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C.

3.2.4. Preparação dos corpos-de-prova

Como o objetivo do trabalho é utilizar o silicato de cálcio obtido como material cerâmico para isolamento térmico de baixa temperatura, o material obtido após a sintetização foi desagregado manualmente com graal e pistilo de porcelana para maior uniformidade do pó. Logo após a desagregação o pó foi umidicado com 15% em peso de água durante 20 minutos para que tenha plasticidade suficiente. A massa foi conformada por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa com carga de 4,1 toneladas. Foram produzidos 12 corpos de prova para cada intervalo de temperatura utilizada neste trabalho. Foi utilizada uma matriz de aço de forma cilíndrica ($\varnothing = 25$ mm) e pistão de aço.

3.2.5. Etapa de cura dos corpos-de-prova

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110 °C durante 24 h. As amostras de teste foram então curadas por imersão em água, a 5 minutos por dia durante 1 semana. Após esse período as peças foram secas em estufa a 110°C, durante 48 h.

3.2.6. Caracterização física e mecânica dos corpos-de-prova

3.2.6.1 - Difração de raios-X dos pós de Silicato de Cálcio

A análise de fases dos pós de silicato de cálcio foram feitas por difração de raios-X. Para determinar as fases cristalinas remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de sintetização.

3.2.6.2 – Absorção de água

A absorção de água é a quantidade de água que uma placa cerâmica pode absorver em contato com a umidade. A capacidade de absorção de água de um material cerâmico fornece um indicativo da porosidade aberta do produto, ou seja, o volume total dos poros comunicados com o exterior e suscetível de ser preenchido com um fluido auxiliado na pressão atmosférica. O valor de absorção de água é expresso em porcentagem do aumento de massa do corpo de prova, em relação a sua massa seca quando submetido a um processo normalizado de imersão em água NBR 13818 (ANBT, 1997). E pode ser determinado pela expressão 3.2:

$$AA = \left(\frac{M_U - M_S}{M_S} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

AA = Absorção de água (%)

M_U – massa do corpo cerâmico saturado em água (g)

M_S – massa do corpo cerâmico seco (g)

3.2.6.3 - Porosidade aparente

Para a determinação da porosidade aparente (PA), tomou-se como base o método descrito na norma NBR 10836 (ABNT, 2013), O valor de absorção de água é obtido por meio da expressão (3.3):

$$PA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

PA = Porosidade Aparente (%)

M_u – massa do corpo cerâmico saturado em água (g)

M_s – massa do corpo cerâmico seco (g)

M_i = Massa do corpo cerâmico imerso (g).

3.2.6.4 – Densidade Real

A massa específica real dos grãos foi determinada via picnometria de acordo com os procedimentos padronizados na norma NBR 6508 (ABNT, 1988)

3.2.6.5 – Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada baseada no método descrito na norma NBR 13818 (ABNT, 1997), bem como no princípio de Arquimedes, utilizando-se uma balança hidrostática como meio para determinar a massa dos corpos de prova imersos. O cálculo foi efetuado segundo a equação (3.4)

$$\rho_a = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times d \quad (3.4)$$

Onde:

ρ_a = Densidade Aparente (g/cm^3)

M_s = Massa do corpo de prova seco (g)

M_u = Massa do corpo de prova úmido (g)

M_i = Massa do corpo de prova imerso (g)

d = Densidade do líquido usado (água 1,0 g/cm³ a 25°C)

3.2.6.6 – Sucção

Sucção de água de um corpo cerâmico é a quantidade de água absorvida durante a imersão parcial de curta duração. Com este teste, pode-se obter a capacidade inicial de inibição de água capilar. Para realizar este ensaio as amostras foram secas em um forno a uma temperatura de 110° C até que o seu peso ficasse constante (P_i). Em uma bandeja foi colocada água necessária para cobrir a peça e a superfície total da amostra que entraram em contato com a água foi medida (A). Após um minuto de imersão, a amostra foi removida, seca superficialmente com um pano úmido e seu peso (Q_i) foi obtido, em gramas. Então, a sucção foi obtida a partir da seguinte expressão:

$$S = \frac{Q_i - P_i}{A} \quad (3.5)$$

Onde:

S = Sucção (g/cm².min)

Q_i = Peso úmido (g)

P_i = Peso seco a 110° C

3.2.6.7 – Resistência à Tração pelo Método de Compressão Diametral

As pastilhas utilizadas neste trabalho foram submetidas a ensaios de compressão diametral com auxílio de uma máquina de ensaio universal, marca Instron, modelo 5582, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência à compressão das pastilhas foi então obtida a partir da expressão (3.5):

$$\sigma_c = \frac{2.F}{\pi.d.h} \quad (3.6)$$

Onde:

σ_c = Tensão compressiva de ruptura (MPa).

F = Carga de ruptura (N).

d = Diâmetro das pastilhas (mm).

h = Altura das pastilhas cilíndricas (mm).

3.2.6.8 – Condutividade Térmica e Efusividade Térmica

Nenhum método fototérmico pode fornecer a condutividade térmica de uma amostra diretamente (Almond e Patel, 1996), uma vez que este parâmetro está sempre acoplado com a capacidade térmica. A condutividade depende do calor específico, que é afetado pelas variáveis composicionais e microestruturais do material (impurezas, contorno de grãos), que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores de calor. Assim, a partir da determinação da difusividade térmica (α) e da capacidade térmica específica (C_p), podemos então determinar a condutividade térmica (K) e a efusividade térmica (b) do material por meio das equações 2.4 e 2.5 respectivamente:

$$K = \alpha \cdot \rho c \qquad b = \sqrt{k \cdot \rho c} \qquad (3.7)$$

Ou seja, através de metodologias relativamente de baixo custo, podemos identificar de forma precisa quatro importantes propriedades de um determinado material.

3.2.6.9 – Capacidade Térmica

Para a realização dos ensaios de difusividade e capacidade térmica foram produzidos mais cinco corpos de prova para as temperaturas de 1000°C, 1050°C e 1100°C, com o pó de silicato de cálcio umedecido com 15 % de água, produzidos com chamote + pó de mármore sem calcinar e chamote + pó de mármore calcinado, possuindo espessuras muito menores que o diâmetro, da ordem de micrômetros. As amostras foram então recoberta com uma fina camada de tinta preta com espessura desprezível, para garantir uma boa absorção superficial da radiação. Em seguida, a amostra foi colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco Dewar onde se realizou vácuo. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. O Dewar tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser de He-Ne. Um termopar foi acoplado no lado oposto ao

iluminado da amostra, permitindo o monitoramento da sua temperatura ao longo do tempo.

A Figura 3.2 mostra os corpos-de-prova produzidos para a realização do ensaio de Difusividade e Capacidade Térmica.



Figura 3.2 – Corpos-de-prova produzidos para o ensaio de Capacidade Térmica e Difusividade

O laser foi colocado de forma a incidir no centro da amostra, prevenindo assim que o feixe de luz aqueça diretamente o termopar adulterando os resultados obtidos pelo ensaio, como mostra a Figura 3.3:

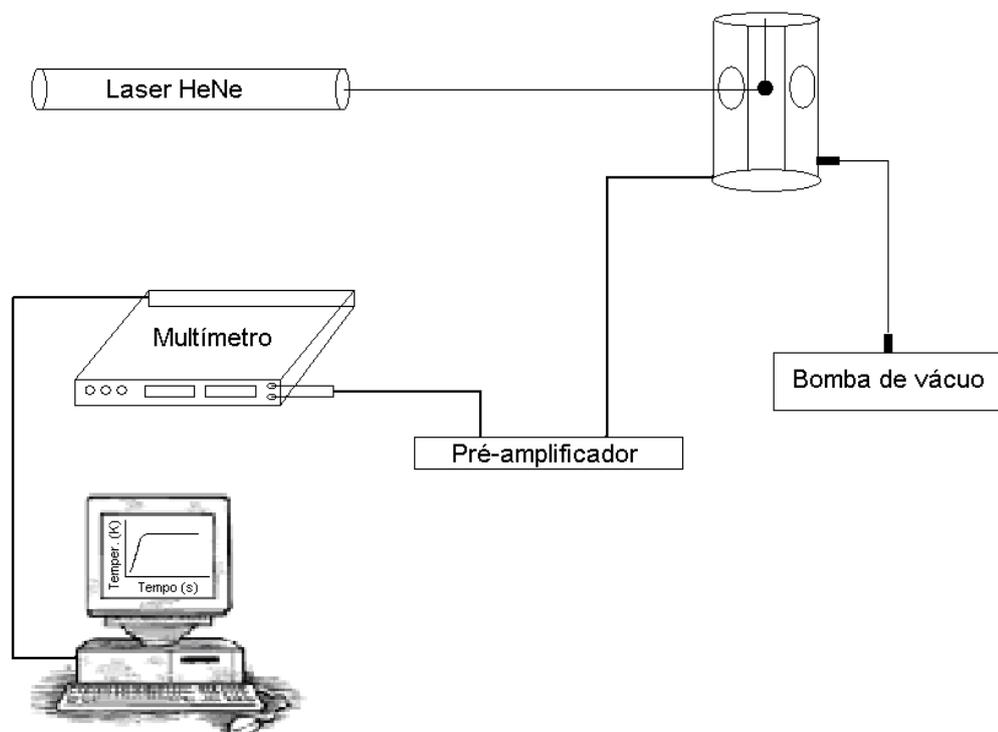


Figura 3.3– Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica (Mota et al., 2010).

Os valores da temperatura em função do tempo foram monitorados e armazenados através de um microcomputador. As espessuras das amostras variavam entre 350 a 420 μm , como a espessura foi muito menor que seus diâmetros (25 mm), a equação unidimensional de difusão de calor com perda por radiação pode ser aplicada em nosso experimento (Mansanares, 1990). O aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \quad (3.8)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp[-\frac{t}{\tau}] \quad (3.9)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$, o tempo de relaxação, $H = 4\sigma T_0^3$, coeficiente de transferência de calor, sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann e T_0 , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando-se aos resultados das equações 3.1 ou 3.2, de acordo com a medida de subida ou descida da temperatura da amostra.

3.2.6.10 – Difusividade Térmica

O arranjo experimental utilizado para as medidas de difusividade térmica é ilustrado na Figura 3.4. A fonte de excitação adotada foi um laser de He-Ne (Unilaser 0.25), dotado de apenas uma linha de emissão em torno de 632,8 nm. Antes de atingir a superfície da amostra, a radiação passa por um modulador mecânico “chopper” (EG&G Instruments modelo 651), responsável por modular a radiação incidente.

Como resultado do aquecimento da amostra pela absorção da luz modulada, a pressão dentro da célula oscila com a mesma frequência de oscilação do “chopper” e assim pode ser detectada pelo microfone de eletreto. O sinal fotoacústico resultante deste processo é alimentado por um pré-amplificador (FET) e em seguida conduzido diretamente para um amplificador “Lock-in” (Perkin Elmer Instruments modelo 5210), onde foi possível obter tanto a fase quanto a amplitude do sinal fotoacústico (da Silva, 1987), cujos valores são armazenados em um microcomputador através de um programa adequado (Mota et al., 2010).

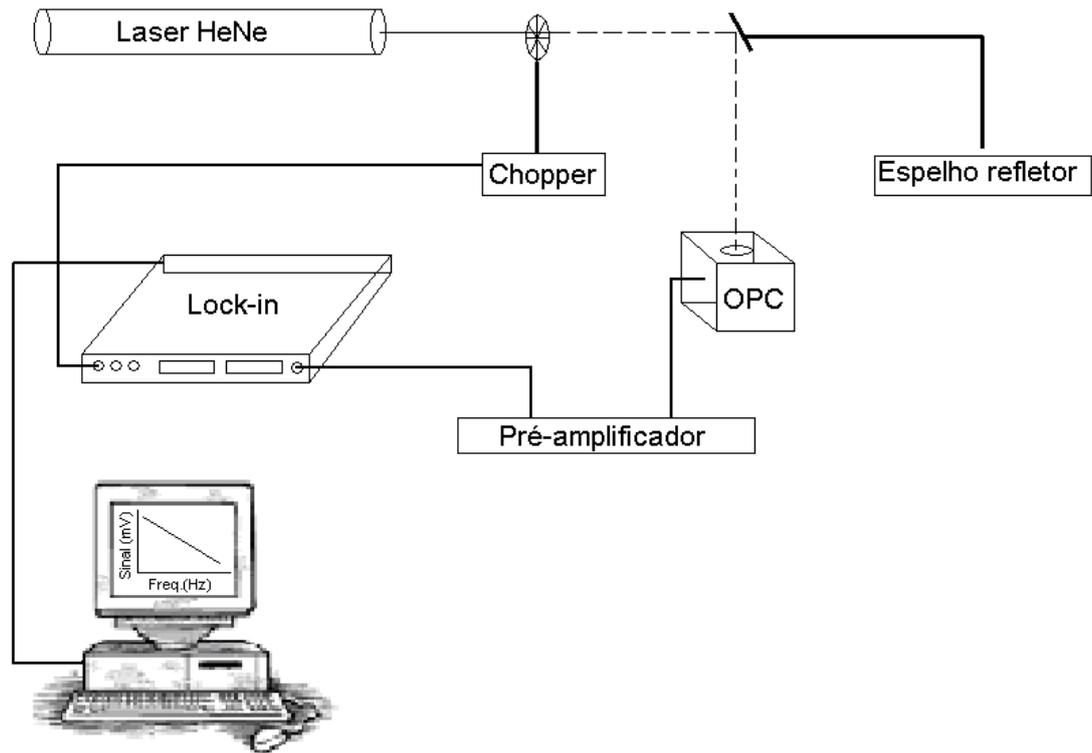


Figura 3.4 – Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica (Mota et al., 2010).

3.2.7 – Caracterização Microestrutural

Foi feita a análise da superfície de fratura das peças cerâmicas, após metalização com uma fina camada de platina através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas

4.1.1 - Análise Química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da composição química e perda ao fogo das matérias-primas utilizadas. Pode-se observar que o resíduo de chamote é constituído essencialmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), além de quantidades menores de óxidos de potássio, titânio, cálcio e manganês. Os altos teores de sílica e alumina indicam que o resíduo é rico em metacaulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). O óxido de ferro é geralmente encontrado nas argilas de Campos dos Goytacazes, bem como é responsável pela coloração avermelhada dos produtos de cerâmica vermelha. O óxido de potássio (K_2O) justifica as presenças de illita/mica e feldspato potássico. Nota-se ainda baixa perda de massa ao ser queimado até 1000 °C, isso se deve ao fato de o chamote já ser um produto advindo de outra queima.

Já para o resíduo de mármore podemos observar que é constituído principalmente por óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), óxidos característicos das rochas carbonáticas. Além disso, comparando-se com os dados expostos por Santos (1989), nota-se que este resíduo apresenta composição característica de um material calcário dolomítico, tanto por revelar teor de 9,62% de MgO , quanto pela relação MgO/CaO em torno de 0,18. Santos (1989) demonstra ainda que calcários dolomíticos apresentam teores de MgO entre 4,3% e 10,5%; e relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25). O resíduo apresenta também menores quantidades de dióxido de silício e óxido sulfúrico. Nota-se uma alta perda de massa na calcinação do resíduo de mármore 36% correspondente à liberação do CO_2 dos carbonatos durante o aquecimento.

O resíduo de mármore calcinado apresenta composição química semelhante ao resíduo de mármore sem calcinar com maior concentração de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). O resíduo de mármore calcinado apresenta uma perda ao fogo consideravelmente mais baixa que o pó de mármore sem calcinar devido ao processo de calcinação sofrido.

Tabela 4.1: Composição química do resíduo de Chamote, Mármore e Mármore Calcinado (% em peso).

COMPOSIÇÃO	CHAMOTE	MÁRMORE	MÁRMORE CALCINADO
SiO ₂	46,52	0,90	1,02
Al ₂ O ₃	36,37	-	-
Fe ₂ O ₃	9,09	-	-
K ₂ O	2,40	0,58	0,83
SO ₃	1,97	0,40	-
CaO	0,64	52,40	69,23
MgO	-	9,62	16,41
MnO	0,11	-	-
SrO	0,01	0,01	0,01
Outros	1,69	-	-
Perda ao Fogo	1,2 %	36 %	12,5 %

4.1.2. Análise mineralógica

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo de chamote, resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado, em forma de pó, utilizado nesse trabalho, respectivamente. Nota-se que o resíduo de chamote é constituído principalmente de quartzo (SiO₂), ilita/mica, que são fases consideradas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Encontra-se também hematita (Fe₂O₃), proveniente da desidratação dos hidróxidos de ferro, que podem estar presentes nas argilas de Campos-RJ. As argilas usadas no pólo de cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes-RJ são ricas em caulinita. Os picos de difração relacionados a caulinita não são vistos na Figura 4.1 devido a sua transformação para a metacaulinita amorfa.

O resíduo de mármore, Figura 4.2 apresenta picos típicos da calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂) principais constituintes das rochas carbonáticas confirmando assim o exposto pela análise química do resíduo.

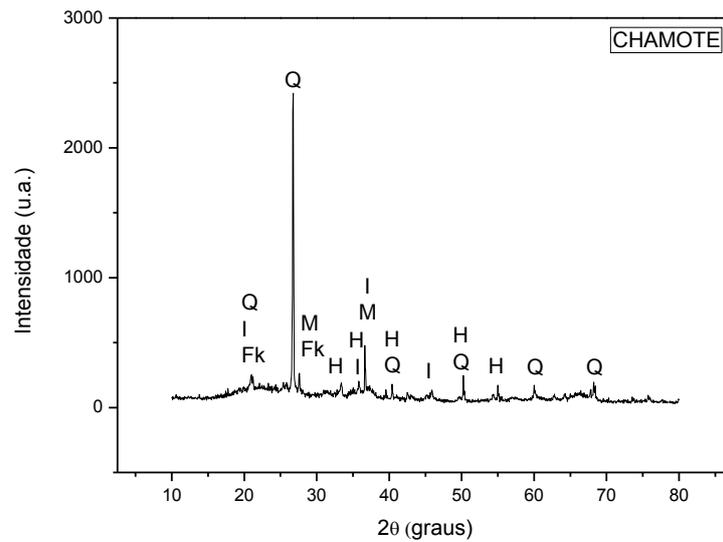


Figura 4.1. – Difratoograma de raios-X do resíduo de Chamote: Q - Quartz; I – Ilita; M - Mica; H - Hematita; Fk – Feldspato Potássico.

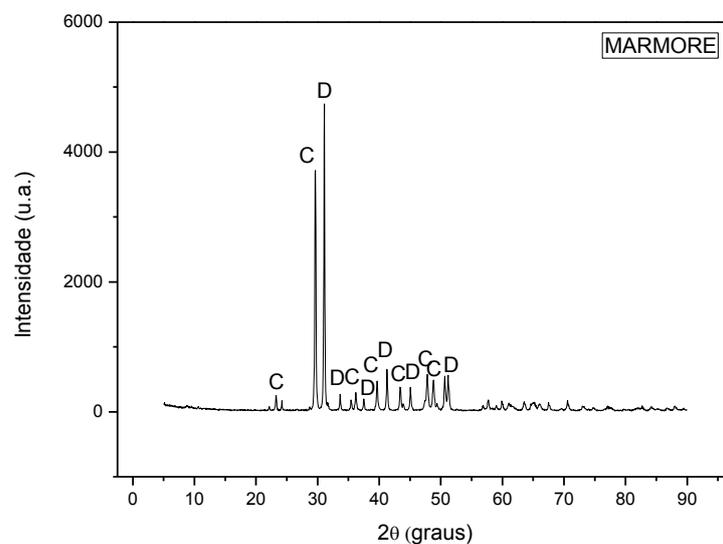


Figura 4.2. – Difratoograma de raios-X do resíduo de Mármore: C - Calcita; D - Dolomita.

O resíduo de mármore calcinado Figura 4.3 além de calcita e dolomita apresenta também picos típicos da portlandita, óxido de cálcio, periclásio (MgO) e Brucita (Mg(OH)₂). O óxido de cálcio formado pela liberação do CO₂ dos carbonatos é um produto muito instável que ao reagir com a água (reação exotérmica) resulta na cal hidratada (Ca(OH)₂) conhecida como portlandita (Sampaio, 2008).

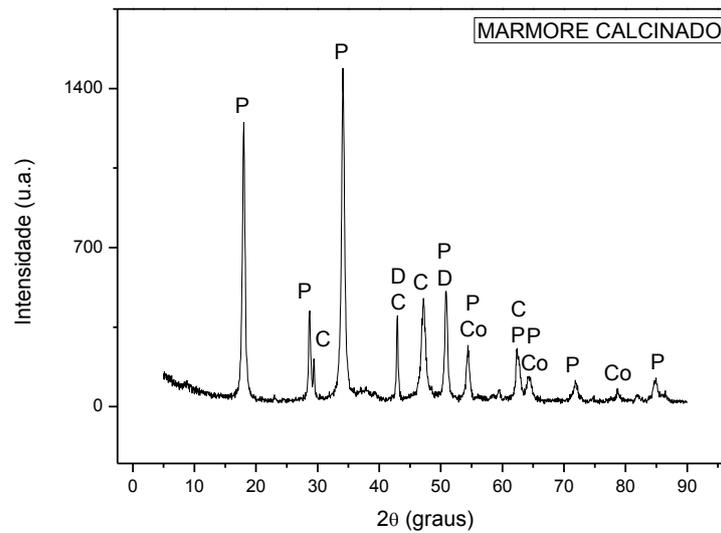


Figura 4.3. – Difratograma de raios-X do resíduo de Mármore Calcinado: P – Portlandita; C - Calcita; D – Dolomita; Oc – Óxido de Cálcio, Pe – Periclásio, B - Brucita.

4.1.3 – Análise Granulométrica

A Figura 4.4 apresenta a análise granulométrica do resíduo de Chamote. Observa-se que a quantidade de fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) do resíduo é relativamente baixa da ordem de 9 %. O teor de silte ($2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$) é da ordem de 69 % e o teor de areia ($60 \mu\text{m} \leq x < 600 \mu\text{m}$) é cerca de 22 %. Para o pó de mármore, como mostrado na Figura 4.5, onde se observa que a quantidade de fração argila é da ordem de 4,5 %, o teor de silte de 95 % e o teor de areia fina é cerca de 0,5 %. A massa específica real dos grãos de chamote e pó de mármore foi obtida por picnometria sendo $2,79 \text{ g/cm}^3$ para o chamote e de $2,96 \text{ g/cm}^3$ para o pó de mármore.

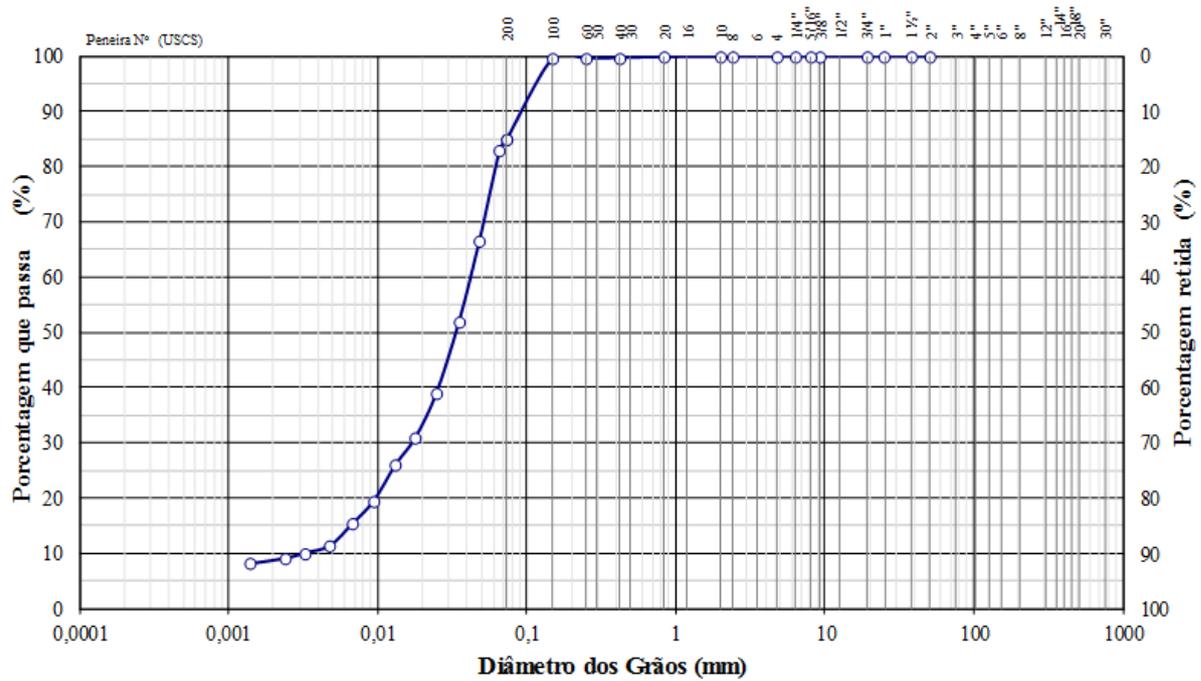


Figura 4.4 - Curva de distribuição de tamanho de partículas do resíduo de chamote.

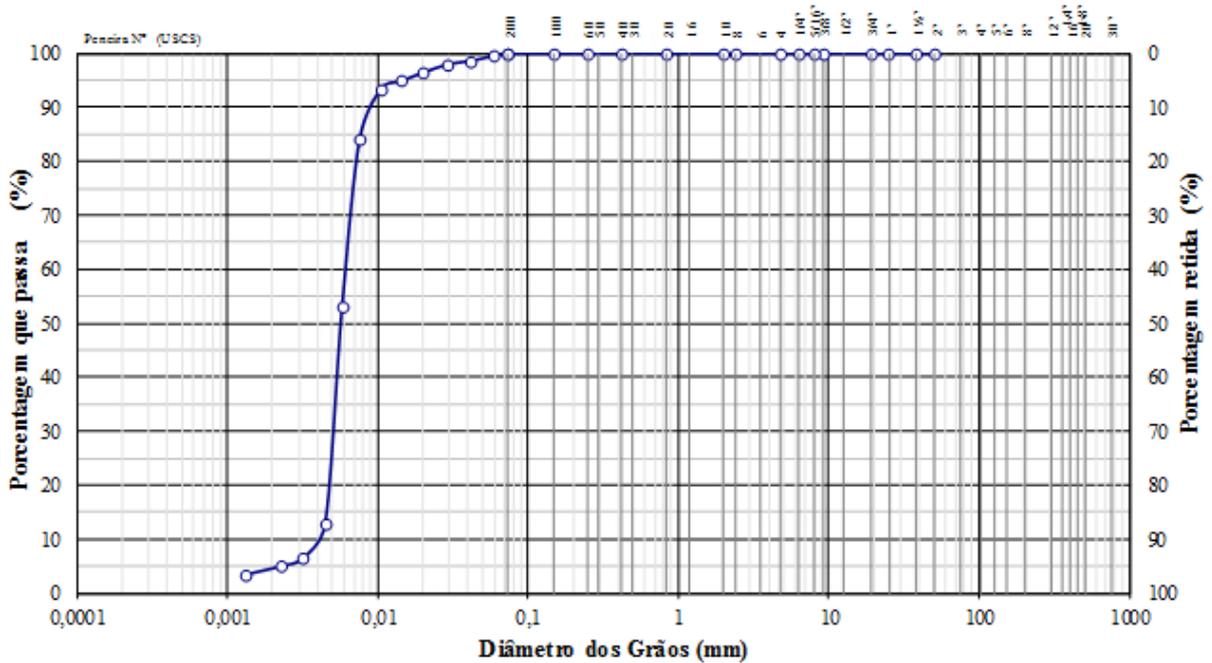


Figura 4.5 – Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de mármore.

4.1.4 - Análises Térmicas (ATD/TG)

O comportamento térmico do chamote e do resíduo de mármore calcinado e sem calcinar foram analisados por meio dos ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG).

As análises térmicas (ATD e TG) do resíduo de chamote são apresentadas na Figura 4.6 onde observa-se uma baixa perda de massa, devido ao fato do chamote ser um produto já queimado a elevadas temperaturas, onde já ocorreram diversas perdas de massa dos argilominerais, além da perda de água associada a eles, bem como a perda de CO_2 decorrente da queima de materiais orgânicos presentes na amostra. Observamos um pequeno pico endotérmico a aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ associado a liberação da água fisicamente ligada as moléculas e um pico exotérmico expressivo aproximadamente a $927\text{ }^\circ\text{C}$ que pode estar associado a transformação da metacaulinita em mulita.

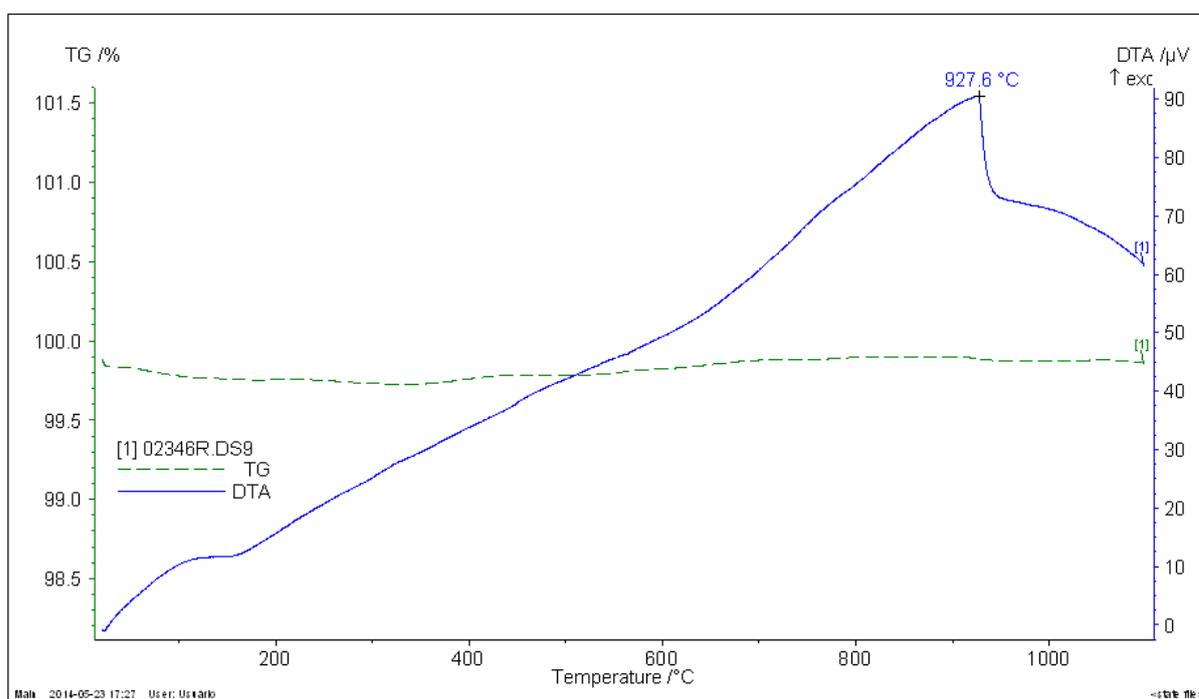


Figura 4.6 – Curvas de ATD/TG do Chamote

A Figura 4.7 apresenta a curva termogravimétrica com a derivada para o resíduo de mármore. Observa-se a formação de dois picos endotérmicos intensos, um à aproximadamente $771,6\text{ }^\circ\text{C}$ que pode estar relacionado à decomposição do carbonato de magnésio e outro a $864,9\text{ }^\circ\text{C}$ que pode estar relacionado a decomposição do Carbonato de Cálcio, já que esses carbonatos não se decompõem na mesma temperatura (Schnitzler et al. 2000). Pode-se observar também uma perda de massa em torno de 42,26%, condizente com a Perda ao Fogo apresentada na Tabela 3.1.

A Figura 4.8 apresenta a curva termogravimétrica com a derivada para o resíduo de mármore calcinado. Observa-se primeiramente uma perda de massa de aproximadamente 1,2 % e 4,5 % referente à perda de umidade da amostra, à 492,2 °C ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 16% que pode ser atribuída a desidroxilação da portlandita e a 732,4 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 5 % que pode ser atribuída a decomposição dos carbonatos.

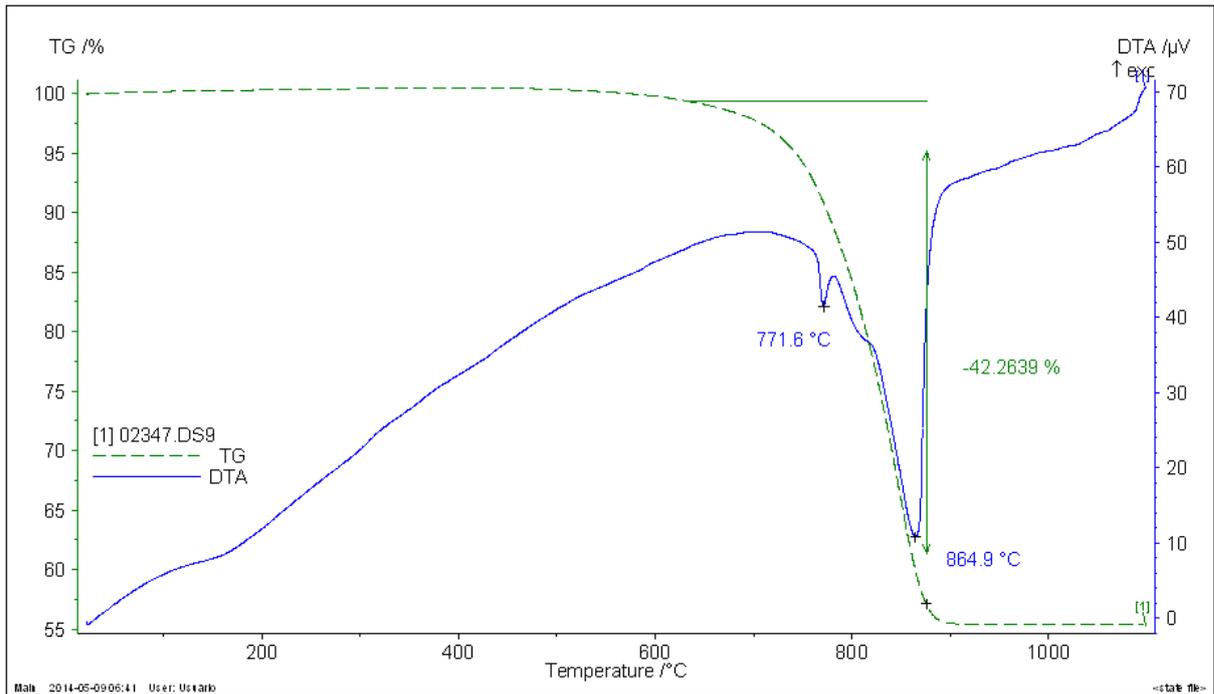


Figura 4.7 – Curvas de ATD/TG do pó de Mármore

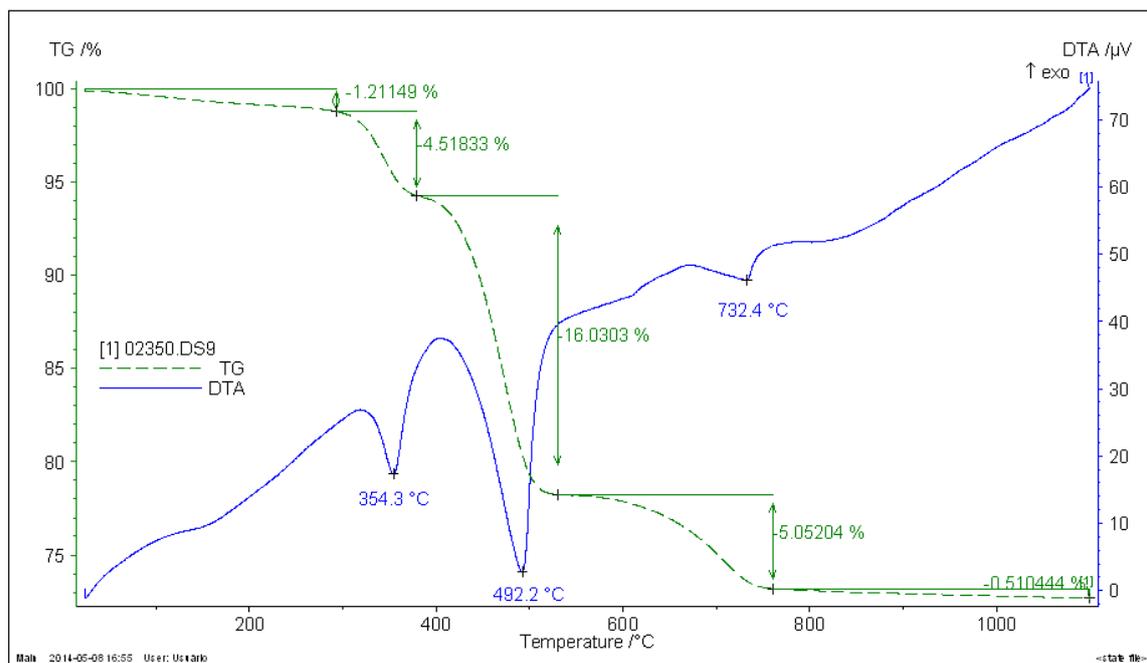


Figura 4.8 – Curvas de ATD/TG do pó de Mármore Calcinado

4.1.5 - Análise Morfológica dos Resíduos

A Figura 4.9 apresenta a morfologia do pó do resíduo de mármore. Nota-se que o resíduo utilizado apresenta coloração predominantemente branca e se encontra bastante aglomerado com partículas finas, que podem ser melhor observada na Figura 4.9 (B).

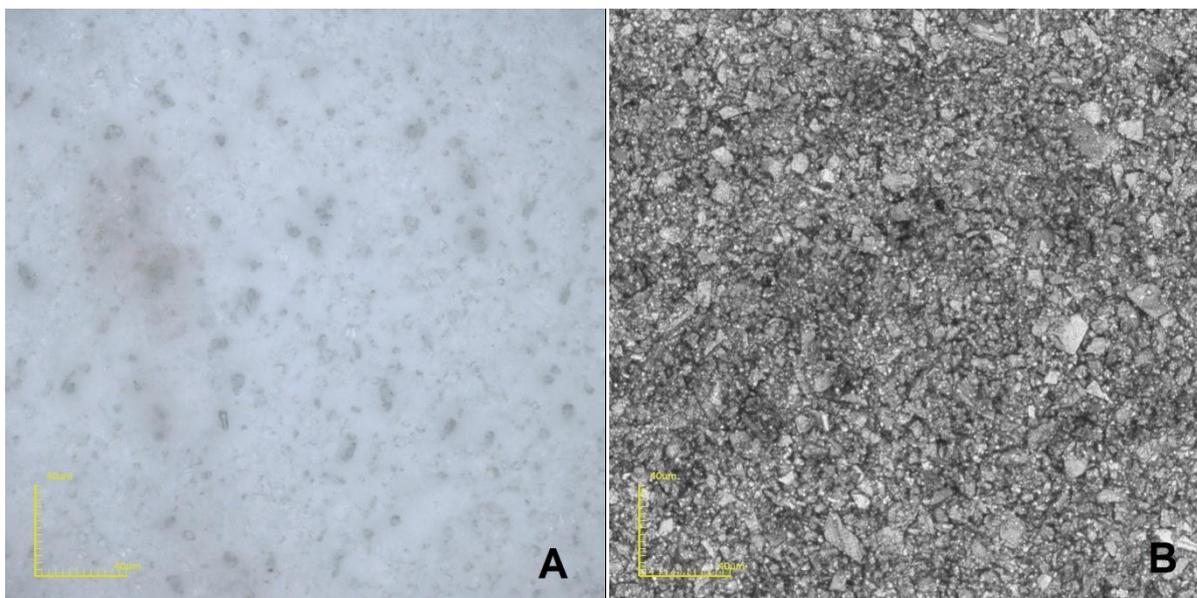


Figura 4.9 - Micrografia ótica do pó de mármore com aumento de 116X. (A) Colorida; (B) Preto e Branco.

As micrografias obtidas por MEV do pó de mármore podem ser observadas na Figura 4.10 (A, B e C). Nota-se que o pó de mármore apresenta partículas com morfologia irregular de formato angular. Composto principalmente por partículas finas, como demonstrado na análise granulométrica. Observa-se também que as partículas possuem planos extensos e clivagem característica da calcita (Morani et. al., 2009). O EDS Figura 4.10 (D) apresenta picos intensos de Cálcio, Magnésio, Carbono e Oxigênio, reforçando os resultados obtidos pelo difratograma de raio-X. Os picos de platina se relacionam com a metalização da amostra para a realização do ensaio.

A morfologia das partículas do chamote é apresentada na Figura 4.11. Nota-se presença de partículas angulares provavelmente de quartzo. A presença de partículas mais escuras podem estar associadas a minerais que contenham ferro. Podemos também notar a presença de partículas do mineral mica muscovita.

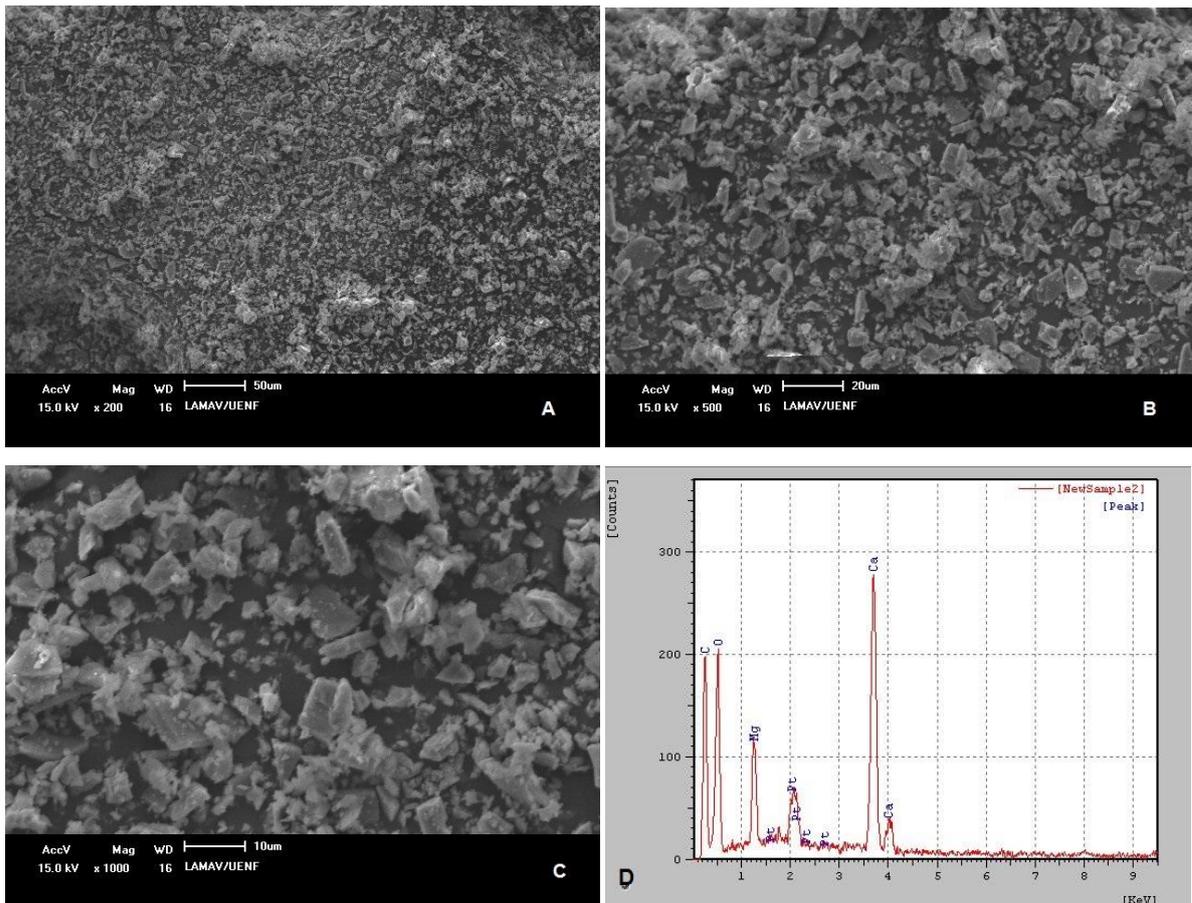


Figura 4.10 – Micrografia de MEV do resíduo de mármore sem calcinar, (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000x e (D) espectro EDS sobre a imagem C.

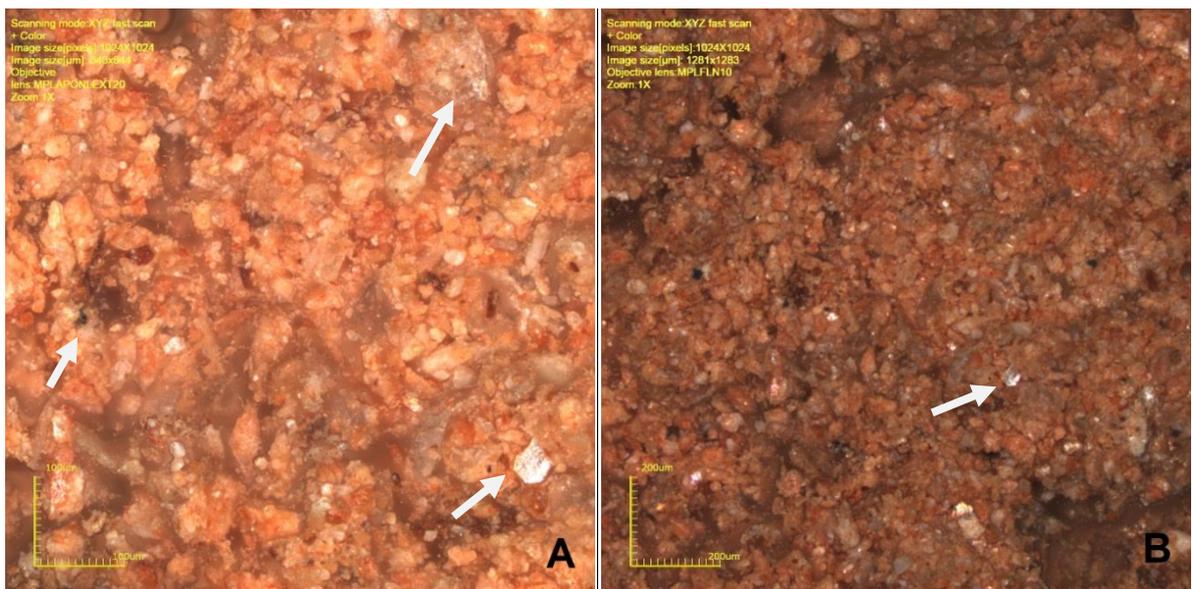


Figura 4.11 - Micrografia confocal do chamote: (A) aumento de 430X; (B) aumento de 216X.

A Figura 4.12 apresenta as micrografias obtidas por MEV do chamote. Nota-se em A, B e C que o chamote apresenta partículas de morfologia porosa, e pseudo-hexagonais, relacionadas possivelmente a caulinita presente na argila que originou o chamote (Vieira et al., 2004). O mapeamento EDS do resíduo mostrado na Figura 4.12 (D) demonstra picos intensos de Silício, Alumínio, Oxigênio e Ferro, que estão em conformidade com a análise química demonstrada anteriormente na Tabela 1 e no difratograma de raio-X Figura 4.1. Para a obtenção das micrografias de MEV as amostras foram fixadas em uma fita de Carbono, sendo cobertas com uma fina camada de platina, justificando assim a presença de picos intensos destes elementos na EDS.

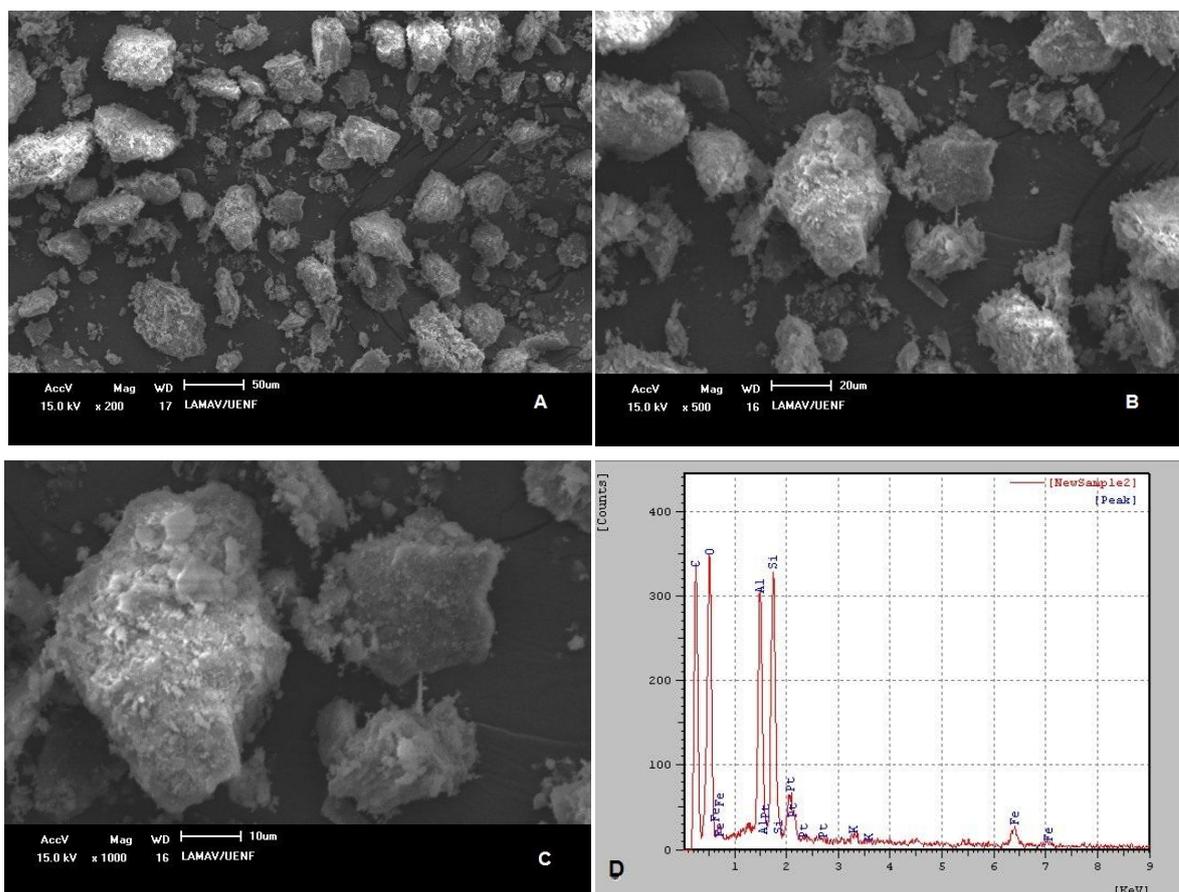


Figura 4.12 – Micrografia de MEV do chamote, (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000x e (D) espectro EDS sobre a imagem C.

4.2 – Caracterizações do Pó de Silicato de Cálcio

Os materiais obtidos após a mistura dos resíduos na razão molar SiO_2 : CaO 1:1 (chamote + pó de mármore) e (chamote + pó de mármore calcinado) foram caracterizados por análise dilatométrica. Após a sinterização, foi feita também a caracterização das novas fases formadas por DRX e as caracterizações morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2.1 – Análise dilatométrica das Misturas

Nota-se na Figura 4.13 que a mistura de chamote e pó de mármore sem calcinar, apresentou início de retração a aproximadamente 838 °C. A partir de 838 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 885 °C. A evolução da sinterização em função da temperatura pode ser observada na curva apresentada na Figura 4.13.

A Figura 4.14 refere-se a evolução da sinterização em função da temperatura da mistura de chamote e pó de mármore calcinado. Observamos que a amostra apresentou início de retração a aproximadamente 861 °C. A partir de 861 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 886 °C.

Observa-se que ambas as misturas apresentaram comportamento semelhante. Nota-se que acima de 1100°C ocorre uma brusca retração, isto ocorre devido à formação de fase líquida mais abundante. Este ponto indica que as amostras estão parcialmente fundidas e que o líquido irá escoar para os interstícios das partículas mais refratárias que ainda não se fundiram, provocando a aproximação das partículas, o que resulta em uma retração bem significativa.

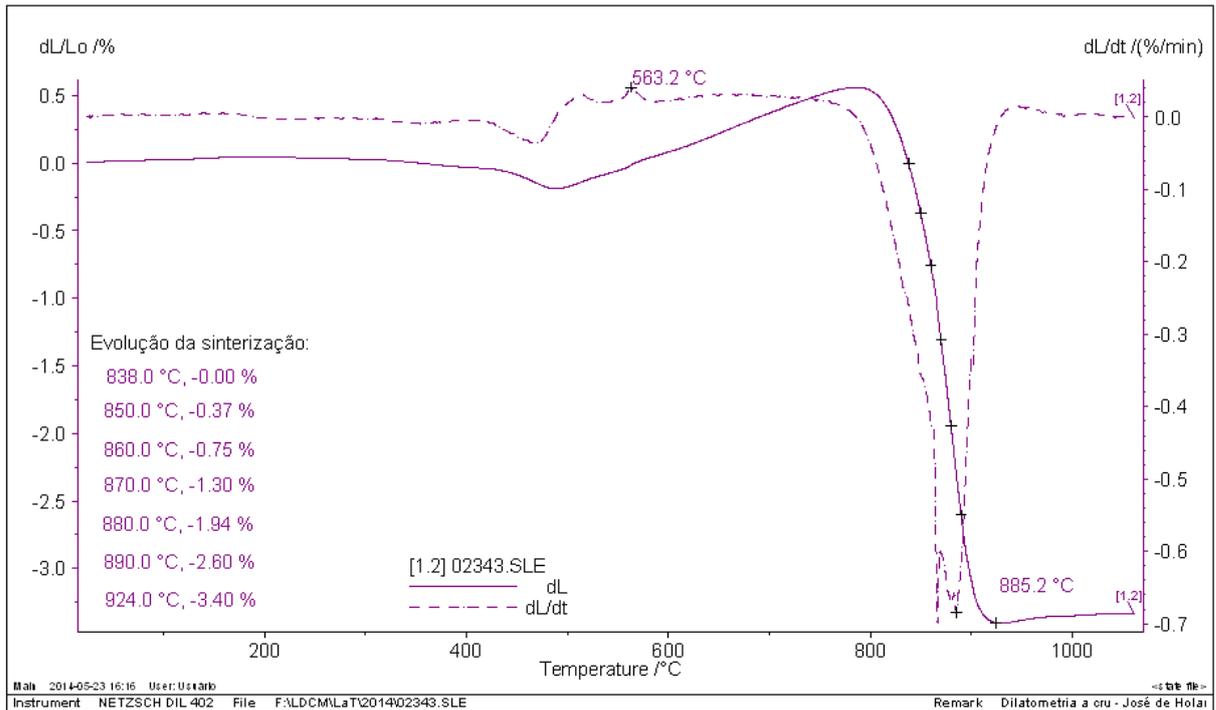


Figura 4.13 – Curva dilatométrica da mistura de chamote e pó de mármore sem calcinar.

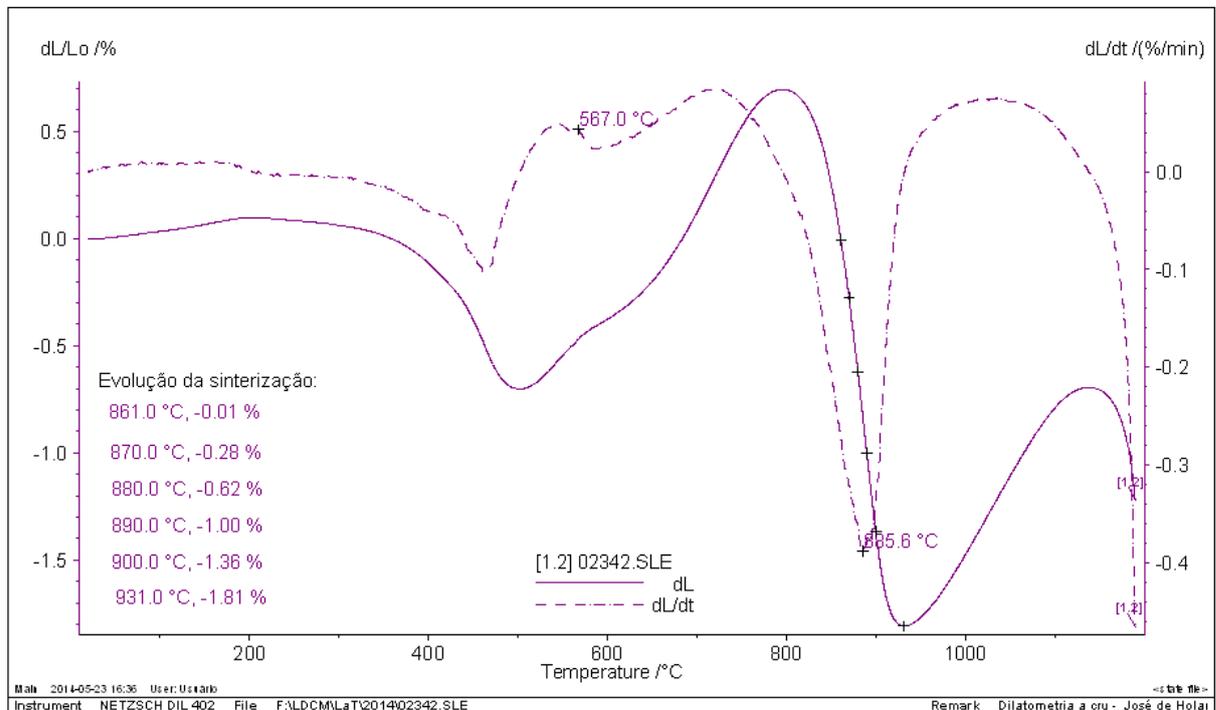


Figura 4.14 – Curva dilatométrica da mistura de chamote e pó de mármore calcinado.

4.2.3 – Difração de raio-x dos pós de Silicato de Cálcio

Os dados obtidos através da DRX dos materiais após a mistura e sintetização indicaram que a sintetização não produziu apenas Wollastonita (CaSiO_3), tal como indicado no diagrama de fases SiO_2 - CaO (Figura 2.4) mas também silicatos como gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), larnita (Ca_2SiO_4), ferrobustamita ($(\text{Ca,Fe,Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9$), anorthita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$), rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) e a diopsita $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Foram observados também os picos de difração das matérias-primas que podem não ter reagido completamente, como calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e suas fases polimorfas como a tridimita e cristobalita, portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A formação dessas fases está associada a utilização de resíduos impuros. Algumas equações de formação são descritas abaixo:

A síntese da wollastonita ocorre partindo-se de carbonato de cálcio e dióxido de silício (Motisuke e Bertran, 2012):



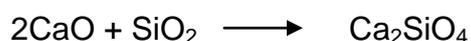
A gehlenita é uma fase intermediária cristalizada a partir da metacaulinita e do óxido de cálcio, sob a reação (Traoré et al., 2003):



A formação da anorthita ocorre a partir da gehlenita combinada com o alumínio e o silício de metacaulinita (Traoré et al., 2003):



A larnita ocorre a partir da reação da sílica e óxido de cálcio (Gomes, 2007):



A formação da diopsita ocorre a partir da wollastonita combinada com óxido de magnésio e quartzo (Sousa e Holanda, 2007):



A formação da anorthita tende a inibir a formação de mulita (forma reestruturada da metacaulinita) (Freire, 2008).

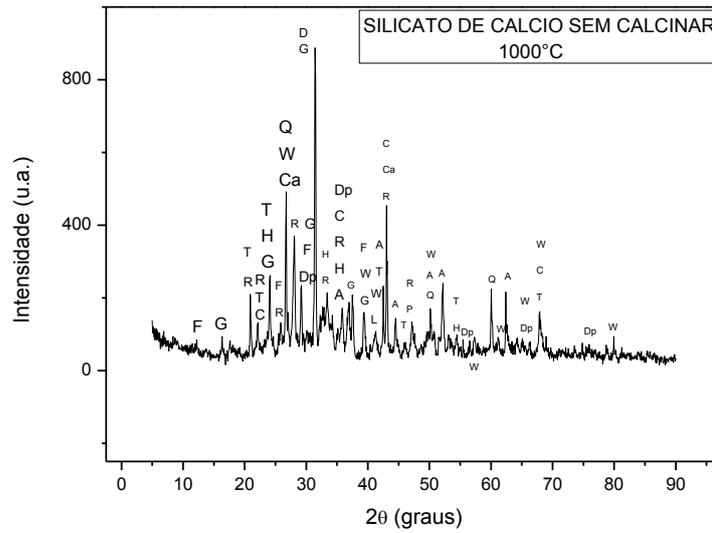


Figura 4.15 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1000°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portlandita, D – Dolomita.

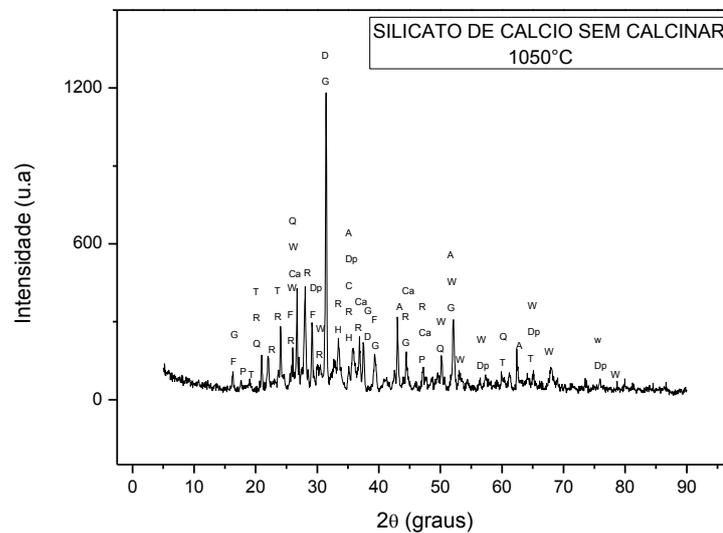


Figura 4.16 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1050°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portlandita, D – Dolomita.

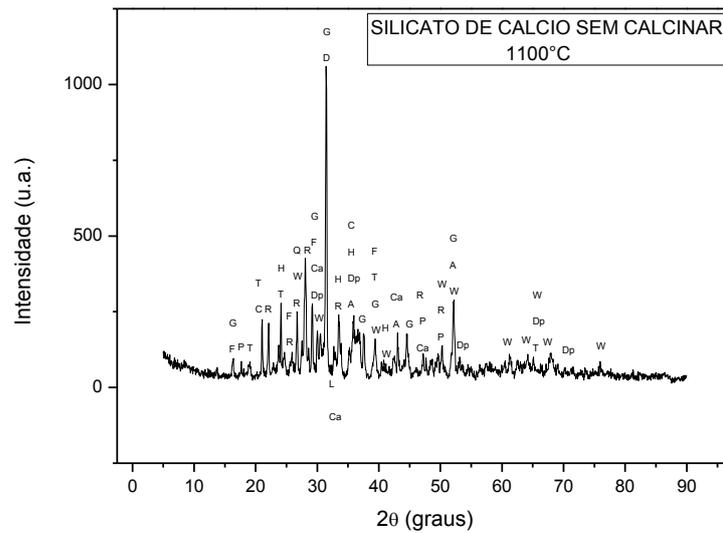


Figura 4.17 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

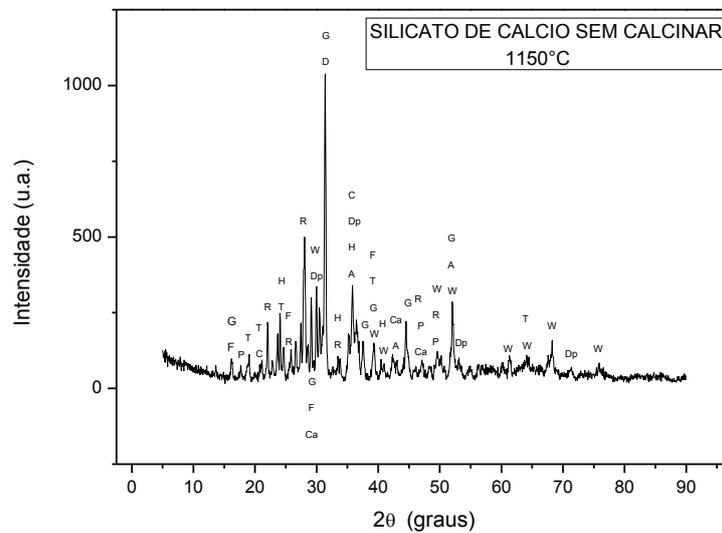


Figura 4.18 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1150°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

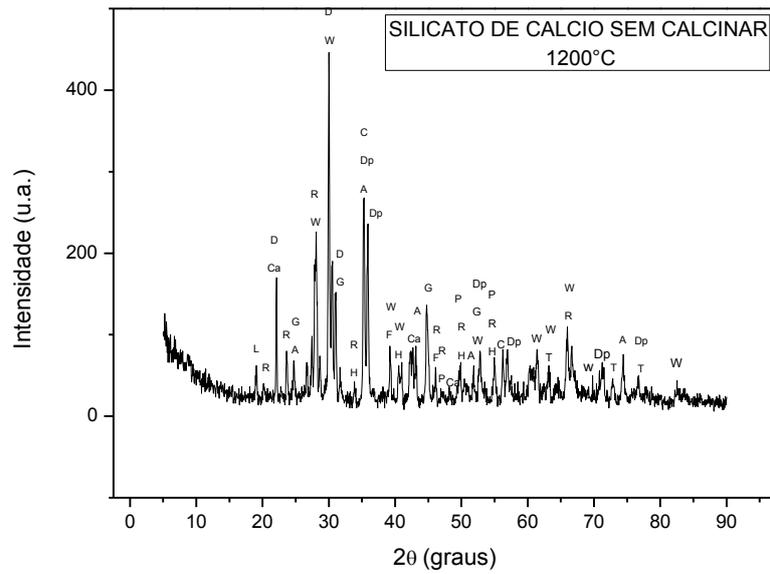


Figura 4.19 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1200°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

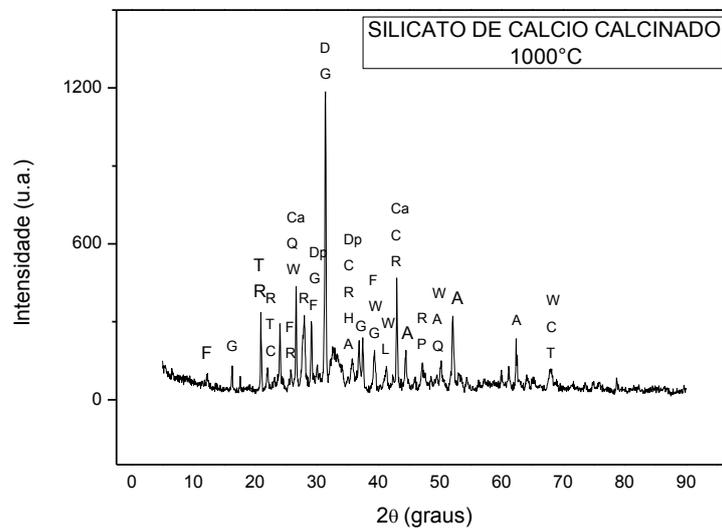


Figura 4.20 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1000°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

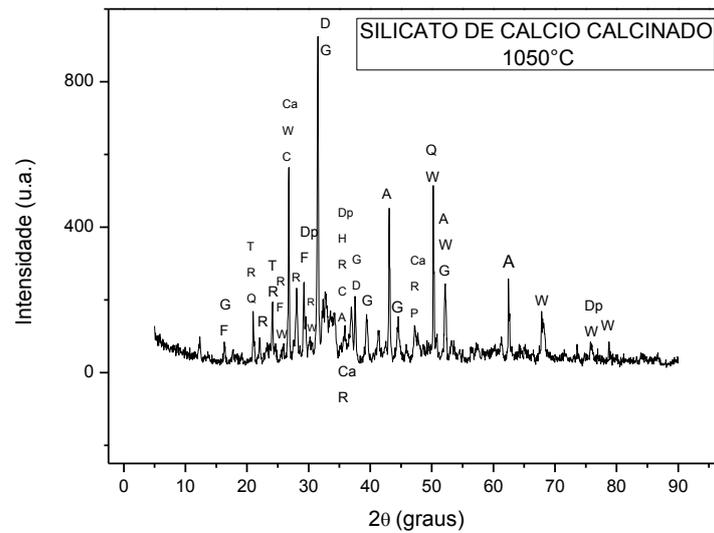


Figura 4.21 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1050°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

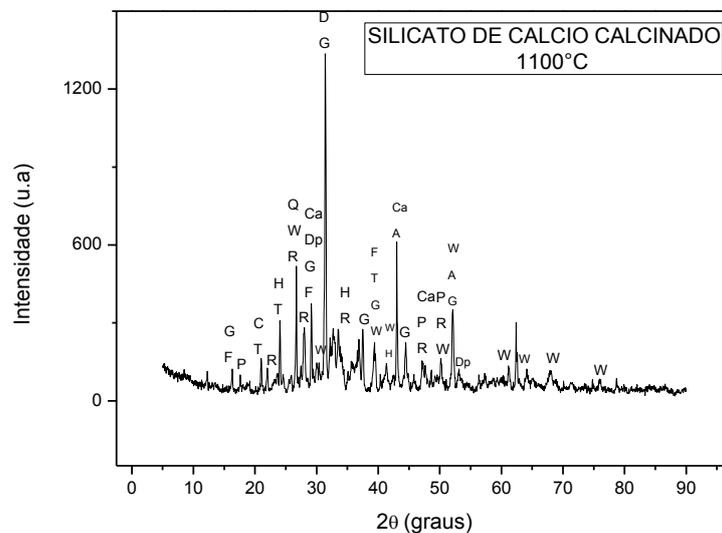


Figura 4.22 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

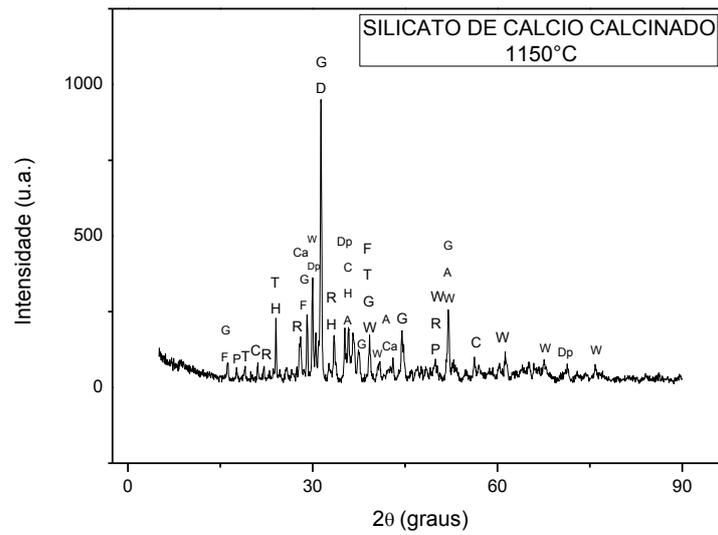


Figura 4.23 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1150°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

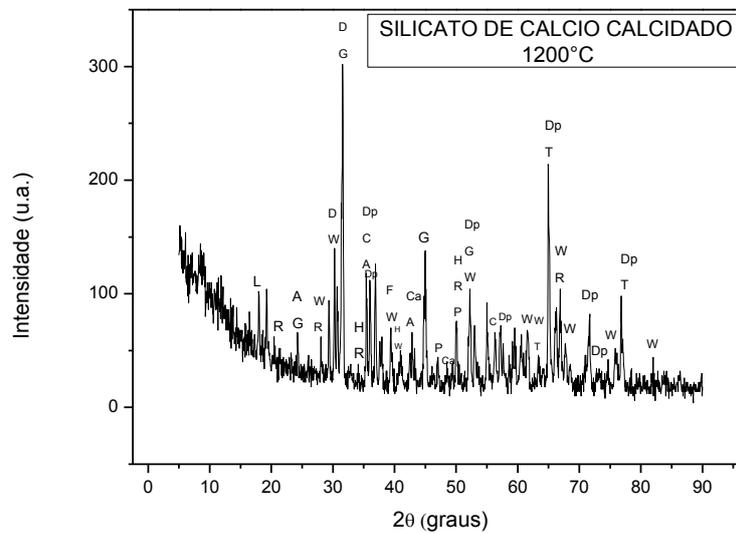


Figura 4.24 – Difratoograma de Raio-X do pó de silicato sintetizado a 1200°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.

4.2.4 – Densidade Real

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresenta a densidade real dos grãos dos pós de Silicato de Cálcio produzidos com pó de mármore sem calcinar e pó de mármore calcinado, respectivamente. Pode-se observar que a densidade dos grãos diminuiu com o aumento da temperatura para as duas formulações. Observamos também que os valores obtidos para a densidade dos pós de silicato estão em torno da densidade da wollastonita teórica que é 2,91g/cm³ (Vichaphund et al. 2011) e entre os valores das densidades do chamote e do pó de mármore como mostrados na análise granulométrica.

Tabela 4.2 – Densidade Real dos grãos de Silicato obtido com chamote + pó de mármore sem calcinar.

Temperatura	1000°C	1050°C	1100°C
Densidade (g/cm ³)	2,84	2,80	2,81

Tabela 4.3 – Densidade Real dos grãos de Silicato obtido com chamote + pó de mármore calcinado.

Temperatura	1000°C	1050°C	1100°C
Densidade (g/cm ³)	2,90	2,86	2,79

4.2.5 - Análise Morfológica dos pós de Silicato de Cálcio.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as micrografias de MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado a 1100°C, obtido com a mistura de chamote e pó mármore sem calcinar; e chamote com pó de mármore calcinado, com mapeamento de EDS. Pode-se observar que para ambos os materiais os grãos apresentam tamanhos de partícula irregulares e porosos. Todos os mapeamento por EDS apresentaram composições de Si, Al, Ca, Mg, O, Fe, Pt, C, em maiores ou menores intensidades variando de uma temperatura para outra, estes elementos são os principais constituintes das fases formadas durante a sintetização desse novo material. Toda a platina e parte do carbono detectada no EDS faz parte do material utilizado na preparação das amostras, já que foi utilizada uma fita de carbono para fixar o material de silicato em uma moeda e a platina para metalização das amostras.

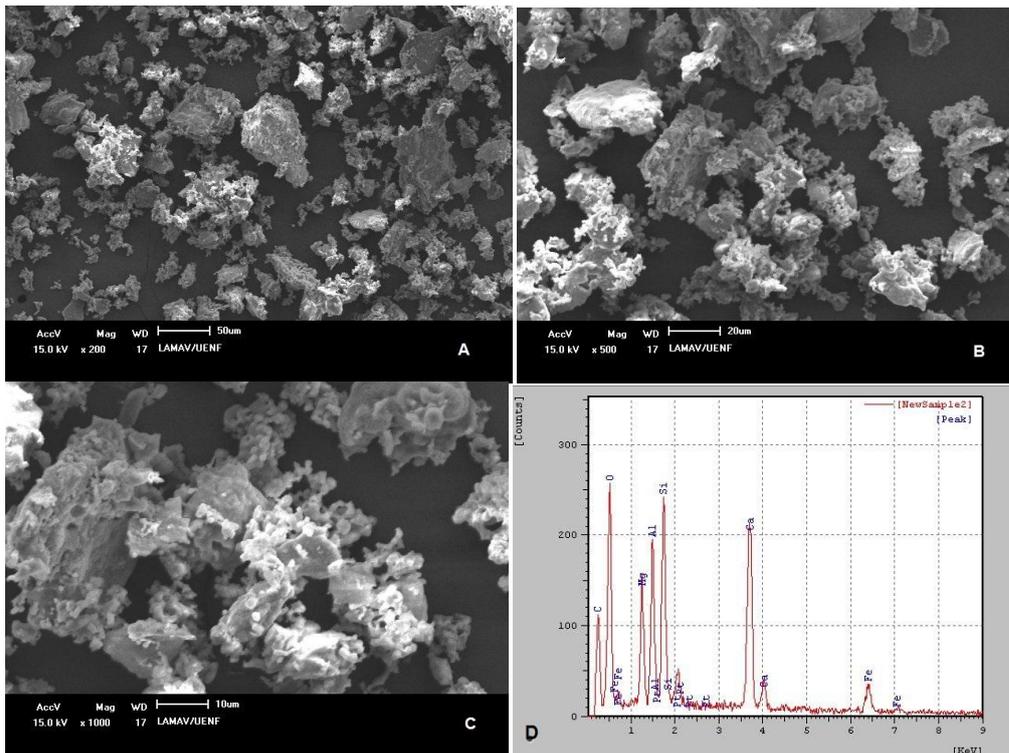


Figura 4.25 – Micrografia de MEV do Pó de Silicato obtido a 1100°C com chamote + pó de mármore sem calcinar, (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000x e (D) espectro EDS sobre a imagem C.

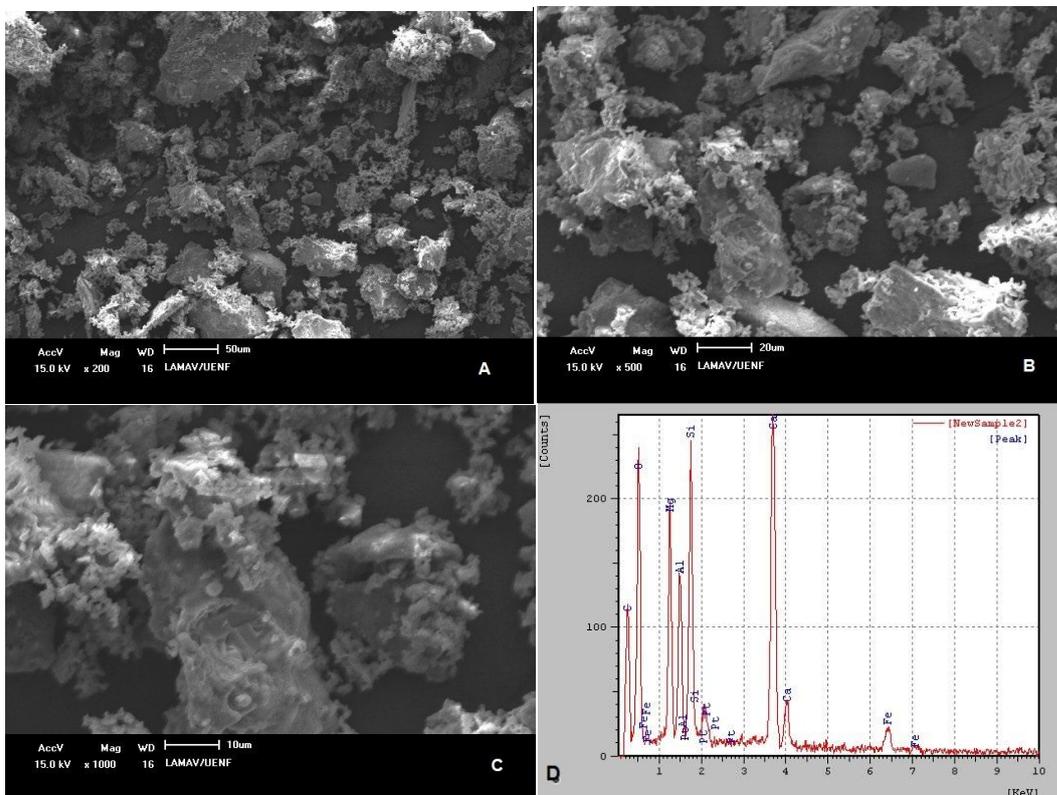


Figura 4.26 – Micrografia de MEV do pó de silicato obtido a 1100°C com chamote + pó de mármore calcinado, (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000x e (D) espectro EDS sobre a imagem C.

4.3 – Caracterização Física e Mecânica dos corpos de prova.

A Figura 4.27 mostra os corpos de prova produzidos a partir dos silicatos sintetizados a diferentes temperaturas.



Figura 4.27 – Corpos de prova prensados com os pós de Silicato de Cálcio produzido.

4.3.1 – Absorção de água e Porosidade Aparente.

A porosidade Aparente dos corpos-de-prova produzidos com chamote + pó de mármore sem calcinar e chamote + pó de mármore calcinado é apresentada na Figura 4.29. A porosidade aberta pode ser determinada a partir dos valores de absorção de água. Quanto mais baixa for a absorção de água, maior a durabilidade e resistência do material. Os dados da absorção de água apresentados na Figura 4.28 indicaram que as amostras sintetizadas que utilizaram pó de mármore sem calcinar obtiveram maiores valores de absorção e, portanto, maior porosidade aberta. Isso poderia ser atribuído à formação de novas fases, como a portlandita. No processo de hidratação do óxido de cálcio em portlandita observamos uma diminuição na densidade desses materiais ($3,20\text{g/cm}^3$ para $2,28\text{g/cm}^3$, respectivamente (Euroaktion, 2014)) ocasionando maior porosidade. Os difratogramas de raios-X das Figuras 4.16 e 4.17 confirma a presença mais intensa de picos relacionados a portlandita em temperaturas de 1050°C e 1100°C com pó de mármore sem calcinar, sendo essas as amostras que obtiveram os valores mais elevados de porosidade e absorção.

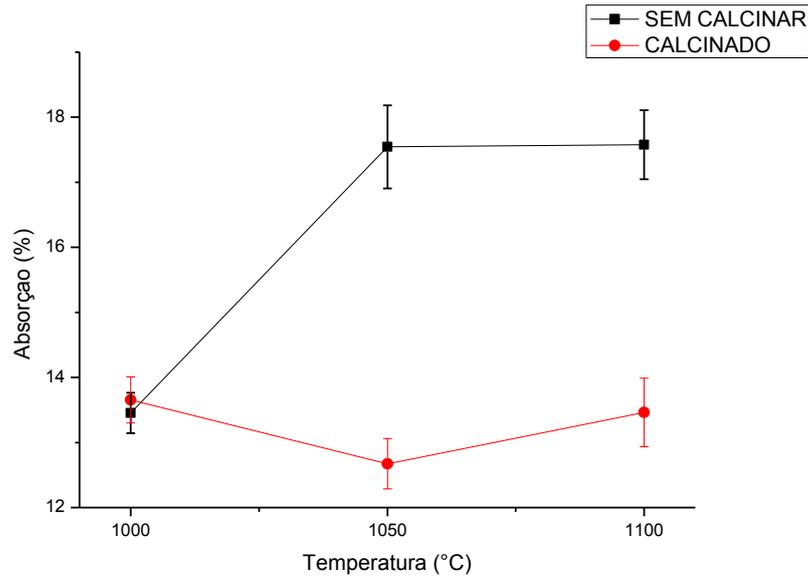


Figura 4.28 – Absorção de água dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.

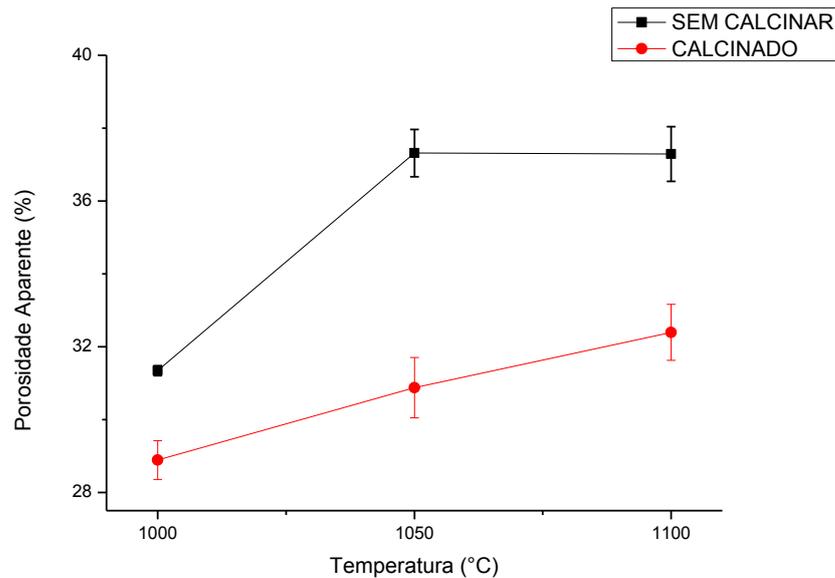


Figura 4.29 – Porosidade Aparente dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.

Outro fator que pode também se correlacionar é o aumento do tamanho dos grãos de Silicato de Cálcio obtidos após a sintetização e apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26. O Silicato de Cálcio obtido com chamote + pó de mármore sem calcinar apresentou partículas com granulometria grosseira se comparados às partículas obtidas com chamote + pó de mármore calcinado, este fato pode ter influenciado diretamente na compactação dos pós durante a prensagem, fazendo com que os

corpos-de-prova sintetizados a 1050°C e 1100°C com chamote + pó de mármore sem calcinar fossem pouco compactos, apresentando maior quantidade de poros abertos como mostra o gráfico abaixo.

4.3.2 – Densidade Aparente

A Figura 4.30 apresenta a densidade aparente dos corpos. Podemos observar que os corpos-de-prova com pó de mármore sem calcinar apresentaram uma menor densidade, fato que já era esperado, pois esses mesmos corpos apresentaram uma maior porosidade aparente e maior absorção de água se comparados aos corpos-de-prova com pó de mármore calcinado. Analogamente os corpos-de-prova com mármore calcinado que apresentaram anteriormente menor porosidade e absorção de água se comparados com os corpos-de-prova com pó de mármore sem calcinar, obtiveram valores mais elevados para a densidade devido a existência de baixa porosidade aberta que pode estar relacionada com uma maior compactação dos grãos.

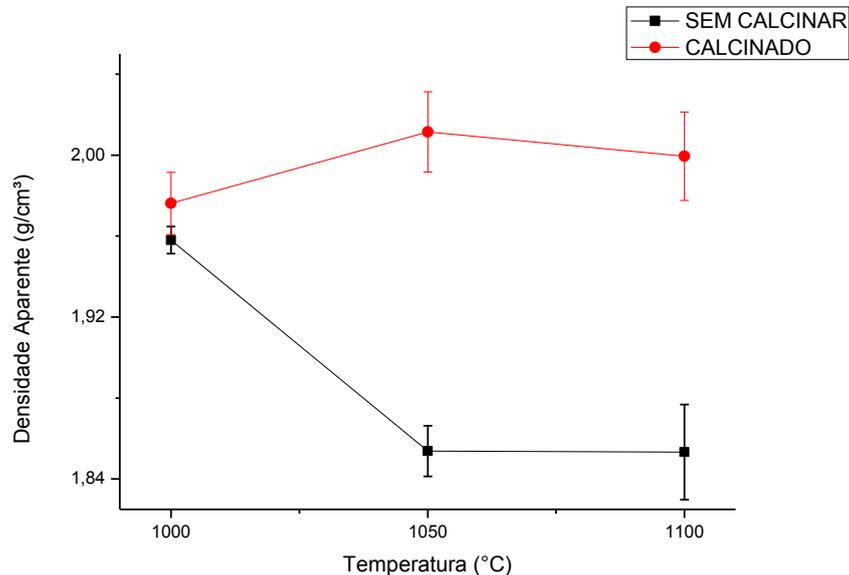


Figura 4.30 – Densidade Aparente dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.

4.3.3 – Sucção

Foram determinados também os valores da sucção de água para os corpos-de-prova, Figura 4.31. Observa-se que a temperatura de queima e a calcinação do

pó de mármore influenciou a sucção. A sucção aumentou juntamente com a temperatura de síntese, para as duas formulações, porém observamos um aumento mais expressivo para os silicatos sintetizados com chamote + pó de mármore sem calcinar a 1050°C e 1100°C. Estes resultados estão de acordo com os dados de absorção de água que foi maior quando os corpos-de-prova foram sintetizados com pó de mármore sem calcinar, comprovando mais uma vez a existência de porosidade aberta mais intensa nesses corpos-de-prova.

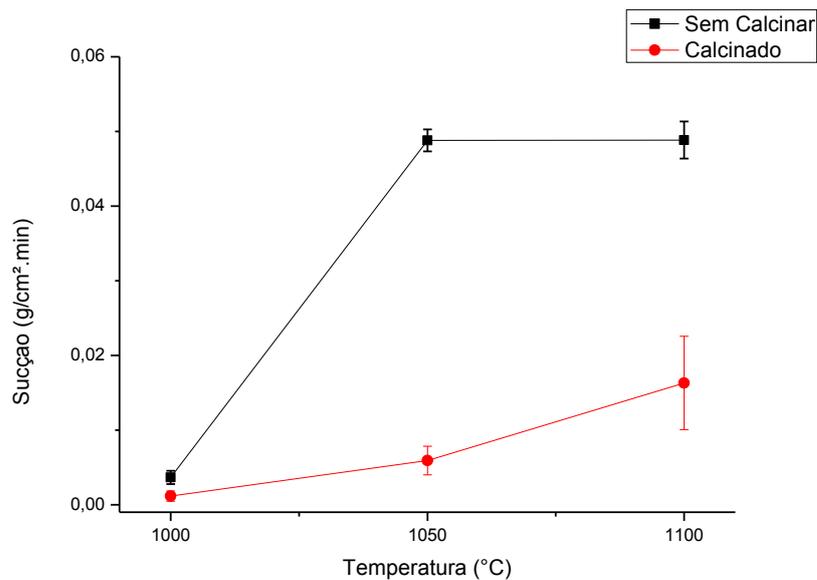


Figura 4.31 – Sucção dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.

4.3.4 – Resistência à Tração pelo Método de Compressão Diametral

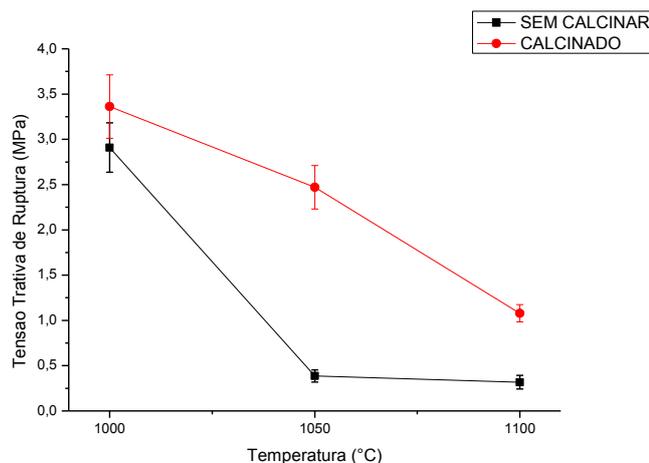


Figura 4.32 – Tensão Trativa de Ruptura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio.

A resistência à Tração pelo método de compressão diametral para os corpos-de-prova é apresentada na Figura 4.32. Observa-se que a tensão trativa de ruptura

diminui com o aumento da temperatura de sintetização para as duas formulações. Observamos também os corpos-de-prova sintetizados a 1050°C e 1100°C com chamote + pó de mármore sem calcinar apresenta valores mais baixos de resistência, possivelmente porque este material tem em sua superfície uma maior porosidade aberta. Esta porosidade pode atuar como um acumulador de tensão permitindo a propagação de rachaduras.

4.3.5 – Morfologia da Fratura

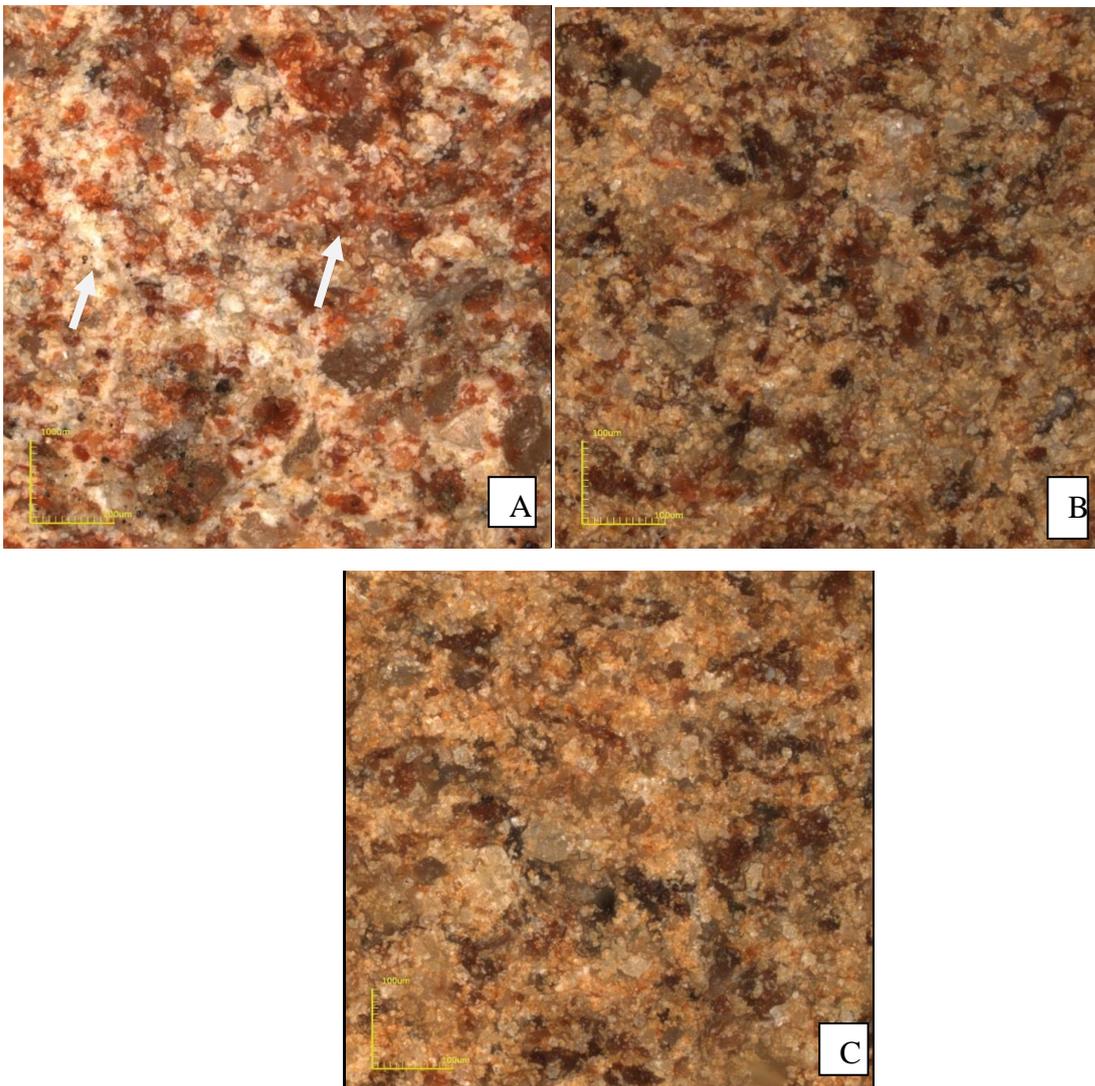


Figura 4.33 – Microscopia ótica da fratura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio produzidos com chamote e pó de mármore sem calcinar aumento de 216x.

A Figura 4.33 e 4.34 apresenta as imagens da fratura dos corpos-de-prova de silicato sintetizados com chamote + pó de mármore sem calcinar e chamote + pó de

mármore calcinado obtidas através da microscopia confocal. Pode-se observar que os silicatos sintetizados a 1000°C (Figura 4.33 (A) e Figura 4.34 (A)) são mais avermelhados, possivelmente devido a presença da hematita, proveniente do chamote como mostrado no difratograma de raio-x Figura 4.15 e 4.20. Observa-se ainda uma concentração maior de partículas brancas, provavelmente da calcita que não reagiu. Observamos também que os grãos formados a 1050°C e 1100°C apresentam morfologia grosseira para o silicato produzido com chamote + pó de mármore sem calcinar Figura 4.33 (B) e (C). Os grãos produzidos com chamote + pó de mármore calcinado para essas mesmas temperaturas apresentam-se menores e mais aglomerados Figura 4.34 (B) e (C).

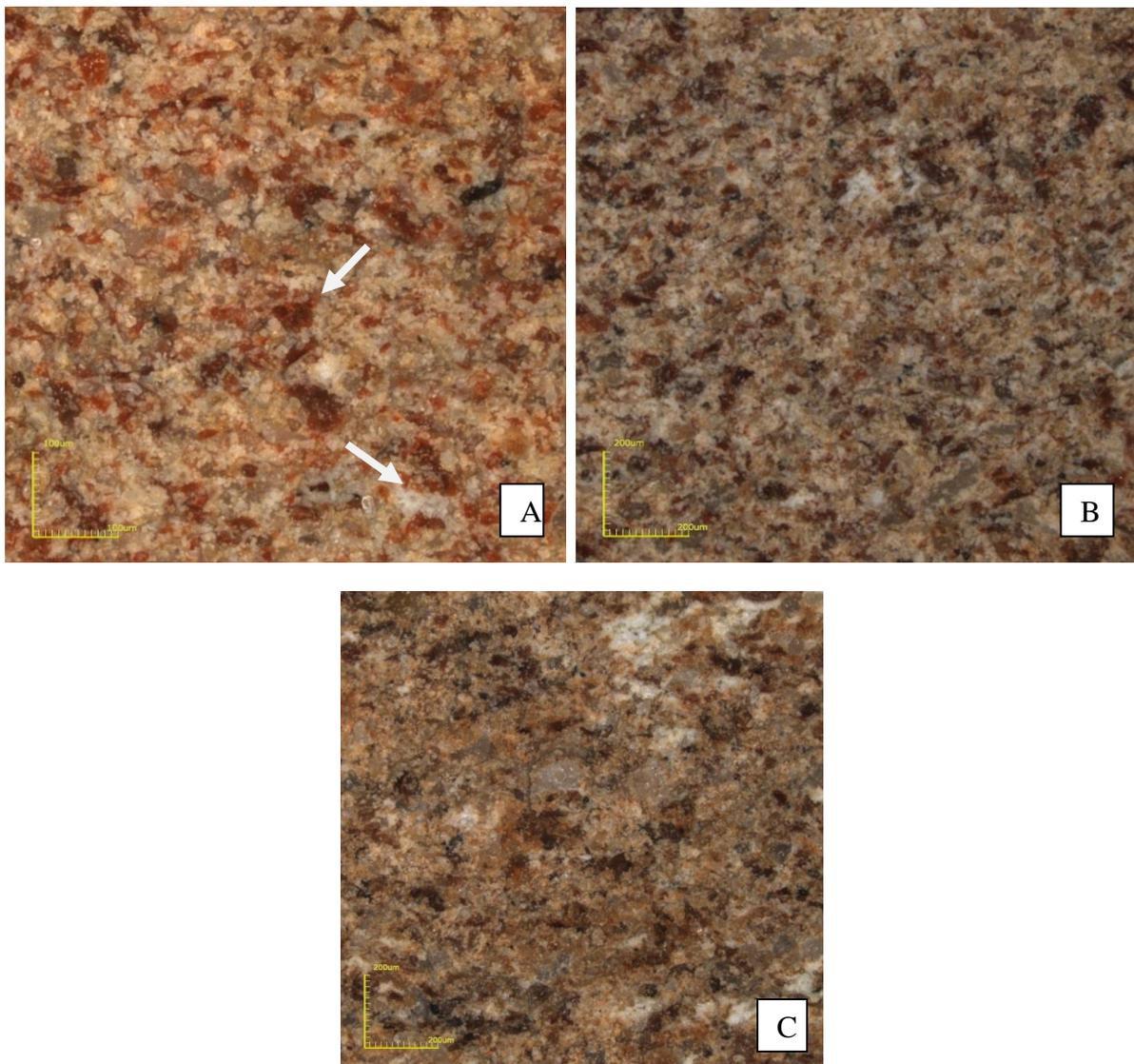


Figura 4.34 – Microscopia ótica da fratura dos corpos-de-prova de Silicato de Cálcio produzidos com chamote e pó de mármore calcinado aumento de 216x.

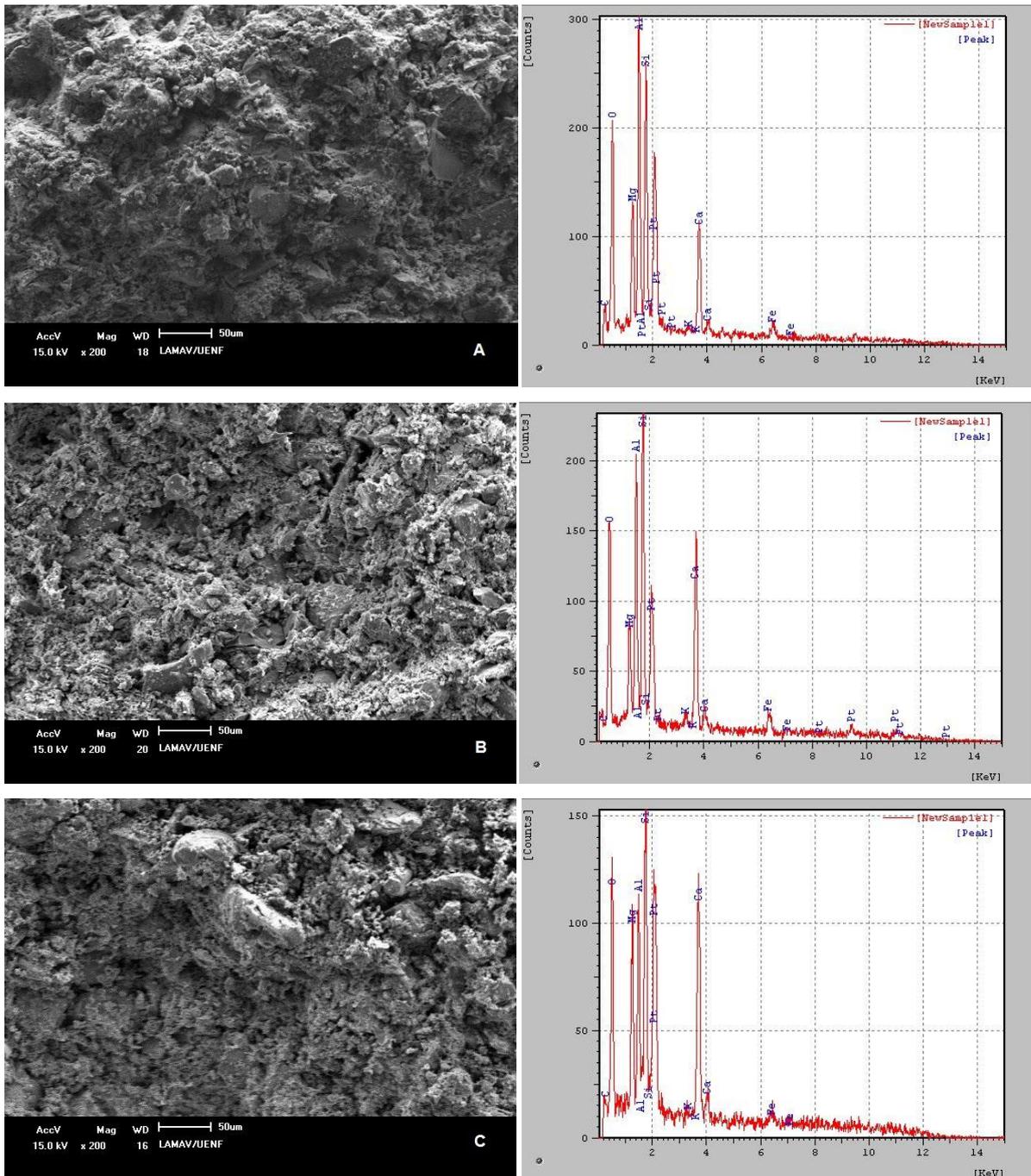


Figura 4.35– Micrografia de MEV com aumento de 200x da superfície de fratura dos corpos-de-prova sintetizados com chamote e pó de mármore sem calcinar e seus respectivos EDS. (A) Sintetizado a 1000°C; (B) Sintetizado a 1050°C; (C) Sintetizado a 1100°C.

A Figura 4.35 apresenta as micrografias da fratura dos corpos-de-prova de silicato sintetizados com chamote e pó de mármore sem calcinar obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e seu respectivo EDS. É possível observar uma textura rugosa e microestrutura porosa (porosidade fechada) a 1000°C que se acentua com o aumento da temperatura de síntese. Esta

porosidade pode ser resultante da etapa do processo de transformação do óxido de cálcio em portlandita, como já foi descrito no item 4.4.1. Nas temperaturas de 1050°C e 1100°C, é possível notar maior presença de fase líquida, apresentando menor quantidade de poros. Todos os mapeamentos de EDS apresentaram composições de Si, Al, Ca, Mg, O, Fe, Pt, C, em maiores ou menores intensidades variando com a temperatura de sintetização, estes elementos são os principais constituintes das fases formadas. Toda a platina detectada no EDS faz parte do material utilizado na preparação das amostras, já que utilizamos uma fita de carbono para fixar o resíduo de casca de ovo em uma moeda e a platina para metalização das amostras.

A Figura 4.36 apresenta as imagens da fratura dos corpos-de-prova de silicato sintetizados com chamote e pó de mármore calcinado obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observamos uma superfície rugosa entretanto bem mais suave que a apresentada pelo silicato sintetizado com chamote + mármore sem calcinar a 1050°C e 1100°C. Observamos também uma microestrutura porosa que sofre pouca alteração com o aumento da temperatura de sintetização. Esta observação está de acordo com os valores obtidos para a porosidade. Todos os mapeamentos de EDS apresentaram composições de Si, Al, Ca, Mg, O, Fe, Pt, C, em maiores ou menores intensidades variando com a temperatura de sintetização, estes elementos são os principais constituintes das fases formadas. Toda a platina detectada no EDS faz parte do material utilizado na preparação das amostras, já que utilizamos uma fita de carbono para fixar o resíduo de casca de ovo em uma moeda e a platina para metalização das amostras.

Comparando as Figuras 4.35 e 4.36 que apresentam as micrografias de todos os silicatos estudados, percebe-se que os corpos-de-prova sintetizados a 1000°C com chamote + pó de mármore sem calcinar e chamote + pó de mármore calcinado apresenta menor quantidade de poro. Essa análise comprova os resultados encontrados de suas propriedades físicas: menor absorção de água e maior resistência mecânica. Analisando os corpos-de-prova sintetizados a 1100°C com chamote + pó de mármore sem calcinar, observa-se um baixo empacotamento dos grãos, com maior quantidade de poros. Essa observação está de acordo com os

resultados obtidos das propriedades físicas: maior absorção de água e grande redução da resistência mecânica.

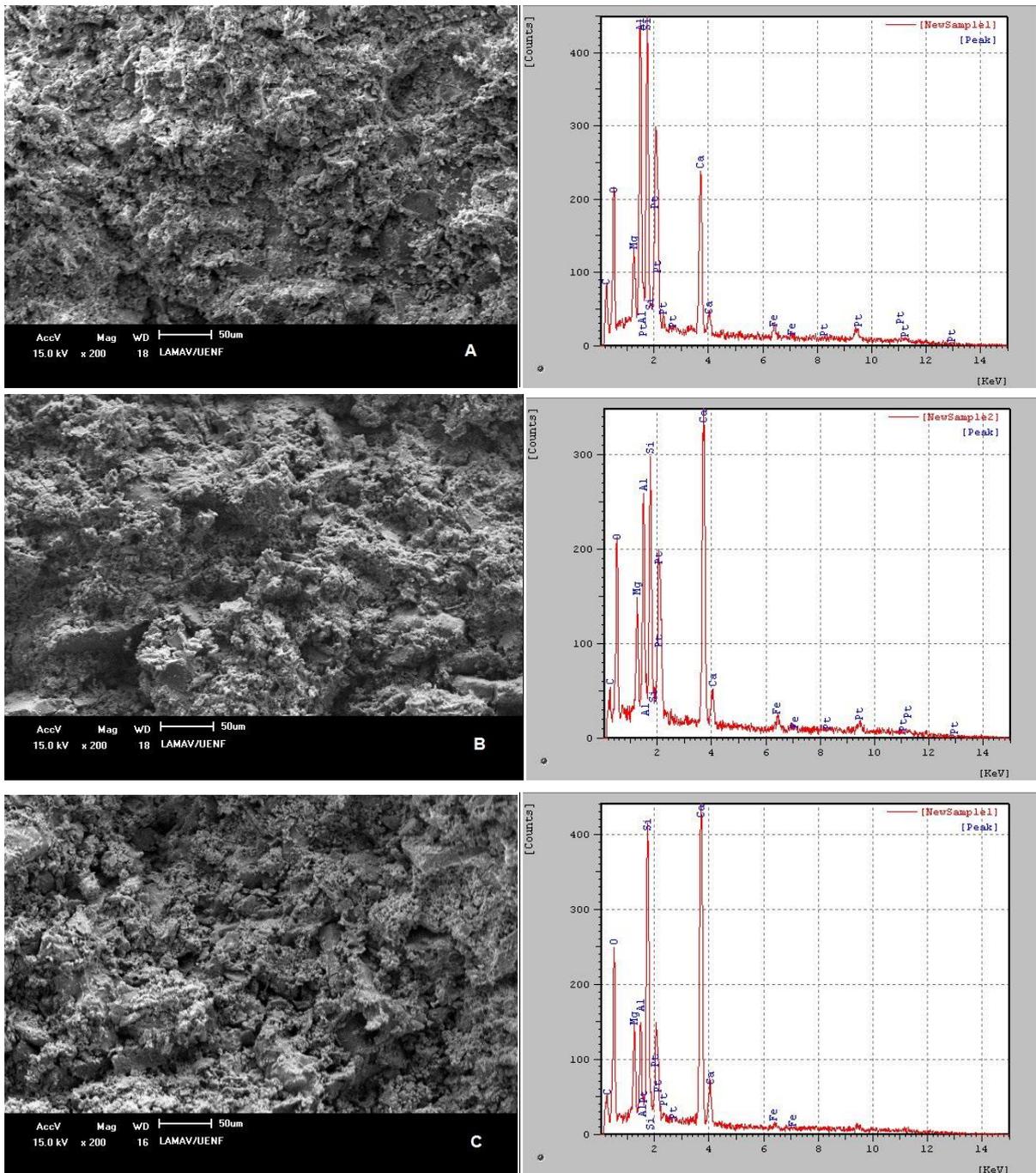


Figura 4.36 – Micrografia de MEV com aumento de 200x da superfície de fratura dos corpos-de-prova sintetizados com chamote e pó de mármore sem calcinar e seus respectivos EDS. (A) Sintetizado a 1000°C; (B) Sintetizado a 1050°C; (C) Sintetizado a 1100°C.

4.3.6 – Capacidade Térmica e Difusividade

A capacidade térmica (ρc) mostra quanto uma amostra de determinado material consegue armazenar de energia térmica sem sofrer alteração em sua temperatura. A difusividade (α) é uma propriedade particular que determina o comportamento da propagação de calor através de uma amostra.

Os ajustes dos resultados experimentais para as medidas de capacidade térmica das amostras de silicato de cálcio produzidos com chamote + pó de mármore sem calcinar e chamote + pó de mármore calcinado foram analisados em um microcomputador e calculados segundo as equações 3.1 e 3.2.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de difusividade térmica e capacidade térmica para o material de silicato de cálcio sintetizado em diferentes temperaturas.

Tabela 4.4 – Valores obtidos para Difusividade e Capacidade Térmica.

Temperatura de Sintetização	Difusividade (α)		Capacidade Térmica (ρc)	
	Sem Calcinar $10^{-3}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Calcinado $10^{-3}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Sem Calcinar $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$	Calcinado $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$
1000°C	6,49±0,05	3,92±0,04	1,10±0,05	0,90±0,05
1050°C	3,89±0,12	4,30±0,02	1,17±0,06	1,24±0,05
1100°C	4,94±0,05	2,83±0,02	1,13±0,06	1,03±0,02

Observa-se na Tabela 4.4 que o valor mais baixo encontrado para a difusividade foi do silicato produzido com chamote + pó de mármore calcinado a 1100°C e o valor mais alto, foi para o silicato sintetizado com chamote mais pó de mármore sem calcinar. Segundo Delgadillo (1997), materiais com estruturas cristalinas mais bem organizadas favorecem o transporte de energia térmica através de suas estruturas. Logo pode-se inferir que o aumento da temperatura de sintetização diminuiu a cristalinidade dos Silicatos produzidos. Observe-se que os valores da Capacidade Térmica estão bastante próximos, oscilando em torno de uma unidade. Segundo Zallen (1983), este fato já era esperado pois se trata da mesma matéria prima a condutividade térmica independe se a estrutura é cristalina ou amorfa.

4.4.7 – Efusividade e Condutividade Térmica

A efusividade denota a impedância térmica de um material e pode ser definida também como uma medida da energia térmica armazenada em um sólido por grau de temperatura a partir do início de um processo de aquecimento superficial (Marín, 2002) e a condutividade térmica está associada à condução de calor, que é o fenômeno no qual a onda térmica é transportada de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura em um determinado material. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.5:

Tabela 4.5 – Valores obtidos para a Efusividade e Condutividade Térmica

Temperatura de Sintetização	Efusividade (b)		Condutividade Térmica (K)	
	Sem Calcinar ($10^{-2}W.s^{1/2}/cm^2.K$)	Calcinado ($10^{-2}W.s^{1/2}/cm^2.K$)	Sem Calcinar ($10^{-3} W/cmK$)	Calcinado ($10^{-3}W/cmK$)
1000°C	2,80±0,13	1,78±0,10	7,14±0,33	3,52±0,19
1050°C	2,31±0,12	2,57±0,11	4,57±0,25	5,34±0,21
1100°C	2,50±0,14	1,73±0,03	5,57±0,31	2,92±0,05

Os resultados de efusividade térmica e condutividade térmica foram determinados através das equações 2.4 e 2.5. Sendo essas duas medidas determinadas indiretamente para os corpos de prova com espessuras em torno de 400µm. Observa-se que os perfis da efusividade e da capacidade térmica são semelhantes ao perfil da difusividade. Nota-se que os valores obtidos para condutividade e efusividade dos silicatos de cálcio produzidos possuem uma relação com a formação das fases cristalinas de silicato de cálcio. Observando as Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 nota-se um crescente aumento dos picos relacionados a wollastonita, principal silicato produzido, para as misturas de chamote e pó de mármore sem calcinar. O mesmo comportamento é notado se observamos as Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 para as misturas obtidas com chamote e pó de mármore calcinado. Sendo assim, maior formação de fases cristalinas de wollastonita pode ter influenciado na redução dos valores de condutividade explicando assim a tendência decrescente desses valores.

Os corpos de prova utilizados para a realização dos ensaios de capacidade térmica possuíam espessuras muito pequenas, na ordem de µm, sua porosidade é

consequentemente baixa, fazendo-se necessário estimar os valores da condutividade para os corpos-de-prova com valores consideráveis de porosidade.

Kingery et al. (1976) demonstra matematicamente como podemos calcular a condutividade térmica de cerâmicas multifase através da relação matemática:

$$K_m \cong k_c \left[\frac{(1 - v_d)}{(1 + v_d)} \right] \quad (4.2)$$

Onde:

K_m = Condutividade térmica da cerâmica Multifase.

K_c = Condutividade térmica da fase Contínua.

K_d = Condutividade térmica da fase Dispersada.

V_d = Fração em volume da fase dispersada

Observando os valores da condutividade térmica da Tabela 4.5 e comparando com os valores da condutividade térmica do ar concluímos que todos os valores da fase contínua são maiores, logo podemos fazer uso da equação 4.2 para determinar a condutividade térmica do silicato de cálcio obtido.

A fração em volume da fase dispersa V_d (quantidade de poros existente nos corpos de prova), da equação 4.2, pode ser determinada através de uma relação matemática envolvendo a massa específica aparente (ρ_{ap}) e a massa específica real dos grãos (ρ_r), assim temos que a porosidade total (P_t) é:

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \quad (4.2)$$

Aplicando os valores de massa específica dos grãos expressos nas Tabelas 4.2 e 4.3 com os valores da massa específica aparente mostrada na Figura 4.28 na equação 4.3 obtêm-se os valores mostrados na Tabela 4.6 para a porosidade total dos corpos-de-prova:

Tabela 4.6 – Porosidade total dos corpos-de-prova obtidos através da equação (4.3).

	1000 °C	1050 °C	1100 °C
Sem calcinar	30,99	33,57	33,81
Calcinado	31,72	29,72	28,32

Obtido os valores da porosidade total é possível determinar então a condutividade térmica do material de silicato considerando a porcentagem de poros existente nos corpos de prova, para isso aplicamos os valores obtidos na Tabela 4.6 na equação 4.2 juntamente com os valores da condutividade térmica mostrados na Tabela 4.5. Obtém então os valores da Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Condutividade térmica (W/m.K) do silicato de cálcio considerando a fase porosa dos corpos de prova.

	1000 °C	1050 °C	1100 °C
Sem calcinar	0,376	0,227	0,276
Calcinado	0,182	0,289	0,163

Os valores da condutividade térmica obtido ficaram entre 0,163 W/m.K e 0,376 W/m.K. Em todos os casos, foram inferiores ao valor de referência utilizados por Felipe-Sesé et al. (2011) de 0,43 W/m.K estabelecida pela UNE-EN 1745.

A condutividade térmica das peças não depende apenas da porosidade total, mas também do tipo de porosidade das peças (aberta ou fechada) e do tamanho do poro. De acordo com Avgustinik (1983) porosidade fechada é a causa de isolamento térmico em materiais. Os poros grandes causam um aumento na condutividade térmica, e os poros menores e mais uniformes levam a uma maior capacidade de térmica de isolamento. As amostras sintetizadas com chamote e pó de mármore sem calcinar apresentaram maior porosidade total (Tabela 4.6), sugerindo então uma menor quantidade de porosidade fechada, o resulta em maiores valores de condutividade térmica. Para as amostras sintetizadas com chamote e pó de mármore calcinado observamos o contrário, elas apresentaram menores valores de porosidade total (Tabela 4.6) sugerindo uma maior concentração de porosidade fechada e conseqüentemente menores valores de condutividade térmica.

Capítulo 5. Conclusões

5.1 – Conclusões

Na presente dissertação de mestrado foi estudada a possibilidade de reutilização de chamote e resíduo de Mármore na produção de material cerâmico para isolamento térmica, bem como a influencia da temperatura de sintetização deste material sobre suas propriedades e microestrutura. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

O chamote é constituído principalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Apresentando perda ao fogo da ordem de 1,2 %. Do ponto de vista mineralógico, chamote é constituído principalmente por quartzo, ilita/mica. Do ponto de vista físico, o chamote utilizado apresenta alto teor de silte ($2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$), da ordem de 69%.

Do ponto de vista químico o resíduo de mármore sem calcinar e o resíduo de mármore calcinado são constituídos por óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Apresentam perda ao fogo da ordem de 36% e 12% respectivamente. Do ponto de vista mineralógico, o resíduo de mármore sem calcinar é constituído principalmente por calcita (CaCO_3) e dolomita (MgCO_3) e o resíduo de mármore calcinado por portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e dolomita (MgCO_3). Do ponto de vista físico, o resíduo de mármore apresenta 95% na fração silte.

Foi verificado que é possível obter silicato de cálcio (wollastonita) com os resíduos utilizados. Porém devido às impurezas dos resíduos foram também obtidos outros silicatos como: gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), larnita (Ca_2SiO_4), ferrobustamita ($(\text{Ca,Fe,Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9$), anorthita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$), rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) e a diopsita $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$.

A calcinação do resíduo de mármore influenciou diretamente nas propriedades físicas dos corpos de prova, tais como absorção de água, porosidade, densidade, sucção e tensão de ruptura principalmente nos silicatos sintetizados a 1050°C e 1100°C . Porém esta influência não foi notada para os silicatos obtidos a 1000°C , pois os valores encontrados sempre estavam dentro da faixa de erro.

Quanto as propriedades térmicas (Difusividade, Capacidade, Efusividade e Condutividade Térmica), foram afetadas pelo aumento da temperatura de sintetização, em geral tiveram uma tendência decrescente em seus valores, fato que

pode ser justificado pela diminuição das fases cristalinas e pelo aumento da porosidade dos corpos-de-prova.

Os silicatos produzidos com chamote + pó de mármore calcinado a 1000°C apresentaram em geral os melhores valores de absorção, tensão, porosidade, sucção em relação as outras temperaturas de sintetização e em relação ao silicato produzido com chamote + pó de mármore sem calcinar. Apresentando também baixos valores de condutividade e efusividade.

A reutilização do resíduo de mármore e chamote na produção de silicato de cálcio, pode ser uma alternativa tecnológica viável, para uma destinação mais apropriada, dos resíduos. Além de ser uma iniciativa importante do ponto de vista ambiental.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Estudar a possibilidade de obtenção de silicato de cálcio com outros resíduos ricos em sílica e carbonato de cálcio.
- ✓ Estudar a influência de temperaturas intermediárias às estudadas nesta dissertação para a sintetização dos silicatos.
- ✓ Estudar a possibilidade de obtenção de silicatos com razões molares diferentes de SiO:CaO.

Referências Bibliográficas

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181 – Análise Granulométrica, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação. São Paulo (SP), 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10007 - Amostragem de resíduos Sólidos. São Paulo (SP), 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10836 – Determinação da Resistência a compressão e Absorção de Água, 2013.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6508 – Determinação da Massa Específica, 1988.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10662 – Isolantes Térmicos dos Silicatos de Cálcio, 1997.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2004) “Balanço das exportações Brasileiras de rochas ornamentais e de revestimento – novo recorde histórico de crescimento”.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2008) “Situação Atual e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais”, Informe n° 02”.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2011) “Balanço das exportações Brasileiras de rochas ornamentais”.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2013). Disponível em: http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais.php acessado em 18 de dezembro de 2013.

AGUIAR, F. N., ROSÁRIO R.S., TENÓRIO, J. A. S., OLIVEIRA, J. R. Utilização de Caulim e resíduo de Mármore na dessulfuração do Ferro-Gusa. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 37-43, jan.-mar. 2011

AI-TAYYIB, A.J.; JUNG, H. J. 3 Manager and Engineer-II , respectively Materials and Building Technology Program Research Institute King Fahd University of Petroleum and Minerals Dhahran 31261. Arábia Saudita. Korea Advanced Institute for Science and Technology Seoul, South Korea, 1990.

ALMEIDA, S.L.M. CHAVES, A.P. (2002) Aproveitamento de rejeitos de pedreiras de Santo Antônio de Pádua-RJ. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 35p.

ALMOND, D.P., PATEL, P.M., 1996. *Photothermal Science and Techniques*. Chapman & Hall, London.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (1985) Test method for steady-state heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the guarded hot plate apparatus: ASTM C 177.

ANDRADE, Ednilton Tavares de. COUTO, Sandra Maria. QUEIROZ, Daniel Marçal de. PEIXOTO, Abraão Brito. Determinação de propriedades térmicas do grão de milho. *Ciências Agro técnicas*, Lavras, vol 28, n. 3, p. 488-498, 2004.

ANFACER - ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS.
<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=157&n=Hist%C3%B3ria-da-Cer%C3%A2mica> Rio de Janeiro. Acessado em 17 de dezembro de 2013.

ARRIVABENE, D.; ALVES, G. F. Estudo da utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa. 2008. 78 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Metalúrgicos) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Vitória, 2008.

AVGUSTINIK, A. I. 2nd ed., *Cerámica*, Reverté, S.A., Barcelona, 1983.

BAKEN, A.K., GAUTNEB, H., SVEISTRUP, MYHR, K., (2000) - Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. Nutrient Cycling in Agroecosystems, Volume 56, Issue 1, pp. 53-57.

BAUER, L. A F. Materiais de Construção. 5ªed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 705p.

BEZERRA, Luciano André Cruz. Análise do desempenho térmico de sistema construtivo de concreto com EPS como agregado graúdo. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. UFRN, 2003. 64p.

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

CHAPMAN, F. S., HOLLAND, F. A., Keeping pipe hot, Chemical Engineering, 72(26): P. 79-90, 1965.

CHIODI FILHO, Cid. (2011). Situação do setor de rochas ornamentais e de revestimento no Brasil – Mercados interno e externo. In: V SIMPOSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 2005, Recife/Pernambuco. Recife: PPGEMinas, SBG, CETEM, p. 325-347.

COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P.; (2009) Emprego de resíduo de celulose da indústria de papel como matéria prima para fabricação de material cerâmico. Revista Cerâmica Industrial, v. 13, n. 3, p. 30-35.

CONTEC – COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS DA PETROBRÁS – N1618. Material para isolamento térmico, 1996.

CORBELLA, O.; YANNAS, S. Em busca de uma arquitetura sustentável para os trópicos: Conforto Ambiental. Rio de Janeiro: Revan, 2003.

COSTA, Christiano José Menezes da, et al. Termoacumulador para fluido aquecido. In Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 3. Belém 2004.

COVOLAN, Silva Cristina Teodoro. O conceito da entropia destinado ao Ensino Médio a partir das concepções prévias dos estudantes e a História da Ciência. Dissertação de mestrado, Faculdade de Educação. Universidade Estadual de Campinas, 2003. 122f

CUNHA, C. G. da. NEUMANN, Walter. Manual de impermeabilização e isolamento térmico – Como projetar e executar. Rio de Janeiro, RJ. 1979.

da SILVA, M.D., BANDEIRA, I.N., MIRANDA, L.C.M., 1987. Open-cell photoacoustic radiation detector. Journal of Physics. E, Scientific Instruments 20, 1476–1478.

DEESON, F. S., HOLLAND, F. A., Keeping pipe hot, Chemical Engineering, 15(5): p. 244-7, 1970;

DELGADILLO, I., CRUZ-OREA, A., VARGAS, H., CADERÓN, A., ALVARADO-GIL, J. J., MIRANDA, L. C. M., 1997. Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. Optical Engineering, 36, 343-347.

DESTEFANI, A. Z. Utilização do planejamento experimental na adição do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais para produção de blocos prensados de encaixe. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, 2009

DORNELLES, Kelen Almeida. Estudo de casos sobre a inércia térmica de edificações na cidade de São Carlos, SP. Dissertação (mestrado). São Carlos : UFSCar, 2004. 148 p.

EFFTING, Carneane,. Desenvolvimento de revestimentos cerâmicos confortáveis Termicamente. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFSC. Florianópolis, 2008. 141f.

EUROAKTION, Tabela de densidade dos Materiais. Disponível em: <http://www.euroaktion.com.br/Tabela%20de%20Densidade%20dos%20Materiais.pdf>
Acessado em 02/01/2014.

FELIPE-SESÉ, M., ELICHE-QUESADA, D., CORPAS-IGLESIAS, F.A., The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials, *Ceramics International*, 2011, In press.

FERREIRA, M. L. S (2000). Proposta de um sistema alternativo de coleta seletiva de resíduos sólidos domiciliares, executada por catadores (carrinheiros) na cidade de Cianorte/PR. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção) – Florianópolis – SC, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

FILHO, F.R., A utilização de rejeito industrial cerâmico – chamote – como fator de qualidade na fabricação de elementos cerâmicos: um estudo experimental, *Cerâmica*, v. 43, n. 281-2, p. 132-138, 1997.

FILHO, H. F. M.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C. G. (2005) Reciclagem dos resíduos sólidos de Rochas Ornamentais. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*. Vol. 28-2. Rio de Janeiro – RJ. 139-151p.

FLOHR L.; BRENTANO D. M.; PINTO, C. R. S. C.; MACHADO V. G.; MATIAS, W. G. Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa. *Biotemas*, 2005.

FORD, E. T. L. C. Desenvolvimento e análise de material compósito a base de raspa de pneu e látex para isolamento térmico. Tese de Doutorado – Engenharia Mecânica. UFRN, 2011. 143f.

FRASCÁ, M. H. B. O. Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento. Tese (Doutorado). Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia. São Paulo. 2003

FREIRE, M.N.; SOUSA, S.J.G.; HOLANDA, J.N.F. Using eggshell in red wall tiles, *Waste and Resource Management*, v. 161, p. 23-27. (2008)

FROTA, Anésia Barros & SCHIFFER, Sueli Ramos. Manual do conforto térmico. 5ª ed. São Paulo: Estúdio Nobel, 2001.

GARCIA, Silvino Mendes, SILVA NETO, Antonio J., SOUZA, Carlos Mauro. Projeto de Construção de um forno tubular de 2,5kVA. In: Congresso de Estudantes de Engenharia Mecânica, 11. Nova Friburgo, 2004

GIACONI, W. J. Perfil atual da indústria de rochas ornamentais no município de Cachoeiro de Cachoeiro de Itapemirim (ES). Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1998. 85f.

GOMES, S. D. Incorporação de enxofre no Silicato de cálcico do clínquer de cimento Portland: influência na estabilidade de polimorfos e na reatividade hidráulica. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociência- USP, 2007. 67f

GOUVEIA, F. P. Incorporação de chamote (Resíduo de cerâmica queimada) em massa cerâmicas para a fabricação de blocos cerâmicos para o Distrito Federal. Um estudo experimental. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília, DF, 2008 94p.

INCROPERA, F. P. E. ; DEWITT, D. P. Fundamentos da transferência de calor e de massa. 4ªed. Rio de Janeiro: Guanabara,1998.

ITO, Ana Paula. Determinação da condutividade e difusividade térmica dos grãos de soja. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2003.115f.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D.R., Introduction to ceramics, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976.

KOTSIS, I; BALOGH, A. (1989) Synthesis of wollastonite. Cerâmica Internaciona. Vol.15, pp. 79–85.

KREITH, F. Princípios da Transmissão de Calor. 9ª.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2008.

KOTSIS, I; BALOGH, A. (1989). Synthesis of wollastonite. Cerâmica Internacional. Vol.15,pp. 79-85.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. (2008) Caracterização e classificação de resíduo sólido de “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. Química Nova, vol. 31, nº. 6, 1301-1304p.

MANSANARES, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F., Miranda, L. C. M., Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. Physical Review B 42, 4477-4486. 1990.

MARÍN, E., Marín Antuna. J., Díaz Arencibia, P., On the wave treatment of the conduction of heat in photothermal experiments of solids. European Journal of Physics 23, 523-532. 2002.

MARTINES, Marco Antônio Utrera, et al. Amianto: Proibição uso controlado ou imobilização?. Programa de bolsa de resíduos & negócios, IEL-CE. Disponível em: http://www.fiec.org.br/iel/bolsaderesiduos/Artigos/Artigo_Amianto.pdf acessado em 20 de janeiro de 2013.

MELO, M. M. MARTINELLI, A. E. PINHEIRO, A. S. NASCIMENTO, R. M. do. VIEIRA, F. A. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

MENDES, Cristiano Lopes. Estudo teórico sobre perfis formados a frio em situação de incêndio. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2004. 160f.

MENEZES, Romualdo R.; NEVES, Gelmires de A.; FERREIRA, Heber C. Revista Brasileira Eng. Agríc. Ambiental, Campina Grande, v.6, n.2, p.303-313, 2002

MORAIS, C. S. Desempenho térmico de coberturas vegetais em edificações na cidade de São Carlo – SP. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de São Carlos, 2004.

MORANI B. M., CARANASSIOS, A., QUEIROZ, J. P. C., RIBEIRO, R. C. C. Caracterização da deterioração do mármore componente das banheiras históricas situadas no Parque Nacional da Tijuca. XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. 2009

MOTA, L., TOLEDO, R., BASTOS FILHO, R. P., VATGAS, H., FARIA Jr, R. T. Investigação fototérmica de argila vermelha: medidas de propriedades térmicas e estruturais. Cerâmica 56. 2010

MOTHÉ, C. G., ARAUJO, C.R. Caracterização Térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. Polímeros: Ciência e Tecnologia. V.14 n. 4, p. 274-278, 2004.

Motisque, M.; Bertran, C. A. (2012) Synthesis of CaSiO₃ “whiskers” in alkaline salt flux for biomaterials reinforcement. Revista Cerâmica. Vol. 58. pp. 504-508.

MÜLLER, L. E. Curso Básico de Cerâmica Vermelha. Apostila UFSM, Santa Maria, R. S., 1990.

NEIRA, Dorivalda Santos Medeiros. Fibras de sisal (Agave Sisalana) como isolante térmico em tubulações. Dissertação. Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005. 80f

PASSOS, Paulo Roberto de Assis. Destinação sustentável de cascas de coco (Cococ Nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas. Tese

(doutorado), Programa de Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005. 186f

PRACIDELLI, S. Cerâmica. Escola SENAI Mario Amato, SBC, 6 vol., S.P., 1990.

RAMOS I. S. Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de Exploração de Argila no Município de Campos dos Goytacazes. Dissertação (Mestrado), UENF, Campos dos Goytacazes, RJ; 2000.

REIS, A.S. (2008) Estudo de aproveitamento do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais na fabricação de ladrilho hidráulico piso tátil. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Alessandra Savazzani dos Reis – Vitória-ES.

ROCHA, E. G. A. Os Resíduos sólidos de construção e demolição: Gerenciamento, quantificação e caracterização. Um estudo de caso no Distrito Federal. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Brasília, Brasília, DF, 2006. 155f.

SABOYA F., XAVIER G.C., ALEXANDRE J. (2007) - The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. Construction and Building Materials, Volume 21, Issue 10, pp. 1950-1960.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, S. P., 1989.

SANTOS, Sebastião Amílcar de Figueiredo, et al. Materiais disponíveis no meio rural. In: Encontro de Energia no meio Rural, 4. Campinas, 2002.

SETEC – Secretaria de educação profissional e tecnológica. (2007) Rochas Ornamentais – Ornamental rocks. Ministério da Educação. Brasília – DF. 28 p

SCHNITZLER, E., COSTA, W., FILHO, M. A. C., IONASHIRO, M., Proposta de análise de calcários da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG),

comparadas com as titulações complexométricas clássicas. Publicatio UEPG, Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias. UEPG, 2000.

SILVA, Rosana Vilarim. Compósito de resina Poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. Tese (doutorado). Área Inter unidades em Ciências e Engenharia de Materiais. USP. São Carlos, 2003. 157f

SILVEIRA, J. S. C. Apostila da disciplina de resíduos sólidos. Curso de Pós Graduação em gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo. Escola Politécnica da UFBA, Salvador, BA, 2003.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F., Thermal transformation of the red wall tile pastes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87 (2007) 2, 423–428

SOUZA, L. R., RIBEIRO, R.C.C., CARRISO; R.C.C., SILVA, L.P., PACHECO, E.B.A.V. e VISCONTE, L.L.Y. (2009) - Aplicação de resíduos de mármore na indústria polimérica. Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro.

SOUZA, G.P., HOLANDA, J.N.F., Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, Ceramics International, V. 30, N. 1, p. 99-104, 2005.

SPINACÉ, Marcia Aparecida da Silva, PAOLI, Marco Aurélio de,. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Química Nova, v.28, n. 1, p. 65-72, 2005

SPINNLER, M., WINTER, E. R. F., VISKANTA, R., Studies on high temperature multilayer thermal insulations, International Journal Heat Mass Transfer, v. 47, p. 1305 -1312, 2004;

STACANTO, Augusto Cezare. Caracterização de compósitos à base de resíduos vegetais e Argamassa de cimento. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006. 234f

Standard Specification for Structural Insulating Board, Calcium Silicate (ASTM C 656-79a), In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 4.06, ASTM, Philadelphia, 335 (1986).

THOMAS, R., Thermal insulation for industrial requirements, Petroleum Refiner, 1952;

TINOCO, I. F. F. Avicultura industrial: Novos conceitos de materiais, concepções e técnicas construtivas disponíveis para galpões avícolas brasileiros. Revista brasileira de ciência avícola, v.3, n. 1, 2001

TORREIRA, R. P. Isolamento Térmico. São Paulo: Fulton Editora Técnica Ltda., 198

TRAORÉ, K., KABRÉ, T. S., BLANCHART, P., Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. Ceramics International, Vol.: 29, ano: 2003.

UNE EN 772-13: 2001, Methods of Test for Masonry Units—Part 13: Determination of Net and Gross Dry Density of Masonry Units (except for natural stone).

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E. Fundamentos da termodinâmica clássica. 2ªed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

VAN STRAATEN, P., AGROGEOLOGY (2007) - The use of rocks for crops. University of Guelph

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N. (2004) Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. Cerâmica. vol.50, n.315, p. 254-260. ISSN 0366-6913.

VIEIRA, C.M.F., SANCHEZ R., MONTEIRO, S.N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Construction and Building Materials. Vol: 21 p.1754–1759, 2007.

WENDER, A.A.; BALDO, B.B. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico - Partell. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998.

ZALLEN, R. The physics of amorphous solids, John Wiley & Sons, New York, EUA (1983).