

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Vanda Maria Ribeiro

**MASSA CERÂMICA DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA BRANCA E REJEITOS DOLOMITICOS.**

**Belo Horizonte
Outubro de 2015**

Vanda Maria Ribeiro

**MASSA CERÂMICA DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA BRANCA E REJEITOS DOLOMITICOS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, Linha de Pesquisa Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Dr. Sidney Nicodemos Silva

**Belo Horizonte,
Outubro de 2015**

Ribeiro, Vanda Maria.

R484m Massa cerâmica de resíduos da indústria de cerâmica branca e
rejeitos dolomíticos / Vanda Maria Ribeiro. - 2015.
94 f. : il.; tabs. ; graf. –

Orientador: Sidney Nicodemos Silva
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2015

Bibliografia.

1. Resíduos industriais. 2. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.).
3. Gesso. 4. Cerâmica. I. Silva, Sidney Nicodemos. II. Título.

CDD: 363.7282

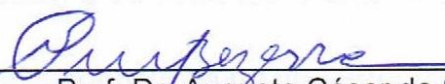
Vanda Maria Ribeiro

**MASSA CERÂMICA DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA BRANCA E REJEITOS DOLOMITICOS.**

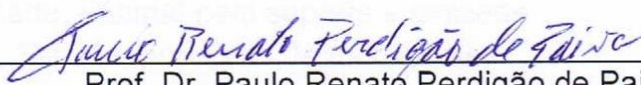
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, Linha de Pesquisa Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.



Prof. Dr. Sidney Nicodemos Silva- Orientador
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

—
**Belo Horizonte,
Outubro de 2015**

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram com um sorriso, um abraço, um estímulo, um amparo.

A todos que suportaram o mau humor, a rispidez, a impaciência...

A todos que me tiraram do fundo do poço...

A todos que se mobilizaram para meu avanço...

Aos Prof. Dr. Sidney Nicodemos Silva e Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela orientação, incentivo e confiança transmitidos.

A todos os funcionários do CEFET MG, na pessoa do Bruno (laboratório de caracterização), do Geraldinho (oficina mecânica), do Alair (POSMAT), e em especial à prestativa e eficiente Ivete (POSMAT), do Adilson (laboratório de solos) e de cada um dos funcionários da secretaria do DEMAT.

Aos professores que tiveram a paciência de me ouvir, orientar e ceder um tempo – às vezes já exaurido-para que eu pudesse aqui chegar: ao Prof. Joel (que sabe tudo dos diversos laboratórios), aos Profs. Paulo, Roberta, Claudinei, Lúcia Emília, e especial ao Prof. Dr. Augusto pelas muitas horas de paciência e incentivo, sem as quais não terminaria os processamentos cerâmicos e as caracterizações.

À Denise Camarano do CDTN/ UFMG pelas horas extras, empenho em ajudar e realizar ensaios que de outra me seriam impossíveis.

A aqueles que há muito contribuíram para meu crescimento, ao Professor Carelli (Matemática) e ao Professor Pontello (Desenho) do Colégio Tiradentes da PMMG.

Muitos são aqueles a quem tenho que dizer obrigado e em especial às minhas mães-irmã: Maria Carmo e Maria de Lourdes cuja clareza e visão me ampararam e amparam tanto.

A minha cunhada, Fátima, pelo suporte e amizade.

A minha filha, Tatiana, por antes de tudo existir.

E ao “TI”!

RESUMO

Os materiais cerâmicos a base de poli-silico-aluminatos (ou geopoliméricos), de cura ambiental, podem ser produzidos utilizando como matéria-prima diversos tipos de resíduos disponíveis na indústria, sendo bastante favoráveis ao meio ambiente, pois necessitam de pouca energia para seu processamento. No caso do concreto de polímeros inorgânicos (cimento geopolimérico), a pasta polimérica serviria ainda para aglutinar os agregados graúdos e miúdos e/ou quaisquer outros materiais não reativos. Este processo de polimerização envolve reações altamente alcalinas (NaOH) na presença de minerais contendo Al-Si, produzindo a ligação polimérica do tipo Si-O-Al-O, o que permite a cura na temperatura ambiente. A produção deste material cerâmico é dependente da composição, processo e aplicações pretendidas. Neste trabalho, o principal insumo empregado foi a porcelana, descartada do processamento de pia e vasos sanitários, com defeitos estéticos (DECA). Estas porcelanas são compostas por argila caulinítica, quartzo e feldspato, e passam por um processo de queima entre 1.000 e 1.300°C por várias horas, formando uma fase vítrea além de quartzo alfa, mulita primária e secundária. Este será um fator importante na reutilização ou reciclagem da porcelana, visto ser a mesma fortemente influenciada pela quantidade de fase vítrea (indutora da reação pozolânica) e pelas fases cristalinas presentes. O processo de produção das porcelanas sanitárias emprega também o gesso na produção de moldes e este, possuindo uma determinada vida útil é descartado após esse período. Atualmente, uma grande parte destes dois resíduos industriais vai para aterros industriais, ou é lançada incorretamente como resíduos da construção civil de demolição (RCD). Esse trabalho trata do estudo de reaproveitamento destes resíduos com a finalidade de produzir e caracterizar uma massa a partir de resíduos cerâmicos. Foram utilizados como matéria prima (resíduos industriais) a porcelana (cerca de 50 a 70% da massa), o gesso como redutor de pega (10%), o minério de dolomita como chamote (0 ou 10%) e mais um aglomerante alcalino NaOH (10 a 20%) onde, após a adição de água de amassamento, foram confeccionados os corpos de prova (CPs). Também foram realizadas caracterizações físico-químicas dos CPs, ensaios

mecânicos e análises térmicas dos materiais obtidos. Os resultados dos ensaios mecânicos e térmicos foram satisfatórios, demonstraram grande possibilidade de utilização dos resíduos, como matéria prima, na produção de cimentos geopoliméricos. Com este procedimento, buscou-se dar um destino proveitoso aos resíduos, transformando-os em um novo produto de maior valor agregado, do ponto de vista ambiental e tecnológico.

Palavras-chave: resíduos, porcelana, hidróxido de sódio, cimento geopolimérico, gesso e dolomita.

ABSTRACT

The ceramic materials fundamentally of poly-silico-aluminates (or geopolymeric), environmental polymerization, can be produced using as raw material several types of waste available in the industry, being very favorable to the environment, because they requires a very few energy for processing. In the case of concrete inorganic polymers (geopolymeric cement), the polymer paste still serve to bind the grown and small aggregates and / or any other non-reactive materials. This process of polymerization involves strongly alkaline reactions (NaOH), in the presence of minerals containing Al-Si, producing the polymeric binder of the type Si-O-Al-O allowing curing at room temperature. The production of ceramic materials is dependent on composition, process and desired applications. In this work, the main input used was porcelain, discarded of processing of sink and toilets, with aesthetic defects (DECA). These porcelains are composed by kaolinitic clay, quartz and feldspar. They pass through a burning process between 1.000° C and 1.300 °C (or 1.832° F and 2.372° F) for several hours, forming a glass phase in addition to alpha quartz, mullite primary and secondary. This will be an important factor in the reuse or recycling of porcelain, as it is the same, strongly influenced by the amount of glassy phase (inducing the pozzolanic reaction) and the presents crystalline phases. The sanitary porcelains production process also employs the gypsum in molds, having a certain lifetime is discarded thereafter. Currently, a big part of these two industrial waste going to landfills, or is thrown incorrectly as waste from construction and demolition (RCD). This work deals with the study reuse of this waste in order to obtain, produce and characterize paste from ceramic waste. It were used as raw materials (industrial waste): porcelain (about 50 to 70% by weight), gypsum as a handle reducer (10%), the ore dolomite as chamotte (0 or 10%), plus a binder alkali NaOH (10 to 20%) which, after the addition of manipulation water, were made test specimens (CPs). They were made physicochemical characterizations of CPs, mechanical and thermal analysis of materials obtained. The results of the mechanical and thermal tests were satisfactory, showed great possibility of using waste, as raw material, in the production of geopolymeric cements. With this procedure, we tried to give a useful waste destination, transforming them into a new product with higher added value, environmental and technological point of view.

Keywords: residue, porcelain, sodium hydroxide, geopolymer cement, gypsum and dolomite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Sítio arqueológico em Athenas (“ Kerameikos”)	17
Figura 2	Vidros e vitrocerâmicas - sequência de processamento	23
Figura 3	A composição do vidro soda	25
Figura 4	Efeito de aglomerantes na reologia de materiais cerâmicos	29
Figura 5	Variação da viscosidade com a temperatura	30
Figura 6	Consumo de energia em kcal/kg telha na produção de telhas com tecnologia antiga e nova	33
Figura 7	Leitura do metacaulim obtida por RMN em cerâmicas geopoliméricas.	33
Figura 8	Precursor contendo Boro transformado em uma cerâmica Si-B-C-N.	36
Figura 9	Fluxograma experimental do processamento das massa.	43
Figura 10	Preparo das massas cerâmicas	48
Figura 11	MEV Hitachi utilizado nas análises morfológicas e topográficas de materiais.	52
Figura 12	Picnômetro e ilustração da técnica utilizada na determinação da densidade relativa das massas cerâmicas.	53
Figura 13	Difusivímetro QuadruFlash 1200 do Laboratório de Propriedades Termofísicas do CDTN.	54
Figura 14	Corpos de prova após ensaio de compressão	58
Figura 15	Massas cerâmicas	58
Figura 16	Corpos de prova (5,2 x 11,0) mm a 20% de NaOH, com alguns defeitos superficiais	61
Figura 17	Análise de Difração do RG	63
Figura 18	Fases do RC identificadas a partir da análise de DRX	63
Figura 19	Difratograma das massas	69
Figura 20	MEV das massas	71

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela1	Limites de relação de óxidos nos geopolímeros.	39
Tabela2	Formulação das quatro massas cerâmicas geopoliméricas investigada nesse trabalho.	45
Tabela3	Resultados dos ensaios de compressão (7 dias de cura).	56
Tabela4	Resultados dos ensaios de compressão (45 dias de cura).	59
Tabela5	Composição química dos resíduos utilizados na composição das massas em estudos.	64
Tabela6	Percentual em massa dos principais elementos químicos presentes no RC e no RG, obtidos por FRX.	65
Tabela7	Resultados comparativos entre os principais percentuais em massa, dos elementos químicos encontrados no RC e RG, via FRX.	65
Tabela8	Composição química (em %) das massas estudadas nesse trabalho, segundo as formulações já estabelecidas.	66
Tabela9	Resultados das taxas dos principais elementos químicos determinados nas massas em estudo.	67
Tabela 10	Grupos minerais comuns às massas e ao RC.	70
Tabela 11	Medições das densidades (massas específicas) obtidas nas composições.	72
Tabela 12	Resultados obtidos da medição da difusividade térmica, pelo método laser.	73

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
CaO	Óxido de cálcio – Cal livre
CaSO ₄	Sulfato de Cálcio
CaSO ₄ •0,5H ₂ O	Sulfato de cálcio hemi-hidratado - gesso
CaSO ₄ •2H ₂ O	Sulfato de cálcio di-hidratado– Gipsita
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de Prova
DRX	Difração de raios-X
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
GC	Gesso Comercial
GR	Gesso Reciclado
H ₂ O	Água
H ₂ S	Gás sulfídrico
ICC	Instituto de Cristalografia de Cambridge/ UK
ICDD	Instituto de Cristalografia de Bari / Itália
K	Permeabilidade ao ar (mm ²)
Java	Programa auxiliar para avaliações químicas fornecido pelo ICC
Mercury	Programa para avaliações químicas fornecido pelo ICC
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mi	Massas M1, M2, M3 e M4
MgO	Óxido de Magnésio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio (soda caustica)
NBR	Norma Brasileira
RCD	Resíduo de Demolição da Construção Civil
RC	Resíduo Cerâmico
RD	Resíduo Dolomítico
RG	Resíduo de gesso comercial
RMN	Ressonância magnética nuclear
SiO ₂	Dióxido de silício- sílica
TGA	Análise termogravimétrica
ρ	Massa específica (kg/m ³)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	Geral.....	16
2.2	Específico.....	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Introdução.....	17
3.2	Materiais Cerâmicos.....	19
3.2.1	Vitrocerâmicas.....	21
3.2.2	Materiais cimentícios.....	27
3.2.3	Reologia dos materiais cerâmicos.....	28
3.3	Gesso.....	30
3.4	Geopolímeros.....	31
3.4.1	Composição dos geopolímeros.....	32
3.4.2	Vantagens dos geopolímeros.....	32
3.5	Zeólitas.....	39
3.6	Produção e aplicação de cerâmicas geopoliméricas e o estado da técnica.....	40
3.7	Elaboração da Massa Geocerâmica.....	41
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Materiais.....	44
4.2	Métodos.....	46
4.2.1	Preparo das matérias-primas, aditivo e massas cerâmicas.....	46
4.2.1.1	Preparo do resíduo cerâmico (RC).....	46
4.2.1.2	Preparo do resíduo de gesso (RG).....	47
4.2.1.3	Preparo do resíduo dolomítico (RD).....	47
4.2.1.4	Preparo das massas Cerâmicas Geopoliméricas.....	47
4.2.2	Corpos de Prova.....	49
4.2.2.1	Determinação da resistência à compressão.....	49
4.2.3	Caracterização físico-química das matérias-primas, dos aditivos e corpos de provas de massas cerâmicas	50

	produzidas com os resíduos.....	
4.2.3.1	Determinação do teor de óxidos de fases cristalinas.....	51
4.2.3.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	51
4.2.3.3	Microscopias óticas, eletrônica de varredura (com EDS) e lupa estereoscópica.....	52
4.2.4	Determinação da Densidade por Picnometria.....	52
4.2.5	Determinação da Difusidade Térmica pelo Método Quadrupólo.....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1	Processamento das massas cerâmicas e ensaios mecânicos exploratórios.....	56
5.1.1	Ensaio de compressão com as massas cerâmicas e ensaios mecânicos exploratórios.....	59
5.2	Caracterização Físico-químicas.....	62
5.2.1	Resultado e análise da caracterização por DRX e FRX do RC e do RG.....	62
5.2.1.1	Análise da Difração de raios-X.....	62
5.2.1.2	Análise de fluorescência.....	64
5.2.2	Resultados da caracterização por FRX e DRX das massas.....	65
5.2.2.1	Da fluorescência das massas.....	65
5.2.2.2	Da análise de difração de raio-X das massas.....	68
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
5.2.4	Densidade e Difusidade Térmica.....	71
6.	CONCLUSÃO.....	74
7.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	76
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
	ANEXO I.....	91
	DIFUSIDADE TÉRMICA – MÉTODO QUADRUPÓLO TÉRMICO..	91
	MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
	ANEXO II.....	93
	APLICAÇÕES DO CÁLCIO.....	93
	O CÁLCIO.....	93

1. INTRODUÇÃO

A longa história de nossa civilização pode ser contada pela evolução dos materiais utilizados pela humanidade, nossa sociedade sempre esteve fortemente ligada aos materiais cerâmicos, para construção de seu bem-estar e prosperidade, já que foram os primeiros materiais a serem apropriados pelo homem. Assim, pode-se entender como o conforto e a segurança humana são vinculados aos ciclos de aperfeiçoamento desses materiais cerâmicos durante os últimos sete milênios. Em décadas recentes, a busca por melhorias no processo de produção desses materiais e os significativos ganhos na performance mecânica, térmica, acústica, dentre outras propriedades foram surpreendentes. Da composição a partir da argila, das diferentes queimas e aditivos, propriedades foram incorporadas a esses materiais agregando valores e muitas das vezes, acarretando também um custo socioambiental alto. Hoje se faz necessário incluir na relação custo-benefício, de qualquer material ou tecnologia, o fator ambiental, pois este está intimamente relacionado à sobrevivência da sociedade moderna.

Para a produção desses materiais, o homem passou a explorar cada vez mais os recursos naturais e muitas vezes o fez de forma predatória. As falhas na extração, no transporte, no armazenamento, durante a produção e pós-produção, acarretaram aumento dos volumes de matéria prima demandados, bem como gastos maiores com transportes e a necessidade de destinar os rejeitos da produção para aterros (TITE, 1999).

Parte dos rejeitos da produção, nas diferentes fases, ainda pode ser reintegrada à massa como aditivo ou chamote; inadequações no armazenamento e no transporte são passíveis de solução via gestão assim como falhas na extração. Porém, a extração predatória envolve outros aspectos, causando danos ao meio ambiente irreversíveis.

O material cerâmico utilizado na construção civil gera rejeitos que são incorporados aos resíduos da construção civil demolição (RCD): gesso, cartonados, azulejos, porcelanatos, pias e vasos sanitários e outros mais. O

problema maior desses resíduos são os materiais agregados (plástico, papel, madeira e etc.), pois tornam difícil estabelecer um único processo com grande número de variáveis, que levem à reutilização desse material (MENEZES, R., 2013).

A necessidade de dar fim aos RCD é além de uma questão de gestão é também uma questão ambiental; diversos são os problemas que geram e em uma gama imensa de atividades humanas. Estudos vêm sendo feitos no intuito de obter soluções a curto, médio e longo prazo. Esse longo prazo, entretanto, não é tão longo assim (FAPESP, 2012).

O método convencional de preparação de corpos cerâmicos utiliza matérias primas e aditivos na forma de pós, que são particularmente úteis para produção de peças ou de recobrimentos de superfícies. A produção exige, na maioria das vezes, etapas de moagem e sinterização a altas temperaturas, caracterizando os processos pelo alto consumo de energia na queima ou no aquecimento. Todas estas dificuldades têm impedido o aproveitamento de todo potencial tecnológico dos materiais cerâmicos (ABCERAM, 2015).

Recentemente, os métodos químicos para a síntese de cerâmicas têm despertado grande interesse na comunidade científica, pois têm o potencial de produzir cerâmicas com propriedades desejadas e com desempenho superior ao obtido pelo método convencional. Dentre os métodos químicos utilizados para a produção de cerâmicas tradicionais e avançadas, destacam-se a Deposição Química de Vapor (CVD), o Processo Sol-Gel e a Pirólise de Precursores Poliméricos (WHITTINGHAM, 1995; FELTRE, 2008).

Além do avanço na obtenção de propriedades específicas nos materiais cerâmicos, uma nova classe de materiais vem sendo estudada: os geopolímeros (Davidovits, 1979). Segundo Davidovits, essa classe de materiais “é o contra tipo dos polímeros orgânicos”, visto serem polímeros compostos de rochas (materiais inorgânicos) e denominados geopolímeros. Acredita-se na existência dessa tecnologia há mais de 4.500 anos e o ingrediente químico

básico é o silicato, ou seja, composto à base de silício, oxigênio, metal e provavelmente hidrogênio, da mesma forma que os materiais cerâmicos.

Os materiais cerâmicos geopolímeros são polímeros inorgânicos, cuja obtenção dá-se pela polimerização de matérias primas que contenha aluminossilicatos. O processo de polimerização envolve a reação química sob condições altamente alcalinas desses dois minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica do tipo Si-O-Al-O. Atualmente, as cerâmicas geopoliméricas apresentam uma enorme potencialidade para aplicação como aglomerante, em substituição ao cimento Portland. O desenvolvimento dessas cerâmicas geopoliméricas a partir de fontes renováveis vem abrindo novas oportunidades para a obtenção de cimentos ou peças cerâmicas especiais, com propriedades distintas daquelas apresentadas pelo cimento Portland convencional. Estes materiais são formados por poli-silício-aluminatos (ou polissialatos) e são capazes de desenvolver elevada resistência mecânica, dureza superficial, ultra-alta resistência inicial e, sobretudo durabilidade. Algumas outras propriedades importantes destas cerâmicas tais como resistência química, propriedades tixotrópicas e refratariedade também podem ser adquiridas, desde que algumas relações composicionais sejam estabelecidas e agregados especiais sejam utilizados (METSU, 1992).

As cerâmicas geopoliméricas são – a priori – consideradas um material de baixo impacto ambiental, pois a ausência da cadeia do carbono e as baixas temperaturas requeridas evitam a emissão de CO₂, contribuindo para o desenvolvimento ecológico. Contudo, neste estudo, tendo em vista a geração de grandes volumes resíduos (porcelana e gesso) no próprio pátio de produção e a necessidade de se dar destino ao RCD, a empresa Deca forneceu material, proveniente de pias e vasos sanitários (na cor bege), para que fossem utilizados em substituição de matérias-primas primárias ou naturais. Trata-se o mesmo de produzir massa cerâmica a partir de um resíduo cerâmico (porcelanas), cuja sinterização ocorreu ao redor de 1.270°C, empregando também o hidróxido de sódio (NaOH) como aglomerante e incorporando ainda mais dois resíduos: o gesso hemi-hidratado como redutor de reação e o uso da dolomita como chamote. Neste processo utilizou-se apenas o calor das

reações, isto é, todos os corpos de prova foram obtidos na temperatura ambiente.

Como resultados desta pesquisa buscou-se o reaproveitamento de um material, com qualidade intrínseca, que pudesse gerar um novo produto com propriedades mecânicas e químicas relevantes e que contribuísse com a redução de danos ambientais, direta e indiretamente das atividades de construção civil e mineração.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter uma massa cerâmica geopolimérica, a partir de resíduos da indústria de cerâmica branca, com o uso de aditivos dolomíticos, gesso e hidróxido de sódio, através de reação química alcalina.

2.2 Específico

Os objetivos específicos para desenvolvimento desse trabalho são:

- a) Obter uma massa cerâmica geopolimérica e caracterizá-la física e quimicamente.
- b) Caracterizar os corpos cerâmicos termicamente quanto à condutividade e expansão.
- c) Realizar ensaios destrutivos de compressão axial para amostras com idades de cura diferenciadas.
- d) Realizar testes de análise estrutural através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

A origem etimológica da palavra cerâmica vem do nome da região de *Kerameikos*, zona situada ao nordeste de Atenas, na Grécia Antiga. Na região teria se fixado uma importante comunidade de ceramistas, que contavam com a proteção de Keramos (filho de Dionísio e Ariadne). “Kerameikos” significa “feito de terra” ou “terroso”; já “Keramos”, considerado por sua vez “herói dos oleiros”, foi traduzido para o latim como “ceramos” e assim originado o termo cerâmica como sendo “terra queimada” (Museu Nacional de Atenas, 2015).

Os vestígios arqueológicos mais antigos na Europa, contendo materiais cerâmicos, datam do período Micênico e Pós-micênico, ou seja, da época do Heládio Médio (entre o 3º e o 2º milênio a.C.). A Figura 1 mostra túmulos e ornamentos encontrados em escavações confirmando este fato.

Figura 1 - Sítio arqueológico em Atenas, com túmulos, potes e ornamentos feitos em “Kerameikos”.



Fonte: HikersBay, 2015

Muitos monumentos, estátuas e materiais de adorno da época podem ser vistos em museus ou *in loco*. Tratam-se de materiais à base de argilas e outros componentes ativados por reações térmicas ou queimados em diferentes temperaturas, inclusive com adição de cinzas vulcânicas e/ou materiais orgânicos.

No entanto, ao redor do mundo, a cerâmica é muito antiga, sendo que peças de argila cozida foram encontradas em diversos sítios arqueológicos. No Japão, as peças de cerâmicas mais antigas conhecidas por arqueólogos foram encontradas na área ocupada pela cultura Jomon, há cerca de 8.000 anos atrás. Provavelmente, antes do final do período Neolítico (ou da pedra polida) que compreendeu, aproximadamente, de 26.000 a.C. até por volta de 5.000 a.C., a habilidade na manufatura de peças de cerâmica deixou o Japão e se espalhou pela Europa e Ásia, não existindo, entretanto, um consenso sobre como isto ocorreu. Na China e no Egito, por exemplo, a cerâmica já tem mais de 5.000 anos. Nas tumbas dos faraós do Antigo Egito, vários vasos de cerâmica continham vinho, óleos e perfumes para fins religiosos. Um dos grandes exemplos da antiga arte cerâmica chinesa está expressa pelos guerreiros de Xian, encontrados no túmulo do imperador Chi-Huand-di. Para decorá-lo, foi feita a réplica, em terracota, de um exército de soldados em tamanho natural. Terracota é o termo empregado para a argila modelada e cozida em forno (GLUKHOVSKY, 1994).

Os cimentos geopoliméricos são uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos cauliníticos (CaCO_3), feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. As pirâmides do Egito, por exemplo, foram erguidas há 4.500 anos com blocos moldados com este material. Estudos mineralógicos e químicos constataram que os blocos das pirâmides não são de pedra calcária natural, e sim de um concreto feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulinítico oriundos de Gizé com o hidróxido de sódio (NaOH), produzindo os blocos *in situ* pela mistura de cal hidratada ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), barrilha (Na_2CO_3) e água. A preservação das pirâmides através de milhares de anos é a prova da extrema durabilidade desses materiais geopoliméricos (DAVIDOVITS, 1988).

Estudos confirmam ser, realmente, a cerâmica a mais antiga das indústrias. Ela nasceu no momento em que o homem começou a utilizar-se do barro endurecido pelo fogo. Desse processo de endurecimento, obtido casualmente, multiplicou-se e evoluiu até os dias de hoje. A cerâmica passou a substituir a pedra trabalhada, a madeira e mesmo as vasilhas (utensílios domésticos) feitas de frutos como o coco ou a casca de certas cucurbitáceas (porungas, cabaças e catutos). As primeiras cerâmicas que se têm notícia são da Pré-História: vasos de barro, sem asa, que tinham cor de argila natural ou eram escurecidas por óxidos de ferro (DAVIDOVITS, 1999).

A cerâmica para a construção e a cerâmica artística com características industriais só ocorreu na antiguidade em grandes centros comerciais. Mais recentemente, iniciou uma vigorosa etapa de evolução após a Revolução Industrial, novos processos de conformação mecânica e o desenvolvimento de fornos especiais (fornos túnel na Alemanha), acarretaram um aumento da escala de produção.

3.2 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são muito usados na indústria para fabricação de peças para a construção civil, como: ladrilhos, blocos, manilhas, telhas, entre outros (VAN VLACK, 2003). Podem ser avaliadas e agrupadas pela análise de seus constituintes, pelo processo de produção, pelas reações químicas de seus componentes ou até mesmo pela destinação. Esses materiais são geralmente uma combinação de elementos metálicos e não metálicos (formam óxidos, nitretos e carbetos), tendo a maioria ligação predominantemente iônica e em geral, são em geral isolantes de calor e eletricidade. São mais resistentes que metais e polímeros às altas temperaturas devido ao elevado ponto de fusão e a ambientes severos. Já com relação às propriedades mecânicas as cerâmicas são duras, porém frágeis, e em geral são mais leves.

A cerâmica tradicional conhecida como cerâmica vermelha, cerâmica branca e cerâmica de revestimento, pode de acordo com os constituintes de sua massa e o emprego a que se destina ser dividida em dois grupos: tradicional e o técnico (ou cerâmica avançada). O tradicional utiliza como matéria-prima

(naturais ou processadas): a argila, sílica e feldspato com relativa pureza (também chamadas de cerâmicas silicáticas); o técnico é aquele cujos materiais trazem em sua composição matérias-primas mais puras (chamados produtos químicos inorgânicos) (XAVIER, 2006).

As propriedades dessas matérias-primas são alteradas em sua composição química, em sua estrutura cristalina e no arranjo das diversas fases presentes, através de um processamento determinado. Geralmente, em uma das etapas do processamento dos materiais cerâmicos, são eles submetidos a temperaturas elevadas para que as propriedades desejadas sejam desenvolvidas (CABRAL, 2005).

O processamento das matérias-primas, usadas na fabricação de produtos cerâmicos, é agilizado quando essas são previamente beneficiadas, porém alguns produtos exigem que os minerais sejam empregados em sua forma bruta, com pouco ou nenhum processamento prévio.

As propriedades apresentadas por certas argilas proporcionam ao material cerâmico, imensa gama de propriedades estudo. Tal valor foi percebido após observações nos diferentes tempos da história, em que esses materiais sempre revestiam fornos, habitações ou eram usados como utensílios domésticos.

A ABCERAM (Associação Brasileira de Cerâmica) define material cerâmico como sendo aquele constituído por produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que são obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Segundo a mesma, a classificação desse material depende da matéria prima, das propriedades físico-químicas, dos aditivos e funções. A formulação pode variar quanto à plasticidade, quanto às qualidades particulares obtidas das composições químicas adotadas (talco x caulim, aumentar caulim e diminuir feldspato, metais amorfos, etc.) e na avaliação da reologia das suspensões.

Já a ACS (American Ceramic Society) define material cerâmico como todo material de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, utilizados perante tratamento térmico elevado.

Em comum, tanto a ABCERAM quanto a ACS, concordam que os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não-metálicos. Ambas adotam normas que visam estabelecer critérios que, se e quando atendidos, permitam caracterizar o material e determinar, de modo integral ou parcial, a sua aplicabilidade (ABNT e ASTM respectivamente).

Os tipos de materiais cerâmicos se constituem em 5 subgrupos: cerâmicas tradicionais, cerâmicas técnicas (ou de alto desempenho), materiais cimentícios (convencional ou geopolimérico), os vidros e as vitro-cerâmicas. O processamento desses materiais cerâmicos, quando à base de argila, é feito a partir da compactação de pós ou partículas e aquecimento a temperaturas apropriadas. Novos grupos de materiais vêm surgindo devido a busca de novas tecnologias mais limpas e também pela necessidade da reutilização dos mesmos, quer sejam resíduos ou rejeitos. Algumas vezes resgatamos tecnologias já outrora utilizadas que incorporadas a novos conhecimentos, nos permitem ampliar conhecimentos e esse é o caso das cerâmicas geopoliméricas. Essas cerâmicas diferem do conceito atual, principalmente, por não serem de tratamento térmico elevado.

3.2.1 Vitrocerâmicas

Anterior aos gregos, os fenícios já conheciam cerâmicas com soda e cal (o vidro cal) há mais de 4000 anos. Acredita-se que inicialmente foi obtido acidentalmente, quando os vasilhames eram levados ao fogo e o nitrato de sódio, que utilizavam sob os utensílios, depositava nas areias do deserto um material duro e transparente. Outra corrente acredita que, também de forma casual, ao fazerem fogo para cozinhar, os mercadores fenícios, acampavam nas praias onde a areia do deserto (SiO_2) reagia com o material calcário das conchas e formavam um material líquido e transparente que, ao esfriar enrijecia (www.akzonobel.com/wood/br/news/index/artigo).

Alguns objetos de vidro e/ ou vitrocerâmicas foram encontrados no interior das pirâmides e alguns historiadores acreditam que estes eram ainda mais antigos (superior a 5000 anos). Apenas por volta do ano 100 a.C., as técnicas de fabricação se desenvolveram. Quando os romanos começaram a utilizar o sopro, na fabricação do vidro, passou-se ao processo de produção em série. Até 1900, a produção dessa matéria-prima ainda era considerada uma arte quase secreta (BORRACHERO, 2014).

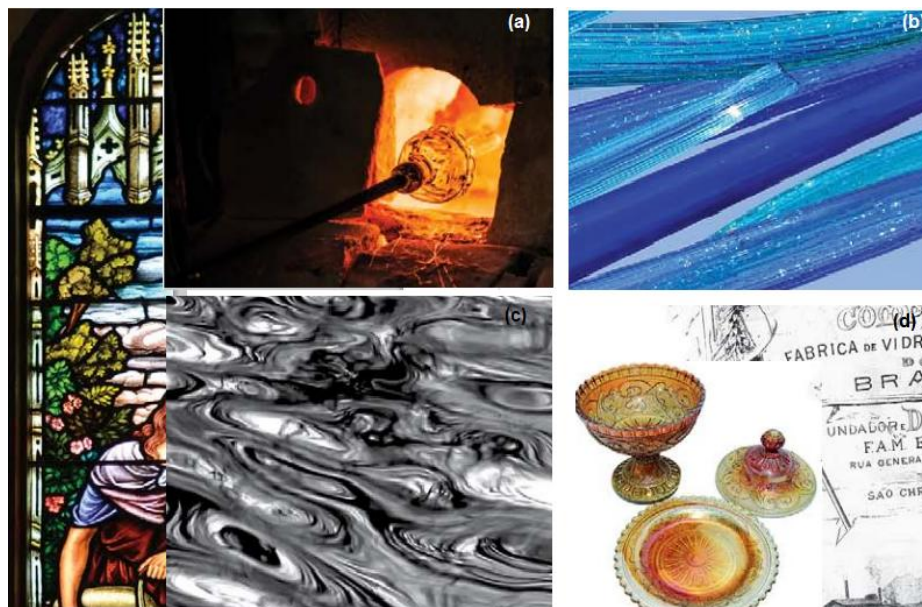
O vidro é uma substância líquida, com um altíssimo grau de viscosidade à temperatura ambiente, variando em função da temperatura. É composto basicamente por areia (sílica ou vitrificante) sulfato ou carbonato (abaixo da temperatura de fusão da sílica) e um estabilizando (geralmente cal, que atribui resistência ao vidro). Quando essa mistura é elevada à temperatura de 1500° C, forma uma massa plástica e viscosa. O processo de fusão é muito complexo e envolve basicamente reações químicas entre as diversas matérias-primas, a formação de fases líquidas e homogêneas, a eliminação dos gases produzidos nas reações químicas e finalmente, a formação de uma massa vítrea homogênea pronta para ser fornecida às máquinas de formação (CEBRACE, 2014).

Na medida em que essa massa esfria, a viscosidade aumenta até que se obtém o vidro. As propriedades do vidro não somente dependem da temperatura e da pressão, como também de sua história térmica, ou seja, o caminho percorrido para esfriá-lo, através da passagem por várias temperaturas, desde o estado líquido até o sólido (Associação Brasileira das Indústrias de Vidro-Abividro-2003).

A adição de materiais traz não só a coloração ao vidro (por exemplo: o cobalto dá a cor azul ao vidro), mas também lhe confere propriedades adequadas às aplicações possíveis. Hoje, 90% da produção de vidro no mundo é vidro-soda-cal: a composição química deste tipo de vidro é resultante de vários fatores, entre os quais a facilidade de fusão, matérias primas mais facilmente disponíveis e propriedades físico-químicas adequadas.

A Figura 2 mostra parte da seqüência de processamentos, onde retrata estes aspectos citados anteriormente.

Figura 2 - Vidros e vitrocerâmicas parte da seqüência de processamento



Fonte: Cebrace.

O vidro tem incontáveis aplicações, nas mais variadas indústrias, dadas suas características de inalterabilidade, dureza, resistência e propriedades: térmicas, óticas e acústicas, tornando-se um dos poucos materiais ainda insubstituível, estando cada vez mais presente nas pesquisas de desenvolvimento tecnológico.

Este material, ao contrário dos demais materiais cerâmicos, apresenta um fator interessante: pode ser transformado várias vezes, infligindo assim um plus no seu reaproveitamento, mas em contrapartida leva 4.000 anos para desaparecer na natureza (Associação Brasileira das Indústrias de Vidro-Abividro-2003).

1. **Vidro de soda-cal:** vidro comum
2. **Vidro de Sílica Fundida** ou Quartzo: caracterizado por altas temperaturas de fusão e trabalho, um coeficiente de expansão térmica baixo (e assim resistência ao choque térmico), e alta resistência química.
3. **Vidros de Borossilicato:** esses vidros são muito resistentes à corrosão química, e tem um coeficiente de expansão térmica baixo, um terço do coeficiente do vidro de soda-cal (ainda que seis vezes o da sílica fundida).

4. **Vidros de Chumbo:** é um vidro com baixas temperaturas de fusão e trabalho, possui um alto índice de refração e densidade.
5. **Vidros de Silicato de Alumínio:** enquanto ainda compreende mais de 50% de sílica, o alumínio, contudo, nesses vidros é dez vezes maior do que nos de soda-cal. Tem grande durabilidade química.

O vidro comum é feito de areia (sílica), soda (óxido de sódio), cal (óxido de cálcio) e óxido de alumínio. Porém, substituindo o óxido de sódio por carbonato de sódio, obtém-se um vidro mais alcalino, cerca de uma e meia vez mais resistente à tensão, isto é: a adição de carbonato de sódio confere aumento na resistência mecânica desse material cerâmico. A transparência e a durabilidade são as principais propriedades dos vidros, porém existem outras, de natureza física muito importante (WHITTINGHAM, 1996):

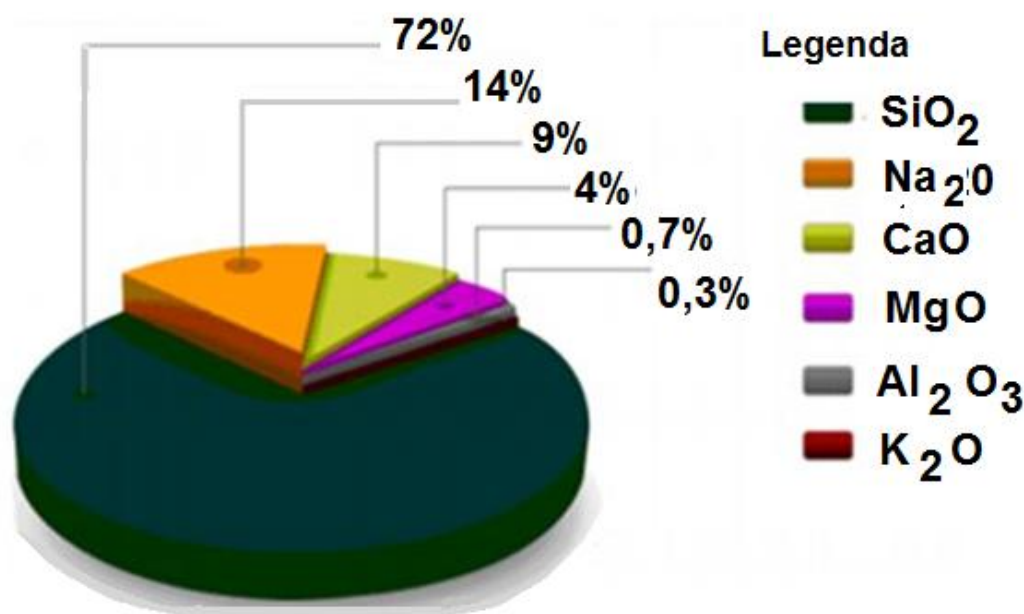
- a) Transmissão de luz/radiação, reflexão, absorção;
- b) Índice de Refração;
- c) Propriedades Térmicas;
- d) Resistência;
- e) Dureza e Resistência à abrasão;
- f) Durabilidade Química;
- g) Durabilidade às Intempéries;
- h) Densidade;
- i) Resistência ao Fogo;
- j) Isolamento Acústico.

A dureza nos materiais, a resistência à abrasão e penetração, etc. são difíceis de definir. O teste de “arranhão” usa a escala de dureza Moh, os outros testes são na realidade uma medida de resistência à penetração. O vidro é um material naturalmente duro, comparável com o aço, a sua dureza é uma das propriedades mais importantes e a base do envidraçado (GIACOMINI, 2008).

O vidro é um material razoavelmente leve com uma densidade de 2,47 para o soda-cal e 2,2 para a sílica fundida. Outros elementos reagentes, como: óxido de magnésio (MgO), a alumina (Al₂O₃) e o óxido de potássio (K₂O) podem ser

acrescentados ao vidro soda cal no intuito de obter novas propriedades. A Figura 3 mostra a composição química dos vidros soda cal, a relação entre esses elementos permite avaliar as propriedades adquiridas e o uso desse material amorfo.

Figura 3- A composição do vidro soda cal com a presença de óxidos (de Si, Na, Ca, MG e K) e alumina.



Fonte: Abividro, 2014

Quanto às propriedades térmicas desse material cerâmico, algumas merecem destaque (AKZONOBELI, 2015):

- Temperatura máxima de trabalho: se o vidro for puro (sílica fundida) terá uma temperatura de trabalho de 980° C, mas com a adição de materiais sofrerá redução significativa. Para o vidro cal esta temperatura será de 520°C e 515°C para o vidro borossilicato.
- O calor específico dos vidros é praticamente constante, variando cerca de 25%. Os valores de 0,85 -1,00 kJ/kg°C para o vidro comparado com 0,92 kJ/kg°C para o alumínio, 1,26 kJ/kg°C para o policarbonato e 4,19 kJ/kg°C para a água, ou seja, a maior

concentração de AL favorece o armazenamento de calor do material cerâmico.

- c) A condutividade térmica nos mostra que esse material não é bom condutor de calor. O valor para o vidro de soda-cal é de 1,02 W/m°C, 1,13 para o borossilicato e 1,38 para sílica fundida. São valores muito baixos comparados com 71,0 W/m°C do ferro e 218,5 do alumínio, assim podemos afirmar que esses materiais cerâmicos, não são bons condutores de calor e que a adição de alguns materiais, aqui com ênfase nos materiais alcalinos (vidro soda-cal), tende a aumentar sua capacidade de isolamento térmico.
- d) Expansão Térmica: é um fator crítico para os materiais cerâmicos. Os coeficientes de expansão térmica variam de $0,54 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ até $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para a sílica fundida, $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o borossilicato, $7,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para soda-cal. Esses valores são comparados com $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o aço e $24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o alumínio.

Vidros com baixo coeficiente de expansão térmica têm intrinsecamente boa resistência ao choque térmico, isto significa que existe a necessidade de um equilíbrio entre as adições para com o valor a ele agregado. A adição de alumínio significa perda no isolamento térmico e redução à resistência ao choque térmico, porém, favorece sua capacidade de armazenamento de calor (GIACOMINI, 2008).

A escolha do que se quer adquirir com a adição e valorar essa adição

dependerá da relação $\frac{Si}{Al}$.

- e) Transmissão Térmica - coeficiente U: As transferências térmicas através de uma parede por condução, convecção e radiação são expressas pelo coeficiente U (antigamente chamado de coeficiente K). Este representa o fluxo de calor que atravessa 1m² de parede para uma diferença de temperatura de 1°C entre o interior e o exterior de um local. Quanto menor for o coeficiente U menor são as

perdas térmicas. A parede envidraçada constituída por vidro simples de 6 mm apresenta um coeficiente U de $5,7\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$, já o vidro duplo tradicional (duas folhas de 6 mm e caixa de ar com 16 mm) oferece um valor de U de $2,7\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$.

3.2.2 Materiais Cimentícios

O material cimentício é constituído pela mistura devidamente proporcionada de agregados graúdos (em geral, brita) e miúdos (areia), com um aglomerante hidráulico (cimento Portland), água e eventualmente adjuvantes e/ou adições.

Os primeiros materiais a serem empregados nas construções antigas foram a pedra natural e a madeira por estarem disponíveis na natureza. O ferro fundido, o aço e o concreto só foram empregados nas construções séculos mais tarde. O material considerado ideal para as construções é aquele que apresenta conjuntamente as qualidades de resistência e durabilidade. A pedra natural, muito usada nas construções antigas, tem resistência à compressão e durabilidade muito elevadas, porém, tem baixa resistência à tração. A madeira tem razoável resistência, mas a durabilidade é limitada, o ferro fundido e o aço têm resistência elevada, mas a durabilidade também é limitada em consequência da corrosão que podem sofrer.

Em uma obra com materiais cerâmicos a situação é totalmente diferente, pois, embora a qualidade do cimento seja garantida pelo produtor de cimento de uma forma semelhante ao que acontece com o aço e se utilizem materiais cimentícios adequados, é o concreto, e não o cimento, que constitui o material de construção, daí a importância de aprimorar os cimentos geopoliméricos. Os elementos estruturais numa obra em concreto em geral são betonados *in situ* e utilizando-se os materiais adequados, a sua qualidade vai depender, sobretudo da mão-de-obra que produz, coloca e cura o concreto. Como a disparidade nos métodos de produção do aço e do concreto é tão evidente torna-se muito importante o controle de qualidade na obra quando são utilizados materiais cimentícios. Além disso, a mão-de-obra ligada à produção dos concretos ou argamassas não é especializada como em outros tipos de tarefas, tornando-se

essencial a fiscalização na obra. Estes fatos devem estar presentes na mente do projetista na medida em que um projeto cuidado e detalhado pode ser facilmente viciado se as propriedades dos materiais cimentícios efetivamente produzido em obra se desviarem muito das propriedades previstas no projeto. Do que foi dito não se deverá concluir que é difícil produzir bom concreto convencional ou geopolimérico, pois os concretos de má qualidade que se caracterizam, por exemplo, por uma trabalhabilidade inadequada e que endurece transformando-se numa massa não homogênea e com ninhos de pedra, também provem da mistura de matérias-primas ao cimento no caso convencional, agregados e água. No caso do concreto geopolimérico, o produto formado pelas reações químicas alcalinas das matérias-primas, pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio. Isto é, os ingredientes de um bom concreto podem ser são exatamente os mesmos de um mal concreto e a diferença entre os dois reside na técnica e conhecimentos do “como fazer”. De fato, os processos envolvidos na produção dos materiais cimentícios são complexos demandam entender suas propriedades através da análise microestrutural (Neville, 1995).

3.2.3 Reologia dos materiais Cerâmicos

Independente da técnica usada o que se deseja é que se obtenha um material de baixa deformidade e com relevantes propriedades ao que se destina. Isso ocorre durante a queima do material, pois na maioria das cerâmicas, os compostos obtidos são provenientes de ligações interatômicas de caráter iônico e natureza covalente (CALLISTER, 2008).

Assim pela troca de carga eletrônica entre pares de átomos, ocorre baixa absorção de energia que impede a ocorrência de deformações consideráveis. Os materiais cerâmicos rompem em geral, quando sofrem deformação da ordem de 0,1% (CALLISTER, 2008).

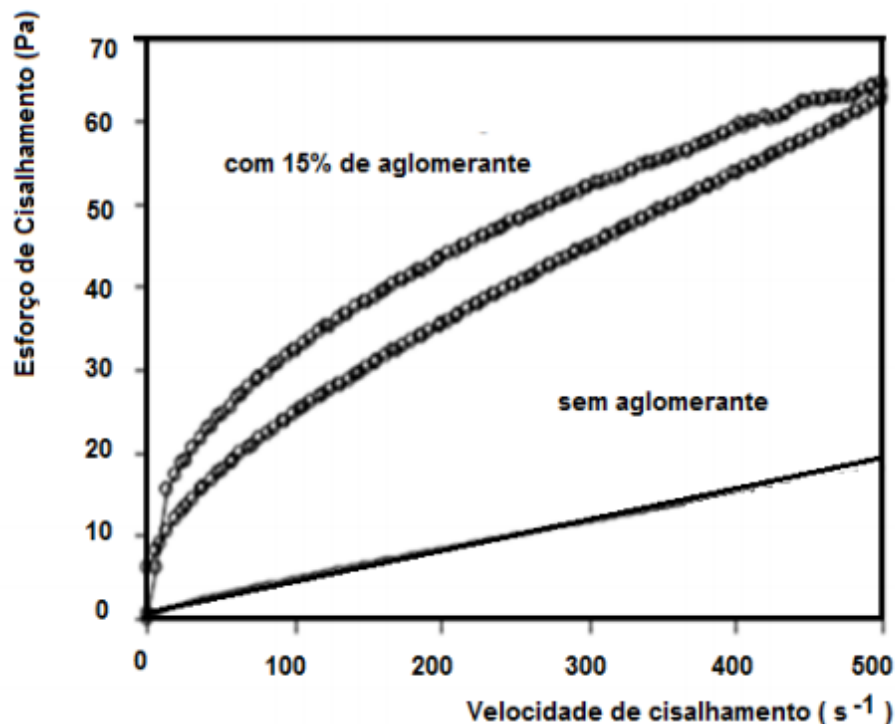
Quando os cristais iônicos e covalentes são deformados por aplicação de uma tensão, ocorre fratura frágil devido à separação de ligações de pares de

átomos. Essa fratura é provocada ao longo de planos cristalográficos ou de clivagem (por poros, diferença de tamanho de partículas, fendas, crescimento de trincas e defeitos ditos estruturais).

A adição de aglomerantes altera a reologia dos materiais cerâmicos, de acordo com o percentual em massa desse aglomerante ocorrerá, em correspondência um aumento na tensão de carga ruptura (MORENO, 2005).

Na figura 4, o gráfico representa a adição de 15% de alumina em uma massa cerâmica.

Figura 4 - Efeito de aglomerantes (ligantes) na reologia

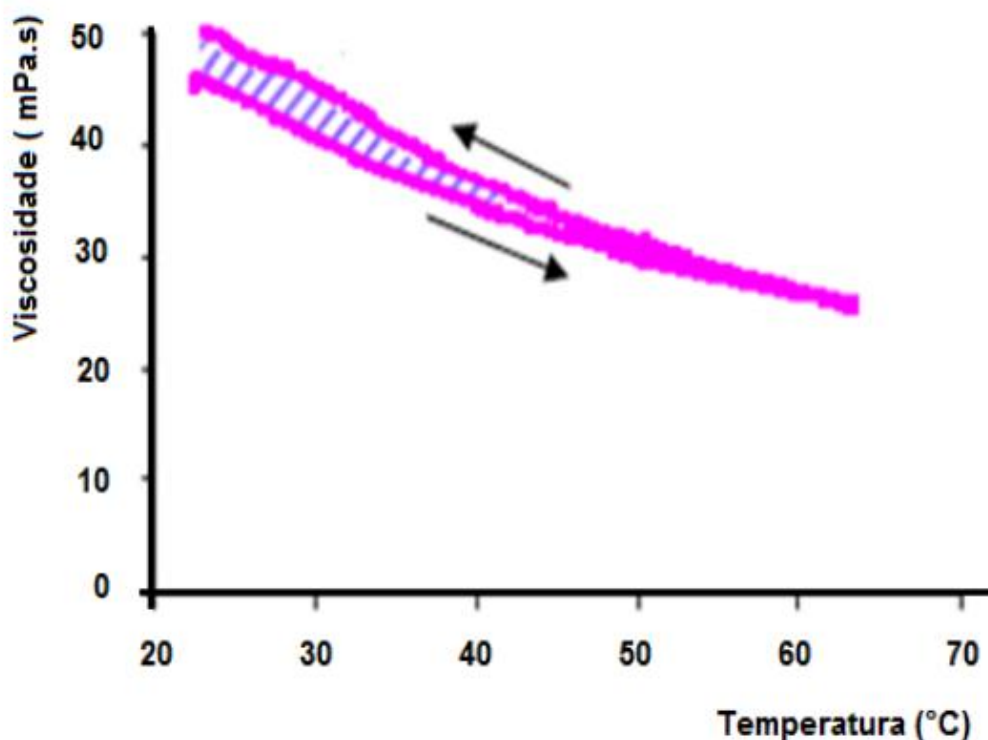


Fonte: Moreno-Reología de suspensiones cerâmicas. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.

A viscosidade dos materiais cerâmicos diminui com o aumento de temperatura e também da pressão. Se for analisada a relação viscosidade x temperatura, de uma suspensão de alumina (50%), verifica-se que a queda da viscosidade é paralela ao aumento da temperatura (Figura 5). Então podemos concluir que

quanto maior for a presença de alumina em um composto cerâmico, menor será a viscosidade do mesmo.

Figura 5- Variação da viscosidade de uma suspensão de (50%) com a temperatura.



Fonte: UFSC - Fundamentos de Reologia – Prof. João Batista Rodrigues Neto, 2014

3.3 Gesso

A família dos “gessos” é um conjunto de ligantes simples constituídos basicamente por sulfatos mais ou menos hidratados de cálcio e sulfatos anidros de cálcio obtidos por desidratação e cozedura da Pedra de Gesso ou Gesso Bruto. O gesso encontra-se abundantemente na natureza, em terrenos sedimentares, apresentando-se sob a forma de Anidrite – CaSO_4 ou Pedra de Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sampaio, 1978). A Pedra de Gesso ou Gesso Bruto é extraído das gesseiras e constituída essencialmente por sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) podendo conter impurezas como sílica, alumina, óxido de ferro, carbonatos de cálcio e magnésio. A Pedra de Gesso se submetida a tratamento térmico em fornos especiais dá origem a compostos diversos, mais ou menos hidratados e com propriedades diferentes, de acordo com a temperatura de cozedura:

- a) Entre 130 e 160°C o composto perde 1.5 moléculas de água dando origem ao gesso de Paris, gesso para estuque ou gesso calcinado – $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
- b) Este gesso é mais solúvel na água do que o Gesso Bruto.
- c) Entre 170° e 280°C obtém-se a anidrita solúvel – CaSO_4 de pega rápida (gesso rápido), transformando-se em $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em presença de água.
- d) Entre 400° e 600°C forma-se uma anidrita insolúvel, que, portanto, não reage com a água, não ganhando pega.
- e) Cerca de 1100°C forma-se o gesso para pavimentos que é uma anidrite de pega lenta. O gesso para pavimentos necessita de pouca água de amassadura e após endurecimento apresenta maior resistência e dureza e menor porosidade e sensibilidade à água do que o gesso de Paris. É pouco usado devido ao fato da sua produção exigir temperaturas elevadas de cozedura. Embora a pega demora cerca de 5 horas, é possível reduzi-la para cerca de 30 minutos utilizando aceleradores, como por exemplo, sulfato de alumínio (DURIEZ, 1950; NP 315, 1963; SAMPAIO, 1978; BAUER, 1992 e MOREIRA, 1999).

O gesso para construção ou gesso comercial é constituído por uma mistura de cerca de 60 a 70% de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e o restante de anidrite (BAUER, 1992), também podendo conter impurezas e adjuvantes. Em um estudo levado a cabo no LNEC, o gesso de construção em Portugal demonstrou um teor de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entre 77 e 97% (OLIVEIRA E RODRIGUES, 2008).

3.4 Geopolímeros

Geopolímeros não são um produto, mas sim uma nova classe de materiais, enquanto os polímeros orgânicos são feitos de plásticos oriundos do petróleo, os geopolímeros são polímeros feitos a partir das rochas.

Essa tecnologia “reinventada” pelo Professor Joseph Davidovits em 1979, vem sendo estudada desde 1972 e em vários países. A Universidade de Tomas Bata em Zlin foi a primeira universidade do mundo a ter um curso de geopolímeros a nível de graduação universitária.

3.4.1 Composição dos Geopolímeros.

Os materiais geopoliméricos são compostos nos quais a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃), constituintes dos aluminosilicatos, reagem entre si em ambiente fortemente alcalino, organizando-se alternadamente nas três dimensões, por partilha dos átomos de oxigênio. As ligações são do tipo:

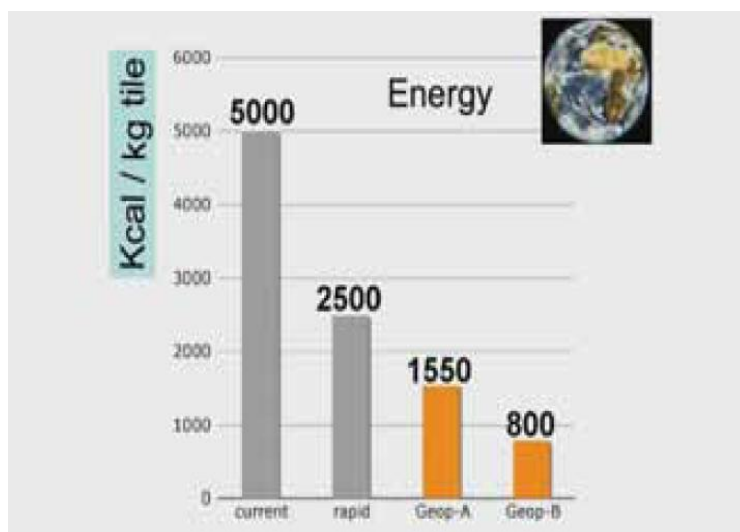
- a) Si-O-Al-O–sialatos (ligações covalentes) a razão $\frac{Si}{Al} = 1$.
- b) Si-OAl-O-Si-O – sialato-siloxo, onde a razão $\frac{Si}{Al} = 2$.
- c) Si-O-Al-O-Si-O-Si-O– sialato-dissiloxo, onde a razão $\frac{Si}{Al} = 3$.
- d) Se $\frac{Si}{Al} > 3$, introduzimos a ligação sialato entre as cadeias de polissiloxo obtendo a ligação Si-O-Al, onde apesar do ambiente alcalino, o cálcio está praticamente ausente e mesmo assim são materiais de elevada resistência mecânica (Davidovits, J. 2005).

3.4.2 Vantagens dos geopolímeros

A grande vantagem do geopolímero é de permitir aplicações de baixo custo/baixa tecnologia ou alto custo/alta tecnologia e, além disso, com baixa emissão de CO₂.

Na Figura 6 é mostrado um quadro confirmando a economia de energia que os geopolímeros traduzem. No eixo vertical é possível verificar a quantidade de energia por quilo de telha, gasta em função de uma produção tradicional (current), produção mais rápidas e modernas (rapid) e com geopolímeros A (monômeros) e geopolímeros B (oligosialatos ou oligomeros).

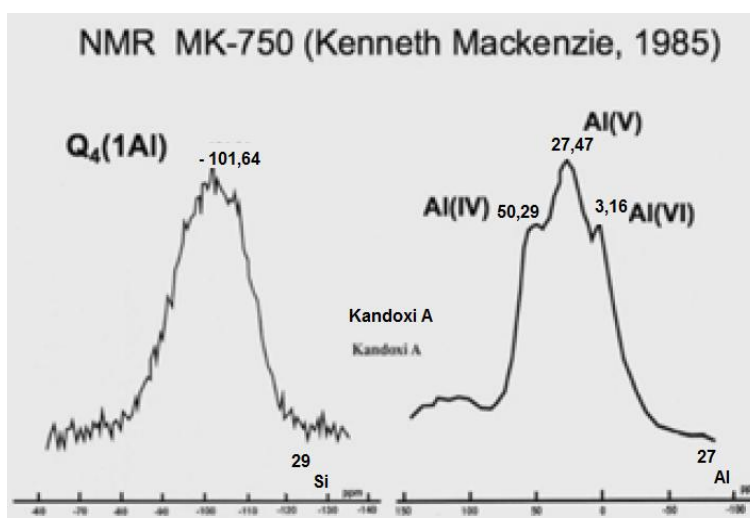
Figura 6- Consumo de energia em kcal/kg telha na produção de telhas com tecnologia antiga e nova



Fonte: Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br>>. Curso sobre geopolímeros para iniciantes-Instituto de Geopolímeros em Saint- Quentin, França.

Estudos realizados na Nova Zelândia em 1985, por Kenneth Mackenzie, utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) (Figura 7), verificou a existência de um alumínio penta-valente (Al^{V}) ao estudar a estrutura do metacaulim (Q_4 - 1 Al covalente). Este fato gerou muitos debates na comunidade científica, pois ele representa a maior parte do metacaulim (DAVIDOVITS, 1985).

Figura 7- Leitura do metacaulim obtida por RMN em cerâmicas geopoliméricas.



Fonte: Geopolymer Institute – França.

A estrutura da caulinita, presente no metacaulim, é cristalina inicialmente e depois adquire um padrão amorfo, ela tem picos oscilantes de difração e é muito densa, assim ela permite apenas reações com pequenos cátions de Na e K (que migram entre as camadas e reagem no permeio das estruturas) e ânions tipo OH (nas extremidades das placas, reagem com as superfícies, onde ocorrem reações com NaOH, KOH e siloxanos). A caulinita torna-se instável a partir de 550°C, com uma estrutura amorfa (KLEIN, 1993).

A montmorilonita também presente no metacaulim, mesmo sob temperaturas superiores a 550°C, é mais estável que a caulinita. Isto se deve à presença de ligações ou ponte sialato entre camadas polisilo. Tanto a montmorilonita como a caulinita são de estruturas cristalinas, com picos oscilantes de difração, mas a primeira sob ação de calor não perde sua estrutura cristalina (KLEIN, 1993).

As propriedades dos geopolímeros dependem da estrutura química, já as suas aplicações começam pelo cimento, aplicações industriais, alcançando até sistemas de alta tecnologia de compósitos. Erroneamente é assimilado ao geopolímero todo e qualquer material alcalino, o que não é verdade. O material alcalino é associado à corrosão e os geopolímeros não o são, são materiais favoráveis ao uso humano (DAVIDOVITS, 1999).

A química tem dado uma importante contribuição à pesquisa, desenvolvimento e manufatura de materiais cerâmicos, uma delas é a síntese de novos materiais cerâmicos, pois as cerâmicas de maior aplicabilidade técnica até o momento são os carbetos, nitretos e óxidos dos principais elementos dos grupos III e IV (B, Al e Si) ou de metais de transição como Ti, Zr, Mo e W. Outra é o desenvolver técnicas para sua produção cerâmica, não somente como pó, mas também como filmes, fibras, monolitos ou mesmo pós com tamanho de partículas controladas, além de métodos para sua síntese (CASTELLAN, 1986).

O método convencional de preparação de cerâmicas envolve reações no estado sólido, gerando produtos na forma de pó. As maiores desvantagens deste método são as altas temperaturas usualmente necessárias para que as

reações ocorram no estado sólido. Em reações no estado sólido, os reagentes apresentam baixo coeficiente de difusão levando à formação de fases indesejáveis, obtenção de partículas de tamanho grande e pouca homogeneidade química. Além disso, a redução do tamanho das partículas por trituração pode introduzir impurezas químicas no produto final (DAVIDOVITS, 1994).

Os métodos químicos para a síntese de cerâmicas têm despertado grande interesse recentemente, pois têm o potencial de produzir cerâmicas com propriedades desejadas, e com desempenho superior ao obtido pelo método convencional. Dentre os métodos químicos utilizados para a produção de cerâmicas avançadas de alta pureza, destacam-se a Deposição Química de Vapor (CVD), o Processo Sol-Gel e a Pirólise de Precursores Poliméricos (CAIUT, 2006).

A partir do trabalho de Yajima em 1975, sobre a conversão térmica de polissilanos em cerâmicas, particularmente a SiC, iniciou-se uma intensa pesquisa nesta área. Desta forma, uma grande variedade de polímeros organossilanos precursores foi desenvolvida para ser utilizada na produção de materiais cerâmicos, com uma vasta extensão de composição no sistema Si-B-O-C-N.

Desde então, uma grande variedade de precursores de materiais cerâmicos tem sido preparada, principalmente nos sistemas Si-N, Si-C-N, Si-O-C e Si-C-Al-O-N. Particularmente, os materiais derivados do sistema Si-B-C-N têm apresentado excepcional estabilidade a altas temperaturas em relação à oxidação, decomposição e cristalização, como por exemplo, poli (borossiloxanos) e poli (borossilazanos) (GREIL, 2000).

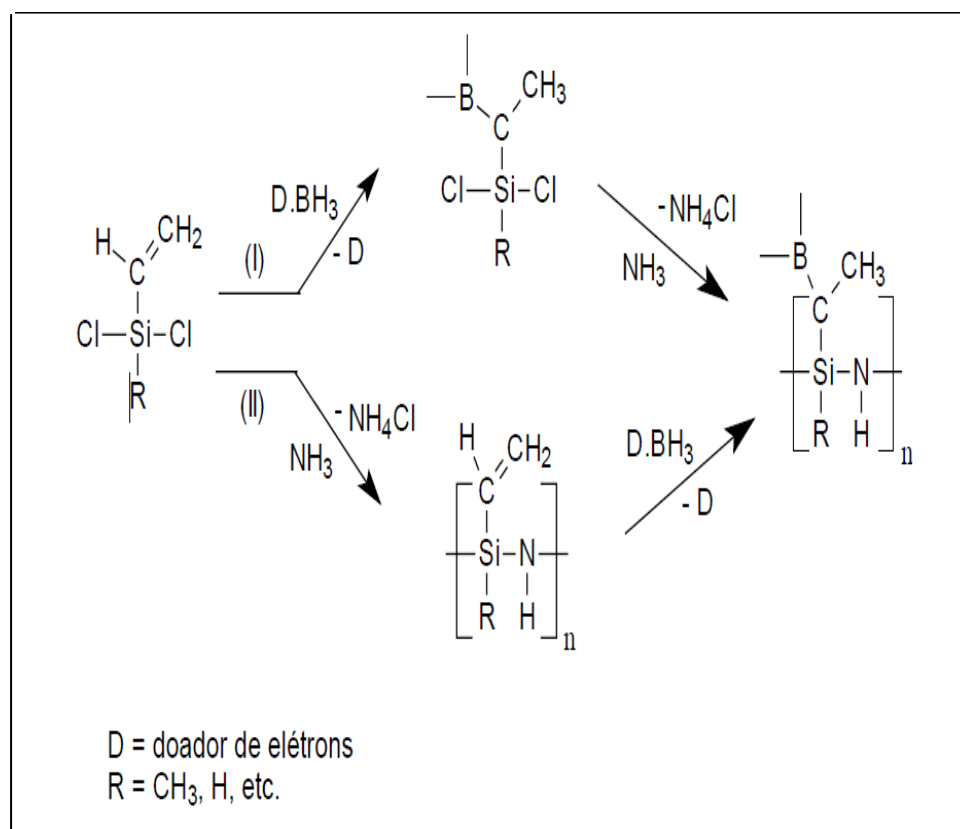
A disponibilidade de uma grande variedade de precursores poliméricos baseados em polissilazanos, com propriedades físicas e químicas específicas, oferece múltiplos caminhos para a conversão do polímero à cerâmica e permite ainda a formação de diferentes materiais com diferentes formas. A introdução de elementos adicionais em uma cadeia de polissilazanos pode ser realizada

por diferentes métodos (ALDINGER, 1998). Como exemplo pode-se tomar a adição do Boro, a um precursor polimérico para se obter cerâmica Si-B-C-N, a partir de poli (borosilazanos). Poli (borosiloxanos) são capazes de gerar, em uma única etapa, compósitos SiC/B4C (ALDINGER, 1998) e de atuar como material agregante de pós cerâmicos como SiC (YAJIMA, 1998). Mas a adição de Boro a um precursor polimérico e submetido à ação do calor, também leva a obtenção de cerâmica Si-B-C-N, somente as rotas são diferentes.

Do mesmo modo que o Boro, outros materiais podem ser adicionados a um precursor polimérico e em diferentes rotas, como: As, Pb, e outros metais pesados (RIEDEL, 1996).

A pirólise de precursores poliméricos é o método ideal para se preparar materiais cerâmicos com arquitetura e composição definida, a partir de unidades moleculares, veja as reações químicas envolvidas nesta polimerização inorgânica na Figura 8.

Figura 8- Precursor contendo Boro transformado em uma cerâmica Si-B-C-N.



Fonte: Azolin, Daniel- UERGS (Prof. Me. Química Industrial), 2013.

A transformação de cerâmicas amorfas obtidas por pirólise de precursores poliméricos, em materiais cristalinos, ocorre via intermediários não cristalinos. Algumas investigações utilizando técnicas de espalhamento de raios-X indicaram que as cerâmicas obtidas são materiais não-homogêneos. Estes materiais usualmente apresentam segregação de fases, que consistem de intermediários metaestáveis, como por exemplo, carbonitreto de silício e carbono, os quais possuem diâmetros da ordem de nanômetros (BILL, 1996). O tratamento térmico do produto em temperaturas superiores a 1000°C resulta no aumento do tamanho destas fases, e leva finalmente à formação de um material completamente cristalino.

Os materiais cerâmicos, como visto anteriormente, são de ligações iônicas e em parte covalentes. Para se obter um geopolímero, a estrutura do mesmo será determinada pelas condições da mistura de reação (pós finos), dependerá da temperatura, da presença da fase líquida (maior ou menor) e principalmente do tipo de cátions presentes. Por exemplo, no caso da sodalita, ao se usar cátions de sódio, a composição da sodalita será $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$, mas se for usado um íon de tetrametilamônio em lugar do sódio, obtém-se $(\text{CH}_3)_4\text{N Al Si}_5\text{O}_{12}$. As duas composições apresentam, porém, a mesma estrutura tridimensional, composta por octaedros truncados (DAVIDOVITS, 1991).

A composição da estrutura pode fazer-se variar se alterarmos a razão $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ na mistura de reação. De acordo com Davidovits, a síntese de ligantes de base alcalina deve ser considerada uma geossíntese pelas semelhanças com os mecanismos de formação das rochas da crosta.

Um aluminossilicato abundante na natureza como é o caso da caulinita, um filossilicato com uma estrutura composta por folhas ou camadas justapostas, é transformado a baixa temperatura e num intervalo de tempo bastante curto, numa estrutura tridimensional de sódio ou de potássio, de carbonato de cálcio de silicatos de sódio ou de potássio e misturas estruturadas destes compostos (GRANIZO, 1998).

A reação de ativação para a ocorrência do geopolímero dependerá da composição química do material de partida e através dela se estudará o tipo, dosagem e a concentração do ativador. A composição química e o grau de finura condicionam a reação de ativação.

Davidovits (1991) sugere, com base na química das zeólitas, vários limites e razões molares de composição de forma a otimizar as condições de durabilidade e resistência mecânica, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela1 - Limites de relação de óxidos nos geopolímeros como indicadores de durabilidade e resistência mecânica, baseados na química das zeólitas.

ONDE	RELAÇÃO (σ)	LIMITE	OBSERVAÇÃO
No ativador	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	1,85	Constante
No metacaulim	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	$2,08 < \sigma < 5$	
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$3,3 < \sigma < 4,5$	
	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$0,80 < \sigma < 1,60$	
Entre o ativador e o metacaulim	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$10 < \sigma < 25$	Na pode ser substituído por K ou Li

Fonte: Davidovits, 1991.

Os materiais naturais não têm por regra uma composição química que permita garantir de imediato as razões sugeridas por Davidovits, pelo que na maior parte das situações, e de posse da dita composição química, é necessário recorrer a correções que esclareçam o papel específico de cada componente de um ativador.

Um artigo recente (“Fire resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag”) publicado em 2003 sobre a “resistência ao calor dos blocos geopoliméricos”, atribui ao silicato de sódio (ou de potássio, por extensão) o papel de ligante, enquanto confere ao hidróxido de sódio, um papel de solvente

por atuar mais, no processo de dissolução das matérias primas (CHENG et al., 2003).

Essa possibilidade não avalia a possibilidade de o hidróxido de sódio desempenhar o papel de ligante e de solvente. Se ele atuar como ativador irá dissociar o aluminossilicato, quebrando as ligações siloxano, depois irá funcionar como ligante, reorganizando a estrutura. O que é bem provável.

Krivenko, em 1994, na primeira conferência internacional de concretos e cimentos alcalinos abordou a questão da relação sílica/alumina presentes nos aluminossilicatos. A razão entre elas é pouco maior que 1, a correção das quantidades de um elemento e do outro pode ser feita sob forma solúvel, insolúvel e mesmo por adição. Assim não é necessário que todos os reagentes estejam presentes na fase inicial da mistura, o importante é que uma fração se encontre presente na fase de dissolubilidade.

O objetivo central da ativação alcalina consiste em obter uma primeira fase de gelificação, onde ocorra o processo de polimerização. A ordem das misturas define a separação de fases e traz ganho de resistência, pois define de maneira mais clara os pontos de nucleação (PALOMO et al, 1992).

A presença da sílica no estado amorfo ou semi-cristalino facilita a reatividade de reações com ativadores simples por estarem associadas ao precursor polimérico.

3.5 Zeólitas

São materiais com estrutura semelhantes aos geopolímeros, sendo formadas também por aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, possuindo uma estrutura cristalina tri-dimensional infinita. Caracterizam-se pela capacidade de perder e ganhar água (reversível mente) e de trocar alguns elementos constituintes, sem mudanças significativas em sua estrutura. Elas foram descobertas em 1756 por Frederick Cronstedt, mineralogista sueco e este a nomeou zeólita por ter como característica,

borbulhar (ferver), quando imersa em água. Em grego, zéon significa ferver e lithos, pedra.

Poucas zeólitas foram identificadas até 1950, contudo, no final deste ano, descobriram que esses materiais eram constituídos de tufos vulcânicos depositados em lagos salinos ou depósitos de tufos marinhos. A partir disso foram identificadas 2000 ocorrências de zeólitas naturais.

Por possuírem uma estrutura porosa, esses aluminossilicatos hidratados possuem uma estrutura aberta que pode acomodar vários íons positivos, como por exemplo: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , entre outros. Estes íons são fracamente ligados à estrutura e podem ser substituídos por outros em solução de contato.

O modo de formação da estrutura dos zeólitos pode ser convenientemente tratado se partirmos de um silicato. A substituição de um átomo de silício (Si^{4+}) por um átomo de alumínio (Al^{3+}) resulta numa carga residual negativa na rede cristalina. Esta carga é neutralizada pelos chamados contra-íons, que podem ser protons, cations de metais alcalinos e complexos catiónicos cujos volumes sejam compatíveis com as cavidades da estrutura zeolítica.

A elevada capacidade de troca iônica, uma grande área superficial distribuída através de poros com diâmetros variáveis, a elevada estabilidade térmica e a elevada acidez fazem dos zeólitos materiais de extremo potencial para inúmeras aplicações, tendo mostrado destaque como adsorventes na purificação de gases, como trocadores iônicos em detergentes, na catálise na refinação do petróleo, na petroquímica e em aplicações biotecnológicas.

3.6 Produção e aplicação de cerâmicas geopoliméricas e o estado da técnica

Recentemente, a indústria de manufatura tem encontrado um grave problema devido à geração de subprodutos advindos do processo produtivo e que são descartados no meio ambiente.

Existe uma demanda política e social crescente na busca de tecnologias que permitam o reuso de substancial quantidade de subprodutos. Esses produtos devem também exigir pouca energia de fabricação e fácil reciclagem, além de apresentarem propriedades análogas ou mesmo melhoradas em relação a aquelas exibidas pelos materiais existentes.

De uma forma geral, devido à flexibilidade da composição e das técnicas de processamento, é possível direcionar o desenvolvimento deste novo tipo de material em duas grandes linhas de aplicação: materiais de baixo custo para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção, e materiais de elevado desempenho, tais como os setores metalúrgico e petroquímico. Em ambos os casos, a razão Si/Al dos materiais precursores é o fator determinante da nova estrutura e, conseqüentemente, das propriedades e aplicação do produto final.

No Brasil, com o recente desenvolvimento das atividades do setor de petróleo e gás, tem-se promovido a busca de materiais mais adequados para cimentação de poços de petróleo. No país, a integridade da bainha cimentante tende a ser prejudicado durante a injeção de vapor, procedimento necessário para aumentar a recuperação do petróleo em reservatórios com óleo de alta viscosidade. A cerâmica geopolímera é tida como um material do estado da técnica que pode ser utilizado como cimento alternativo, uma vez que vem sendo também empregado na produção de componentes resistentes ao fogo, na construção de estruturas, e para o controle de resíduos tóxicos ou radioativos.

3.7 Elaboração da Massa Geocerâmica.

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma massa cerâmica a partir de resíduos cerâmicos, sinterizados, hidróxido de sódio como solvente/ligante e gesso como redutor.

Essa composição visa oferecer soluções para aproveitamento de resíduos cerâmicos (gesso) e de rejeitos provenientes da indústria de cerâmica branca com defeitos estéticos e/ou estruturais.

Trabalhos semelhantes a esse utilizando cerâmica vermelha (citados abaixo) têm mostrado resultados significativos, o que encoraja a pesquisa de novas soluções para a questão: reduzir resíduos e rejeitos e reutilizar materiais.

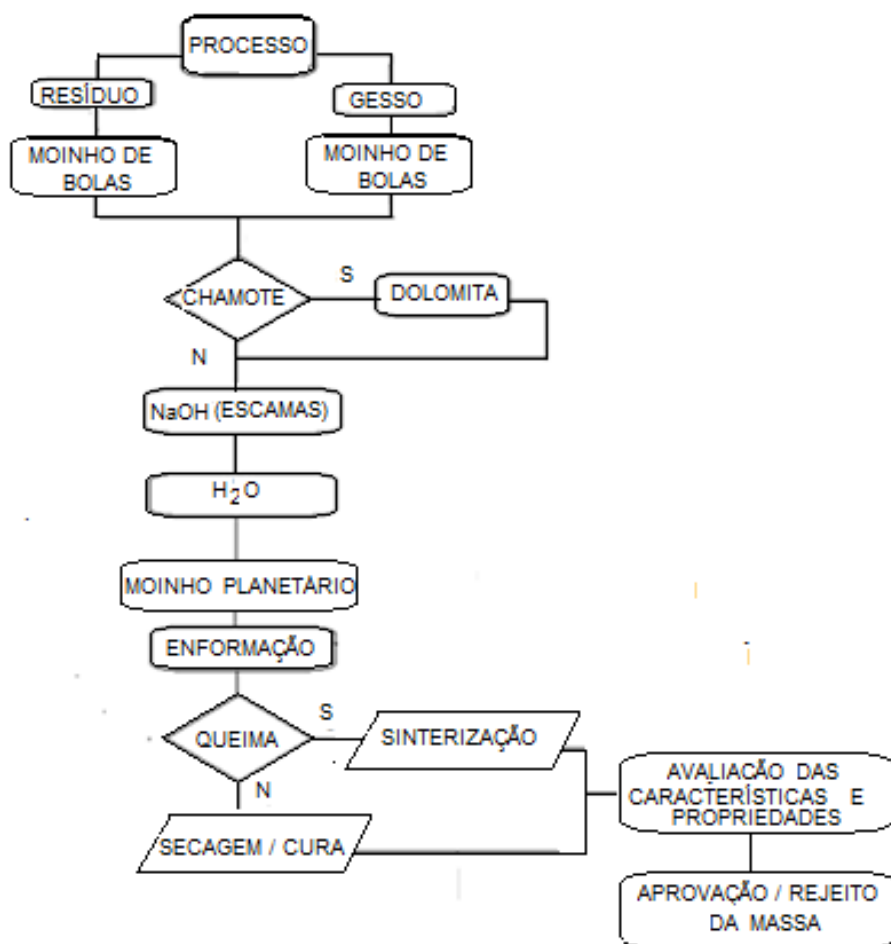
Davidovits vem estudando os geopolímeros desde 1982 e considera que as cerâmicas geopoliméricas pouco tem desenvolvido em relação a outros materiais, mas, a Universidade Politécnica de Valência (UPV) e a Universidade Jaime I de Castellón, na Espanha, em colaboração com o Imperial College de Londres e a Universidade Estadual Paulista (UNESP), desenvolveram em conjunto uma massa cerâmica semelhante a aqui estudada, a partir da cerâmica vermelha e o hidróxido de sódio para produção de tijolos (FAPESP, 2014).

Vários estudos estão sendo feitos para obter uma utilização dos resíduos e rejeitos citados nesse trabalho, demonstrando assim que a substituição de matérias-primas por agregados residuais têm se tornado realidade. A contribuição dessas pesquisas vai desde a sinalização de resultados que permitam a redução dos impactos ambientais, como a divulgação de dados importantes que irão permitir avanço tecnológico.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 9 apresenta um fluxograma do processo de obtenção de corpos cerâmicos, a partir dos resíduos de porcelana, gesso e minério de dolomita. Esta sequência foi otimizada após estudos exploratórios de avaliação dos percentuais em massa das matérias-primas (resíduos de porcelanas e gesso) e aditivos (escória de minério dolomítico, hidróxido de sódio e água) empregados na formulação dessas massas cerâmicas. Definiu-se uma matriz experimental buscando avaliar as propriedades mecânicas e térmicas com os parâmetros de processamento das cerâmicas.

Figura 9- Fluxograma experimental do processamento.



Fonte: a autora

Apesar dos resultados preliminares dos processamentos para corpos cerâmicos sinterizados apresentarem propriedades mecânicas satisfatórias, optou-se por não produzir amostras queimadas neste trabalho.

Etapas do estudo:

1. Estudo piloto de otimização das misturas de matérias-primas e parâmetros de processamento.
2. Levantamento das características físico-químicas e mineralógicas, juntamente com a classificação dos resíduos industriais (porcelana, gesso e dolomita), verificando a viabilidade da sua utilização como matéria-prima na confecção de peças cerâmicas para alvenaria (resíduos/hidróxido/água) sem o uso de cimento, bem como na produção de artesanato.
3. Produção e caracterização físico-química de massas cerâmicas com 4 diferentes composições, objetivando alcançar se possível resistência mecânica a compressão da ordem de 20 MPa, e posterior, levantamento das propriedades térmicas das peças.

4.1 Materiais

Para realização deste trabalho foram utilizadas amostras dos resíduos de porcelana fornecidos pela empresa DECA em Jundiaí/SP, bem como resíduos de gesso do processamento cerâmico por colagem e, dolomita da barragem de rejeito estéreis da mina de Capão Xavier da empresa Vale, no município de Congonhas/MG. Foi estudado o uso destes resíduos na produção de corpos cerâmicos para eventual utilização como blocos de alvenaria ou peças decorativas.

A Tabela 2 mostra dados experimentais das formulações utilizadas no processamento onde se buscou investigar as características físico-químicas com as propriedades mecânicas e térmicas das cerâmicas obtidas, com proporcionalidade semelhante às da porcelana chinesa.

Tabela 2 - Formulação das quatro massas cerâmicas geopoliméricas investigada nesse trabalho.

%massa ¹	M1	M3	M2	M4
Matéria prima				
Resíduo cerâmico (RC)	70	60	60	50
Gesso hemi-hidratado	10	10	10	10
NaOH	10	10	20	20
Dolomita	00	10	00	10
Água de Amassamento	8 a 10	8 a 10	8 a 10	8 a 10

Fonte: a autora

Assim foram definidas as nomenclaturas utilizadas para as identificações das composições das peças cerâmicas produzidas da seguinte forma:

- a) M1- massa a 10% de NaOH;
- b) M2- massa a 10% de NaOH e 10% de dolomita;
- c) M3- massa a 20% de NaOH;
- d) M4- massa a 20% de NaOH e 10% de dolomita.

Duas das formulações acima têm por base o resíduo de porcelana e gesso, sendo nestas adicionados 10 ou 20% de hidróxido de sódio. Já nas outras duas composições foram também acrescentados de 10 de rejeito dolomítico oriundos de barragens de mineração. Em todas foram mantidas a mesma massa básica, com o percentual de balanço de massa fechando com a água de amassamento.

Para estas quatro formulações pré-selecionadas o percentual de porcelana proveniente de rejeitos de uma indústria de louças sanitárias variou de 50 a 70%. Este resíduo industrial atualmente apresenta um elevado impacto ambiental para os pólos ceramistas no mundo inteiro. Estas porcelanas são sinterizadas em torno de 1.270°C, sendo processadas a partir de caulim, feldspato potássico, quartzo e argila.

O meio líquido utilizado no processamento das massas cerâmicas foi constituído apenas de água comercial (COPASA – BH/MG), sendo

¹Em ordem de grandeza do balanço de massa úmida, em função da água de amassamento.

aproximadamente o mesmo percentual para todas as formulações, com ligeiro acréscimo da proporção de água para formulação de peso ponderado maior de gesso.

O hidróxido de sódio (NaOH), da marca Dow Chemical, envasado na forma de escamas e pureza P.A. foi o único produto comercial utilizado no processamento como ligante ou agente aglomerante.

4.2 Métodos

Foram processadas as moagens (moinho de bola) e as misturas das matérias-primas (moinho planetário) e, em seguida, a cura dos corpos de prova (CPs) em moldes. Estes CPs foram utilizados para os ensaios físico-químicos, mecânicos e térmicos.

4.2.1 - Preparo das matérias-primas, aditivo e massas cerâmicas

A seguir são descritos os procedimentos de processamentos para a obtenção dos CPs.

4.2.1.1 - Preparo do resíduo cerâmico (RC)

O resíduo recebido da indústria cerâmica era proveniente de descarte de peças defeituosas na produção de louças sanitárias, britado em moinho de martelo, apresentando granulometria entre malhas de 250 μm a 5mm. Em seguida, esta fração do material, foi novamente cominuída em moinho de bolas cerâmica, até obter o máximo de pó com distribuição de tamanhos de partículas abaixo de 37 μm . As garrafas do moinho de bolas utilizadas têm capacidade de 5L. Foram preenchidos $\frac{1}{3}$ de seu volume com amassa em estudo e $\frac{1}{3}$ pelas bolas de porcelana, mantendo a rotação do moinho em 1.800 rpm por aproximadamente 4 horas. O processo de comuição foi otimizado para obter-se um material particulado passante na peneira 400 mesh (ou 37 μm).

4.2.1.2 Preparo do resíduo de gesso (RG)

O gesso oriundo de moldes cerâmicos, descartados após serem utilizados no processamento por colagem, foi quebrado manualmente e moído até obter uma massa fina e homogênea (da ordem de 20 μm), sendo em seguida adicionado ao RC. Um lote experimental de massa foi produzido com trituração simultânea dos dois resíduos. Em ambas as situações o procedimento posterior foi o mesmo: houve a adição do NaOH, dolomita (quando necessário) e água de amassamento, nessa ordem.

Como anteriormente feito para o RC, todo material foi levado ao moinho de bolas durante 1 h e após peneiramento utilizou-se o pó passante 400 mesh (ou 37 μm). As garrafas do moinho de bolas foram preenchidas seguindo o mesmo processo do RC.

4.2.1.3 Preparo do resíduo dolomítico (RD)

O rejeito de minério dolomítico da mina de Capão Xavier foi britada em moinho de martelo (na empresa Vale), apresentando granulometria entre malhas de 250 a 5mícrons. A dolomita (chamote) foi beneficiada com a moagem em moinho de bola a 1800 RPM, até obter também uma massa fina e homogênea (<400mesh, ou seja, abaixo de 37 μm) para em seguida ser adicionado às matérias-primas.

Como anteriormente feito para duas outras matérias-primas, o RD foi levado ao moinho de bolas durante 4h e após peneiramento, utilizou-se o pó passante na peneira de 400 mesh.

4.2.1.4 Preparo das massas Cerâmicas Geopoliméricas

Os resíduos RC e RG foram misturados com um total de 848g por lote, esse era composto em 90% de RC e 10% RG. Em seguida esse pó foi dividido em quatro (4) porções (precisão de 0,01) e cada parte foi colocado em uma das

cubas do moinho planetário Fritsch, como apresentado na figura 10. Nas pesagens utilizou-se uma balança de precisão com duas casas decimais da marca AAKER, modelo M4112.

A moagem final com a mistura das matérias-primas foi realizada no moinho planetário com 4 (quatro) cubas de zircônia e 20 esferas (também de zircônia) com 20 mm de diâmetro cada uma, vistas na figura 10.

Na cuba1 (M1) foi acrescentado 10% em massa de hidróxido de sódio (NaOH), obtendo assim a massa M1 e na cuba2 (M3) além do NaOH mais 10% de dolomita, esta foi identificada como massa M3.

Já nas cubas 3 (M2) e 4 (M4), com 20% de NaOH, acrescentou-se RD - 10% em massa - apenas na cuba 4 e assim foram denominadas massas M2 e M4, respectivamente.

Figura 10 - Preparo das massas cerâmicas



Fonte: a autora

Para finalizar, após acrescentar-se água em todas as cubas, esse material foi levado ao moinho planetário (de alta energia) por 3 minutos, obtendo assim uma massa homogênea.

Experimentalmente utilizou-se entre 8 e 10% de água de amassamento em repetidas formulações para chegar a um percentual em massa ideal, que atendesse ao processamento cerâmico esperado com mínimo de água.

4.2.2 Corpos de Prova

Inicialmente foram produzidos 16 corpos de prova (CP) cilíndricos com 26 mm de diâmetro e 52 mm de altura, sendo quatro CPs de cada massa (M1, M2, M3 e M4) e conformação mecânica realizada através de prensagem uniaxial de 1MPa. Os corpos foram submetidos à pré-secagem em estufa por 30 minutos, a uma temperatura de 50°C e em seguida submetidos à cura por 7 dias, na temperatura ambiente (sobre a banca do laboratório). Tempo esse necessário para realização dos primeiros ensaios físico-químicos, do ensaio de mecânicos de compressão e dos ensaios térmicos.

Em uma segunda etapa foram também produzidos 24 CPs com massa a 10% de água e mesma forma, mas com dimensões diferentes: $(52 \pm 0,2)$ mm de diâmetro por $(110 \pm 0,3)$ mm de altura para ensaios de condução térmica.

4.2.2.1 Determinação da resistência à compressão

Após esse período de 7 até 70 dias, na máquina de ensaio universal (EMIC), foram realizados ensaios de compressão, através da aplicação de tensão axial em amostras preparadas segundo protocolo do laboratório.

A resistência à compressão simples foi determinada individualmente para cada corpo-de-prova e expressa pela média de suas repetições. Sua determinação foi especificada pela NBR 9780 (ABNT, 1987), que descreve o procedimento de ensaio de: determinação da resistência à compressão de elementos pré-moldados de concreto ou similares. O carregamento foi conduzido continuamente, com velocidade de aplicação entre 300 kPa/s e 800 kPa/s. Nenhum ajustamento foi feito nos controles da máquina de ensaio quando a peça se aproximou da ruptura e o carregamento prosseguiu até a ruptura completa da peça. A resistência à compressão (em MPa) da peça foi obtida

dividindo-se a carga máxima de ruptura (em N) pela área de carregamento (em mm²).

4.2.3 - Caracterização físico-química das matérias-primas, dos aditivos e corpos de provas de massas cerâmicas produzidas com os resíduos

Buscando determinar algumas propriedades físico-químicas das matérias-primas (MP) e das peças cerâmicas (PC) produzidas foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), e análise química, distribuição de tamanhos por difração a laser (MP) e picnometria (PIC).

Para isto, foram utilizados traços que apresentem os melhores custos/benefícios com resistência mecânica inicial da ordem de 10 MPa. Preliminarmente uma classificação (ou análise) granulométrica dos resíduos foi conduzida por peneiras. A faixa de tamanho foi determinada através de três amostras de 0,5 kg realizada no laboratório de Materiais Cerâmicos do CEFET MG, utilizando-se peneiras da série Tyler com a maior abertura igual a 20mesh (0,810 mm) e a menor abertura igual a 400mesh (0,037 mm). Para verificar a eficiência do peneiramento foi realizado o cálculo da massa máxima retida em cada peneira, utilizando a fórmula de Gaudin (1):

$$M_{\max} = \left(\frac{d_i + d_s}{2} \right) \cdot \rho \cdot A \cdot n \quad (1)$$

Onde:

n = número de camadas de partícula variando de 1 a 3;

d_i = abertura da peneira em análise (cm);

d_s = abertura da peneira imediatamente superior em análise (cm);

ρ = densidade do minério;

A = área da peneira.

4.2.3.1 Determinação do teor de óxidos e fases cristalinas

Foram realizadas amostragens para caracterização físico-química dos materiais, permitindo a determinação dos elementos individuais presentes nas amostras pela análise dos raios-X característicos. Esses, emitidos após excitação das amostras (FRX) permitiram serem identificados e analisados quantitativamente os elementos presentes no material.

4.2.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As amostras de resíduo cerâmicas e gesseiras foram identificadas e analisadas por DRX e também os argilo-minerais que compõem esses materiais (matérias primas utilizadas como referências). Para confirmação da composição das fases dos resíduos foram esses analisados por DRX, pelo método do pó, utilizando difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 7000 do Laboratório de Caracterização do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

O difratômetro foi operado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30kV e corrente de 30mA. As amostras foram preparadas previamente por secagem e moagem das amostras em gral de ágata. Estas foram apenas ligeiramente pressionadas em uma bandeja de amostra de alumínio, utilizando uma lâmina de vidro (75 x 25 mm) para gerar uma heterogeneidade na orientação cristalográfica.

Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos de varredura de 4 a 85° com passo de 0,02 e uma velocidade de 2° por minuto. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente e as difrações obtidas foram comparadas com a base de dados ICDD (International Center for Diffraction Data) para identificação das fases.

4.2.3.3 Microscopias ótica, eletrônica de varredura (com EDS) e lupa estereoscópica

Foram realizadas análises morfológicas dos constituintes (macro, meso e micro estruturais) através de observações em lupa estereoscópica (WildLeitz, modelo M5A), microscopia ótica com sistema de aquisição de imagem (MO) e microscopia eletrônica de varredura, acoplada com espectroscopia de energia dispersa de raio-X (MEV/EDS) obtidas tanto dos resíduos (matéria-prima) quanto das massas (M1, M2, M3 e M4).

A análise morfológica (forma e tamanho) dos materiais particulados (resíduos) e dos micro constituintes foi realizada através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Hitachi, modelo TM3000, conforme visto na Figura 11.

Figura 11 - MEV Hitachi utilizado nas análises morfológicas e topográficas de materiais.



Fonte: autora.

As amostras dos CPs foram obtidas por frações macro, obtidas pela quebra dos mesmos e pós após trituração, sendo o MEV operado com tensão de aceleração dos elétrons de 5 a 30 KV.

4.2.4 Determinação da Densidade por Picnometria

Utilizando o princípio de Arquimedes mediu-se a densidade das massas M1, M2, M3 e M4; os corpos foram mergulhados em água, à temperatura ambiente, de modo a ficarem totalmente cobertos por 24 horas. As massas foram

medidas no estado seco e saturado; o volume do líquido foi medido antes e depois da imersão de cada massa, permitindo assim obter o volume de cada uma das mesmas. De posse destes dados foi possível calcular a densidade do material.

Os materiais utilizados foram proveta, balança semi-analítica, picnômetro (Figura 12), água destilada e o termômetro.

Figura 12- Picnômetro e ilustração da técnica utilizada na determinação da densidade relativa das massas cerâmicas.



Fonte: figura cedida pela professora Denise Camarano (CDTN / UFMG).

Em uma balança semi-analítica, determinou-se a massa dos CPs e em seguida dos CPs com o picnômetro, conjuntamente. A partir deste ponto mediu-se a massa e volume do picnômetro cheio de água com uma balança semi-analítica e proveta, com o passo-a- passo a seguir:

1. Foi medida a temperatura da água destilada;
2. Retirou-se o “funil” do picnômetro e encha-o com água destilada. Colocando novamente o “funil”. Verificou-se se a água sobe no “funil”;
3. Foi ajustado com ajuda de papel absorvente e/ou pipeta de Pasteur (caso necessário) o nível da água no interior do picnômetro até atinja o traço de referência;
4. Foi cuidadosamente feita a secagem do exterior do picnômetro com papel absorvente;
5. Em seguida, foi medida a massa do sólido a analisar, m ;

6. Sem retirar a amostra sólida do prato da balança, colocou-se sobre o mesmo o picnômetro que preparou e registrou o valor da massa lida, M ;
7. Retirou-se do prato da balança o picnômetro e a amostra sólida, logo em seguida retirou-se o funil do mesmo e neste, introduziu-se cuidadosamente, a amostra;
8. Voltou-se novamente a colocar o funil no picnômetro, procedendo-se em seguida, como se descrito no ponto 3;
9. Colocou-se sobre o prato da balança o picnômetro com a amostra sólida. Registrou-se a massa do conjunto M' , calculando-se finalmente a densidade relativa das massas cerâmicas.

4.2.5 Determinação da Difusividade Térmica pelo Método Quadrupólo

Foi utilizado o difusímetro da marca Protolab modelo QuadruFlash 1200 (Figura 13) do Laboratório de Propriedades Termofísicas (LMPT) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Este difusímetro é constituído por uma lâmpada de xenônio (1200 J) responsável pelo pulso de energia, três termopares tipo K de classe especial, um detector infravermelho de InSb, um forno para aquecimento da amostra e uma unidade de tratamento de sinal.

Figura 13- Difusímetro QuadruFlash 1200



Fonte: Aparelho utilizado nos experimentos realizados no CDTN em colaboração com a Prof.^a Dra. Denise Camarano.


A medição da difusividade térmica foi realizada por meio do programa computacional, específico do equipamento (difusímetro) mostrado na figura 18 e para o processamento do sinal utilizou-se o programa computacional Matlab (v.6.0.0.88). Foi realizada uma série de medições com 4 amostras (M1, M2, M3 e M4), sendo a amostra M1 a de referência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento das massas cerâmicas e ensaios mecânicos exploratórios.

Os resultados dos ensaios mecânicos nos corpos de prova - CPs (26 x 52 mm) para os vários traços das cerâmicas geopoliméricas foram utilizados como ponto de partida nas avaliações dos percentuais ótimos de massa seca, NaOH e na definição do chamote (dolomita e/ou alumínio). Os valores medidos de resistência a compressão, característica para cada tipo de amostra (M1, M2, M3 e M4) para 7 dias de cura ambiental, foram tabeladas conforme registrado na Tabela 3 e apresentada na sequência de sua preparação.

Tabela 3- Resultados dos ensaios de compressão (7 dias de cura)

Material			Tensão (MPa)	X ± σ Média e desvio padrão	Observação	Amostra
	Φ=26 mm	h=52 mm		Tensão (MPa)		
CP1	25,0	53,0	4,72	4,85±0,16	Massa seca 10%	M1
CP2	26,3	51,6	5,03		Massa seca 10%	
CP3	26,0	51,8	4,80		Massa seca 10%	
CP4	25,2	51,6	6,71	6,71±0,02	Massa seca 20%	M2
CP5	25,8	51,6	6,70		Massa seca 20%	
CP6	25,4	51,8	6,73		Massa seca 20%	
CP7	25,6	51,8	7,12	7,11±0,01	Massa seca 10% + dolomita	M3
CP8	25,6	52,1	7,10		Massa seca 10% + dolomita	
CP9	25,6	52,0	7,12		Massa seca 10% + dolomita	
CP10	24,8	52,2	7,80	7,78±0,05	Massa seca a 20% + dolomita	M4
CP11	25,6	52,1	7,72		Massa seca a 20% + dolomita	
CP12	25,8	51,8	7,81		Massa seca a 20% + dolomita	

Fonte: a autora

Os valores das resistências às tensões compressivas uniaxial foram $>4,7$ MPa após cura de 7 dias. De acordo com a Tabela 2, pode-se afirmar que os CPs atenderam à norma para blocos estruturais conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 15270-2:2005, quando a massa utilizada era de formulação básica: RC + RG + NaOH (10% / 20%) e que a dolomita poderia ser utilizada como chamote, pois, trouxe ganho à composição, ou seja, aumentou a resistência mecânica. Foi possível verificar também que o aumento do NaOH favorecia a resistência à compressão e que o uso do mesmo como floculante (agente aglutinante), estava adequado. O tipo dos componentes está diretamente ligado à resistência do material, o que se pode verificar pela tabela 2. Considerando os CPs (1 a 12) é possível verificar que os mesmos apresentaram resistência mecânica inicial equivalente as de blocos estruturais (4,5MPa até 16MPa) com tempo de cura inferior ao exigido (28 dias) pela norma NBR 6136.

A massa, com que foram produzidos os CPs, possui em sua composição um percentual significativo de compostos cerâmicos e os corpos de prova, com ela produzidos, apresentaram resistência à compressão maior que as cerâmicas tradicionais.

Vale salientar que enquanto as cerâmicas tradicionais (não cimentícias) adquirem resistência quando submetidas à ação do calor (700° a 1000°C), a massa em estudo não foi submetida a nenhuma queima. O único calor envolvido foi o das reações químicas presentes na formação de fases do material, num pH bastante elevado (alcalino).

Após o ensaio de compressão as regiões da fratura dos corpos de prova foram avaliadas e apresentadas na figura 14, todos os CPs foram processados com cerca de 8% de água e secagem em temperatura ambiente. Verificou-se que , quando a granulometria da dolomita era de 3,7mm a 4,8mm, não havia mudança na coloração da massa e os CPs eram aparentemente menos resistentes.

Todas as massas com a presença de dolomita apresentaram coloração vermelha (granulometria 400mesh) enquanto úmidas, com tendência a ficar rosadas durante o processo de secagem e tempo de pega mais rápido.

Figura 14- Corpos de prova



Fonte: a autora (laboratório de cerâmica, CEFET MG).

Quando a massa não sofreu acréscimo da dolomita, manteve uma cor acinzentada e enquanto úmida com tendência á esfarelar, isto baixa plasticidade. Fato esse contrário a aquela com adição de chamote dolomítico. Na figura 15 é possível observar as diferenças relatadas, tanto quanto à cor quanto ao aspecto da massa.

Figura 15 - Massas cerâmicas



Fonte: a autora (laboratório de cerâmica, CEFET MG).

Observando a figura acima, pode-se perceber as mudanças na consistência e aspecto físico das massas, indicando os possíveis benefícios da utilização do chamote. Destaca-se ainda, que essas massas cerâmicas ficam mais plásticas


e mais homogêneas durante o processamento, com provável redução de porosidade.

A adição de chamote, além da resistência a verde, viabiliza também tonalidades variadas, de acordo com as relações composicionais, indo do cinza claro (sem chamote) ao rosado ou bege. A superfície pode ser alisada e em alguns casos, quando se usam moldes de plástico ou de fibra de vidro, tornam-se parcialmente reflexiva, possivelmente por causa da película de silicato gerada na superfície dessas amostras.

5.1.1 Ensaio de compressão com as massas cerâmicas em estudo

Após um período de cura variando de 7, 28, 45 e 70 dias, os corpos de prova foram ensaiados compressivamente. A Tabela 4 apresenta resultados com 45 dias de cura, com processo de secagem natural para as massas M3 e M4 (com 10% de dolomita). Este resultado representa a média para 3 peças ensaiadas para cada tipo de CP.

Tabela 4 - Ensaio compressão de CP com dolomita (CPD), 45 dias de cura.

Material			Tensão (MPa)	X ± σ Média e desvio padrão	Observação (todos CPs a 10% de dolomita, tempo de cura 45 dias)	Amostra
	Φ=52mm	h=110mm		Tensão (MPa)		
CPD1	51,92	118,6	16,16	16,02±0,15	Material com 10% NaOH	M3
CPD2	51,09	119,1	16,03		Material com 10% NaOH	
CPD3	51,82	119,2	15,87		Material com 10% NaOH	
CPD4	52,01	105,4	26,89	21,2±5,0	Material com 20% NaOH	M4
CPD5	52,03	108,6	18,74		Material com 20% NaOH	
CPD6	51,96	109,1	17,84		Material com 20% NaOH	

*Foram realizados 3 ensaios por grupos de amostras para cada tempo.

Pela tabela acima é possível verificar o aumento da resistência de compressão de acordo com um maior tempo de cura das massas.

O gesso parece controlar a temperatura e o tempo de pega deixando ainda um aspecto de precipitação de prováveis carbonatos na superfície das amostras, após 12 horas da sua aplicação. O calor da reação acelera a pega e o endurecimento chegando à superfície a 55°C após 1', com pH da ordem 12.

O aumento da resistência com o tempo, temperatura ou composição é característico dos materiais cimentícios (cimento Portland) e dos demais materiais cerâmicos de cura na temperatura ambiente, que possuem outros aglomerantes hidráulicos ou aéreos. No entanto, nos materiais cerâmicos tradicionais, geralmente este aumento da resistência ocorre quando as mesmas são submetidas à ação do calor, seja na mono queima (<1000° C) ou na sinterização (com temperatura da ordem 70% do ponto de fusão dos constituintes principais da mistura) (RIBEIRO, 2011).

A ativação alcalina de aglomerantes hidráulicos à base de cimento Portland e escórias de alto-forno vêm sendo realizada com sucesso desde a década de 40 em vários países do mundo. O ganho de resistência na temperatura ambiente é uma propriedade desses materiais cerâmicos devido à reação pozolâmica, isto é: o tempo de cura eleva a resistência da massa cimentícia e isso não ocorre com as demais cerâmicas.

Por volta da década de 1980, foram descritos pela primeira vez as patentes dos materiais geopolímeros ou poli-silico-aluminatos, onde são apresentados vários exemplos de mistura de reagentes e processos de obtenção desses materiais cerâmicos. Os polissialatos (abreviatura de poli-silico-aluminatos) apresentam características particulares que revelam o seu grande potencial de aplicação como aglomerante, em substituição ao cimento Portland (DAVIDOVITS, 1988).

O material processado neste trabalho tem uma similaridade com cimentos poliméricos inorgânicos à base de resíduos industriais e naturais, apresentando razoável resistência inicial e curável à temperatura ambiente. O aprimoramento

das características físico-químicas destes materiais aqui estudados poderá talvez, garantir propriedades importantes como: pega rápida, boa trabalhabilidade, coesão e acabamento superficial - propriedades estas que são observadas no estado fresco, associadas ao rápido desenvolvimento de resistência mecânica e dureza superficial. Outras propriedades de destaque ainda já observadas foram: resistência ao ataque químico, ao calor, à chama e a melhor tenacidade à fratura quando reforçado por fibras naturais (DAVIDOVITS, 1999). Assim, a variação das razões em massa dos resíduos e do aditivo, traduzirá em vantagens comparativas deste material, contribuindo para o desenvolvimento do processo de reciclagem, por ser um material de baixo impacto ambiental. Apesar dos moldes utilizados serem (50x110) mm, os CPs tinham, ao final do processamento, uma dimensão da ordem de (52X110)mm devido à expansão da massa. A Figura16 mostra aspecto visual dos CPs e do molde utilizado (localizado à esquerda na figura).

Figura 16 - Corpos de prova (52 x 110) mm com alguns defeitos superficiais.



Fonte: a autora (laboratório de solos CEFET MG)

Observando a superfície de alguns corpos, foi levantada a possibilidade da conformação ocorrer sob pressão, isso permitiria melhor empacotamento da massa. Outro fato observado foi a reação entre as superfícies do Cp e do molde, este fato alterou em até 2 dias de atraso, a extração de alguns corpos. Com as devidas ressalvas, verificou-se ser possível obter uma massa com

características cerâmicas e cimentícias, processadas a partir de resíduos cerâmicos, resíduos de mineração (dolomita) e hidróxido de sódio (NaOH), sem o uso de cimento Portland, e curados na temperatura ambiente.

Os polímeros inorgânicos (geopolímeros) obtidos pela polimerização geoquímica de matérias primas industriais (resíduos) ou naturais (dolomita ou contendo alumino-silicatos) envolvem reações químicas sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica do tipo Si-O-Al-O, conforme apresentados na literatura (DAVIDOVITS, 1994).

No caso deste trabalho, o elemento alcalino desencadeante da reação foi o hidróxido de sódio que ativa e controla o grau de polimerização, as massas apresentaram pH alto ($11 < \text{pH} < 13$). Do ponto de vista geológico este material pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio. A composição química dos materiais do geopolímero tem similaridade com as zeólitas, mas, no entanto, apresentam uma estrutura predominantemente amorfa. O processo de polimerização pode ser assistido por aplicação de calor seguido de secagem. Observou-se que a reação química é rápida e a cura inicial requer um período de 30 minutos até 48 horas.

5.2 Caracterizações Físico-químicas

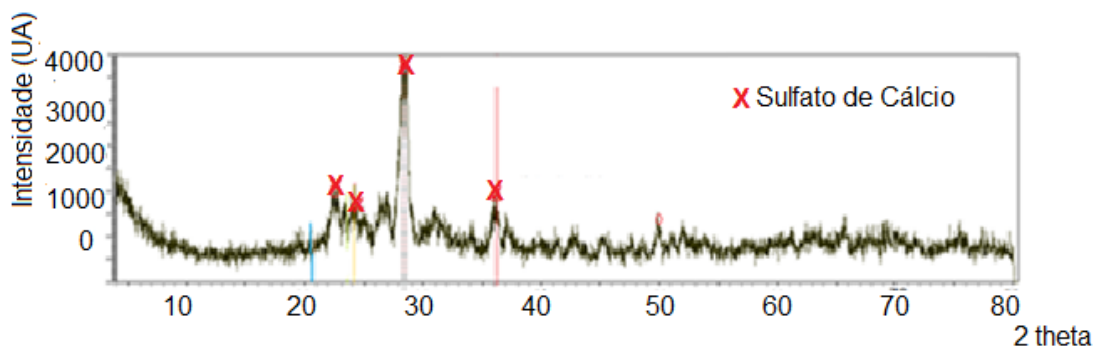
5.2.1 Resultado e análise da caracterização por DRX e FRX do RC e do RG

5.2.1.1 Análise da Difração de raios-X

As análises de fases foram feitas com bases nos dados de difração de raios-X (DRX) comparando estes picos com as fichas do Instituto de Cristalografia de Bari (ICCB- Itália), do Instituto de Cristalografia de Cambridge (ICDD- UK) e de alguns dados comparativos do Mercury (Cambridge- UK) e do Jav (programa auxiliar do Mercury). Nas duas principais matérias-primas utilizadas neste estudo: o gesso-hidratado ou RG ($\text{Ca.SO}_4.\text{H}_2\text{O}$) e o resíduo cerâmico sinterizado (RC), porcelana sinterizada a 1.270°C , foram feitas caracterizações físico-químicas buscando identificar as principais fases em cada um dos

resíduos que pudessem servir como comparativo na análise de resultados. Na figura 17 as fases do RG são identificadas e têm o pico máximo em 2θ igual a $26,382^\circ$, com grande presença de fase amorfa.

Figura 17- Análise de Difração do RG feita no difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 7000.

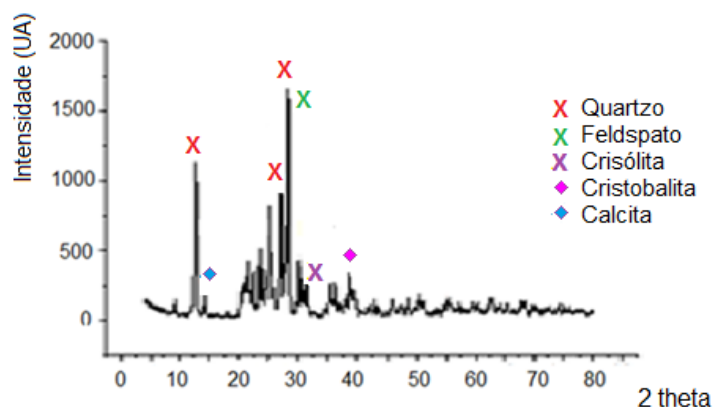


Fonte: laboratório CEFET/MG.

O resíduo cerâmico (porcelana sanitária) aqui utilizado era proveniente de um material já sinterizado a 1.270°C , partindo de uma temperatura inicial de 300°C . Isto significa que era um material com processo de secagem inicial (pré-queima).

A Figura 18 apresenta as fases principais identificadas, a partir das leituras e interpretação dos DRXs obtidas no difratômetro do laboratório de cerâmica, do CEFET MG. O ponto mais alto corresponde ao quartzo com ângulo de refração $26^\circ < 2\theta < 30^\circ$, próximo ao característico do (entre 26° e 28°).

Figura 18 - Fases do RC identificadas a partir da análise de DRX



Fonte: autora.

Nela é possível identificar os principais picos: quartzo, calcita, feldspato, crisólita e cristobalita, todos com alto teor de sílica em sua composição.

O RC analisado acima (via DRX) apresenta fase amorfa, característica desse material cerâmico sinterizado, oriundo do ciclo térmico da queima da porcelana. A composição elementar de fases é canônica para este tipo de massas ou resíduos aqui estudados (ver tabela 5).

5.2.1.2 Análise de fluorescência

Nos laboratórios do DEMAT – CEFET/MG foram analisadas as composições do RC e do RG por fluorescência de raios-X (FRX). Na tabela 5 são apresentados os resultados por FRX das matérias primas (RC e RG) para podermos avaliar as relações de massa dos seus elementos e as propriedades dos resíduos.

Tabela 5- Composição química dos resíduos e rejeitos utilizados na composição das massas em estudos.

Ca	98.811 %	(0.074) Quan-FP	CaKa	62.8183,
S	0.306 %	(0.008) Quan-FP	S Ka	0.1127,
Zr	0.259 %	(0.002) Quan-FP	ZrKa	8.1034,
Sr	0.220 %	(0.002) Quan-FP	SrKa	5.8931,
K	0.220 %	(0.009) Quan-FP	K Ka	0.1498,
Ti	0.108 %	(0.009) Quan-FP	TiKa	0.1217,
Dy	0.077 %	(0.006) Quan-FP	DyLa	0.1487,

Resíduo de Gesso

RG

Fe	74.169 %	FeKa	533.0542
Ca	20.402 %	CaKa	15.5391
Mn	3.269 %	MnKa	20.3982
Si	2.117 %	SiKa	0.0452
Sr	0.043 %	SrKa	0.5182

Rejeito de Dolomita

Si	35.914 %	(0.206) Quan-FP	SiKa	0.3236,
Ca	20.398 %	(0.038) Quan-FP	CaKa	2.9377 ,
Al	13.352 %	(0.387) Quan-FP	AlKa	0.0229,
S	9.633 %	(0.045) Quan-FP	S Ka	0.4973 ,
K	8.086 %	(0.030) Quan-FP	K Ka	0.8175,
Fe	7.596 %	(0.022) Quan-FP	FeKa	18.5770,
Zr	1.791 %	(0.005) Quan-FP	ZrKa	26.5995,
Ti	1.372 %	(0.023) Quan-FP	TiKa	0.9555,
Ba	0.724 %	(0.068) Quan-FP	BaLa	0.1693,
Zn	0.394 %	(0.004) Quan-FP	ZnKa	2.1267,
Sr	0.323 %	(0.003) Quan-FP	SrKa	4.1969,
Mn	0.176 %	(0.007) Quan-FP	MnKa	0.3178, .
Rb	0.144 %	(0.002) Quan-FP	RbKa	1.7486,,
Cu	0.063 %	(0.003) Quan-FP	CuKa	0.2858,
Y	0.034 %	(0.002) Quan-FP	Y Ka	0.4809,

Resíduo de massa cerâmica sinterizada a 1.270°C RC

Fonte: laboratório de cerâmica CEFET/MG.

Através dos dados acima, foi elaborada uma tabela com os principais elementos químicos (Si, Ca, K, Al, Ti, S, Fe e Mg) com o objetivo de avaliar algumas propriedades de forma mais direta. Esses resultados encontram-se

dispostos na Tabela 6 com os percentuais de massa dos elementos químicos que apresentaram maior percentual e/ou são significantes na avaliação de massa cerâmicas.

Tabela 6 - Percentual em massa dos principais elementos químicos presentes no RC e no RG, obtidos por FRX.

Elemento Composto	Si	Ca	K	Al	Ti	S	Fe	Mn
Gesso (RG)	-	98,811	0,220	-	0,108	0,306	-	-
Massa Cerâmica sinterizada 1.270°C	35,914	20,398	8,086	13,352	1,372	9,633	7,596	0,176
Dolomita	2,117	20,402	-	-	-	-	74,169	3,269

Fonte: laboratório de cerâmica do CEFET/MG.

Avaliando as relações entre seus compostos, apresentamos os resultados obtidos e comparados com os dados das massas em estudo na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados comparativos entre os principais percentuais em massa, dos elementos químicos encontrados no RC, RG e Dolomita (D) via FRX.

A/B	$\frac{Si}{Ca}$	$\frac{Si}{K}$	$\frac{Si}{Al}$	$\frac{Si}{Fe}$	$\frac{Ca}{K}$	$\frac{Ca}{Al}$	$\frac{K}{Al}$	$\frac{Fe}{Al}$	$\frac{Zn}{Mn}$
RG	-	-	-	-	449,141	-	-	-	
RC	1,761	4,441	2,690	4,728	2,523	1,528	0,606	0,590	2,239
D	0,104	-	-	0,029	-	-	-	-	-

Fonte: a autora

5.2.2 Resultados da caracterização por FRX e DRX das massas.

5.2.2.1 Da fluorescência das massas

As massas em estudo apresentaram a composição química, determinada por fluorescência de Raios-X (pastilha fundida, em aparelho espectrômetro Philips) e demonstrada na Tabela 8. De posse dessa composição foi feito um estudo

comparativo, das massas formuladas com as massas cerâmicas e avaliadas quanto à proporcionalidade de seus minerais.

Tabela 8- Composição química (em %) das massas estudadas nesse trabalho, segundo as formulações já estabelecidas.

Material	Cerâmica a 10% M1	Cerâmica a 10% + dolomita M2	Cerâmica a 20% M3	Cerâmica a 20% + dolomita M4
Si	27,8	16,9	35,9	25,1
Ca	24,5	7,5	21,8	10,2
Cl	16,2	-	-	-
Al	12,8	6,1	13,2	11,7
K	7,9	2,0	8,2	3,4
S	4,2	2,0	9,2	3,2
Fe	3,7	64,2	6,5	43,7
Ti	2,2	1,0	1,7	1,0
Zn	0,14	0,13	0,13	0,12
Mn	0,08	0,14	0,13	0,16

Fonte: autora.

O resultado obtido pela FRX mostrou que, as massas são basicamente compostas à base de silício, cálcio, alumínio, potássio, ferro e titânio, o que é também característica de cerâmicas (tradicionais e avançadas). Traços de Zn e Ba foram encontrados e segundo a literatura, algumas relações ou proporções entre esses componentes são importantes no estudo comparativo de materiais cerâmicos. A Tabela 9 apresenta os resultados das estequiometrias relativas para as 4 (quatro) massas estudadas.

Tabela 9- Resultados das taxas dos principais elementos químicos determinados nas massas em estudo.

A/B	$\frac{Si}{Ca}$	$\frac{Si}{K}$	$\frac{Si}{Al}$	$\frac{Si}{Fe}$	$\frac{Ca}{K}$	$\frac{Ca}{Al}$	$\frac{K}{Al}$	$\frac{Fe}{Al}$	$\frac{Zn}{Mn}$
M1	1,134	3,535	2,177	7,543	3,118	1,920	0,616	0,288	1,793
M2	2,253	8,450	2,771	0,263	3,75	1,230	0,328	10,525	0,093
M3	1,649	4,403	2,724	5,565	2,671	1,654	0,619	0,503	2,469
M4	2,462	7,367	2,143	0,575	2,992	0,871	0,290	3,728	1,976

Fonte: a autora

De acordo com os resultados anteriores algumas considerações são relevantes:

- a) As massas M1e M4 possuem taxa $\frac{Si}{Al}$ com valores muito próximos, mas todas as massas apresentam um valor próximo a 2, isto é $\frac{Si}{Al} > 2$ e esta é a taxa característica para as cadeias poli (siloxo) encontradas no geopolímeros (DAVIDOVITS, 1999).
- b) As massas M2 e M3 apresentam a taxa $\frac{Si}{Al}$ com valor mais próximo ao encontrado em grande número de massas cerâmicas (BARBIERI et . al., 1995).
- c) O óxido de cálcio estabiliza a interação sílica–sódio melhorando a resistência e diminuindo a gretagem, então M3 e M4 devem ter a menor taxa Si/Na, pois são mais resistentes (LIEBAU, 1985).
- d) O óxido de potássio age como fundente e a interação sílica-potássio nos permite avaliar a resistência à fratura. Quanto mais baixa for essa proporção, maior será a resistência à fraturas, pois, teremos uma formação de fases mais rápida e com maiores incongruências (KUNZE,1999). Esses defeitos reduzem a resistência às fraturas como observado em M1e M3
- e) a taxa $\frac{Fe}{Al}$ é um indicativo da influência dos óxidos de Al e Fe na microdureza da massa; quanto menor ela for, maior será a entrada do alumínio na composição do material e maior a resistência à deformação,

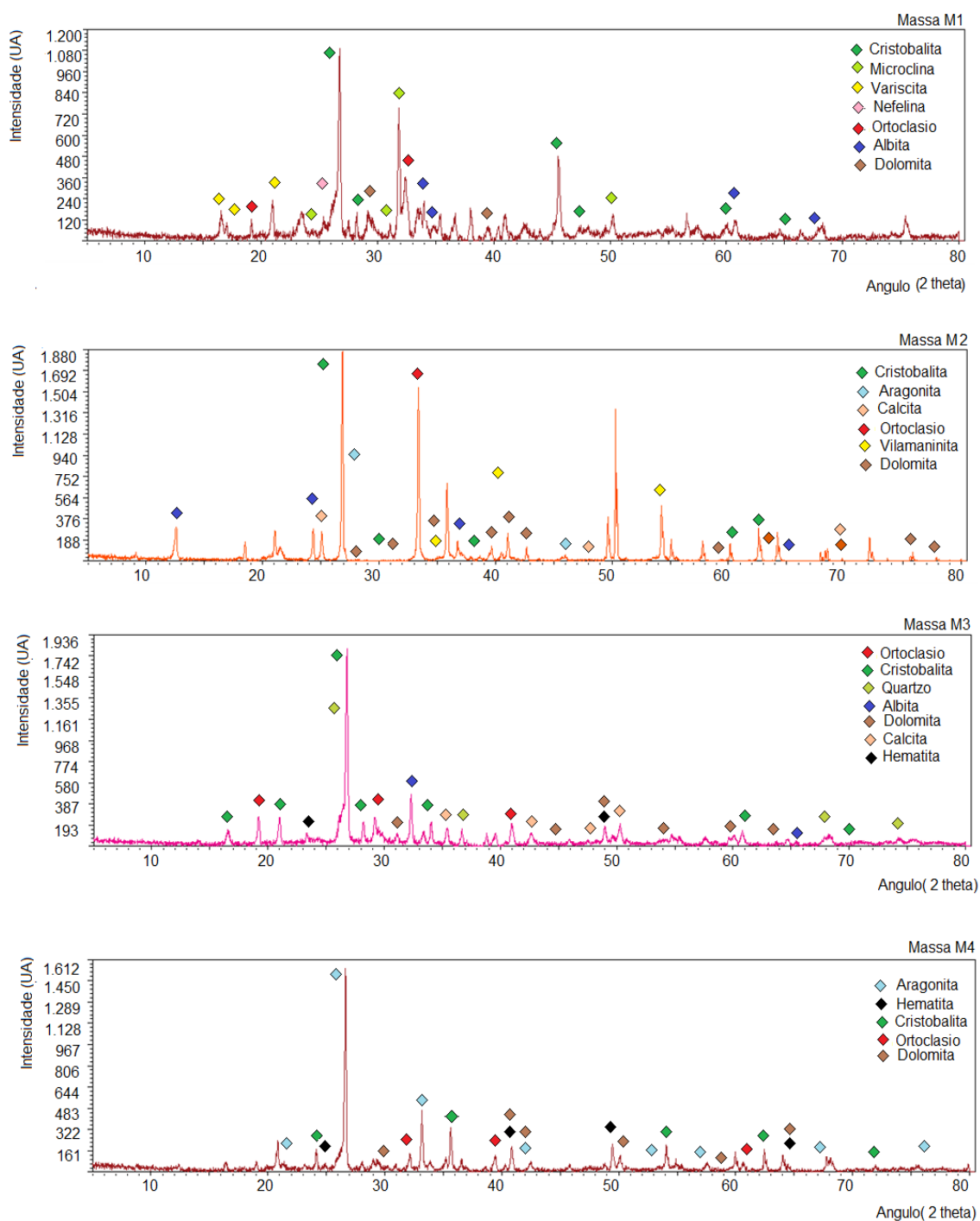
isto significa que M1 tem a menor tendência a deformação e M2 é a que possui maior tendência à deformação (PICCININI, 2013).

- f) A massa M1 apresentou menor taxa $\frac{Fe}{Al}$ tal que $M1 < M3 < M4$, M2, indicando que a redução do NaOH favorece à não deformação do material.
- g) Se $\frac{Fe}{Al} < 1$ o material não é sujeito a fraturas e tem boa cristalografia (ANTON & SUBHASH, 2000) assim, podemos afirmar que as massas M1 e M3 não são sujeitos à fratura e de cristalografia melhor que M2 e M4.
- h) Os materiais cerâmicos apresentam uma taxa $\frac{Zn}{Mn} > 2$ quando sinterizadas e essa relação manteve-se na massa M3. Isto indica que essa formulação conservou uma característica idêntica aos materiais cerâmicos mais duros, menos porosos e com baixíssimo nível de absorção de água.
- i) A massa M3 tem todas as taxas com valores equivalentes à massa cerâmica utilizada como matéria prima.
- j) A massa M2 apresentou um percentual de Fe muito mais elevado o que poderia induzir alterações nas propriedades mecânicas, mas isso não foi verificado no experimento. Avaliando a taxa $Si/Al > 1$ não é possível um alto grau de deformação na formulação M2, como observado experimentalmente, logo pressupõe-se erro nas leituras e análise dos resultados de EDX para os níveis de Fe dessa massa.

5.2.2.2 Da análise de difração de raio-X das massas

As massas compostas (**M1, M2, M3 e M4**) também foram caracterizadas por DRX para avaliação e identificação das fases presentes, cujos resultados são apresentados nos difratogramas a seguir. A figura 19 representa os difratogramas obtidos experimentalmente para as composições estudadas.

Figura 19 - Difratoograma das massas



Fonte: a autora

Analisando os difratogramas das massas é possível observar a existência de fases cristalinas ricas em sílica (SiO_2), potássio (K), cálcio (Ca) e a presença de fases ricas em ferro (Fe).

As leituras das massas M2 e M4 apresentaram um nível elevado de ferro (Fe) na fluorescência de raios-X (64,2%.M2 e 43,68% para M4), embora as massas tenham recebido adição de 10% de dolomita. Não se esperava uma diferença de tal magnitude, essa ocorrência pode ser devida a um erro na calibração do aparelho ou ainda à necessidade de outras técnicas de caracterização.

As massas analisadas apresentaram pH alto ($12 < \text{pH} < 14$) e uma taxa $\frac{Si}{Al} \geq 2$, o que permite caracteriza-las como polissialato-siloxo (Davidovits, 1999), porém, seria necessário compararmos as taxas $\frac{Si}{Al}$ e $\frac{Na}{Al}$ para justificarmos as diferenças em suas propriedades físicas e mecânicas (Davidovits, 1991 e Barbosa et al, 2000). Todavia é possível identificar a presença da sílica e alumina em todas as massas e assim satisfazer a todas as condições exigidas para classificar um material como geopolimérico, segundo a literatura e apresentado na tabela 10.

Comparando as massas com o RC é possível identificar elementos de quatro grupos comuns apresentados na tabela 10

Tabela 10 – Grupos minerais comuns às massas (M1, M2< M3 e M4) e o RC.

Grupos massa	Sílica	Feldspato	Carbonato
M1.M2, M3, M4 e RC	Quartzo Cristobalita	Albita Microclina Ortoclásio	Calcita Aragonita

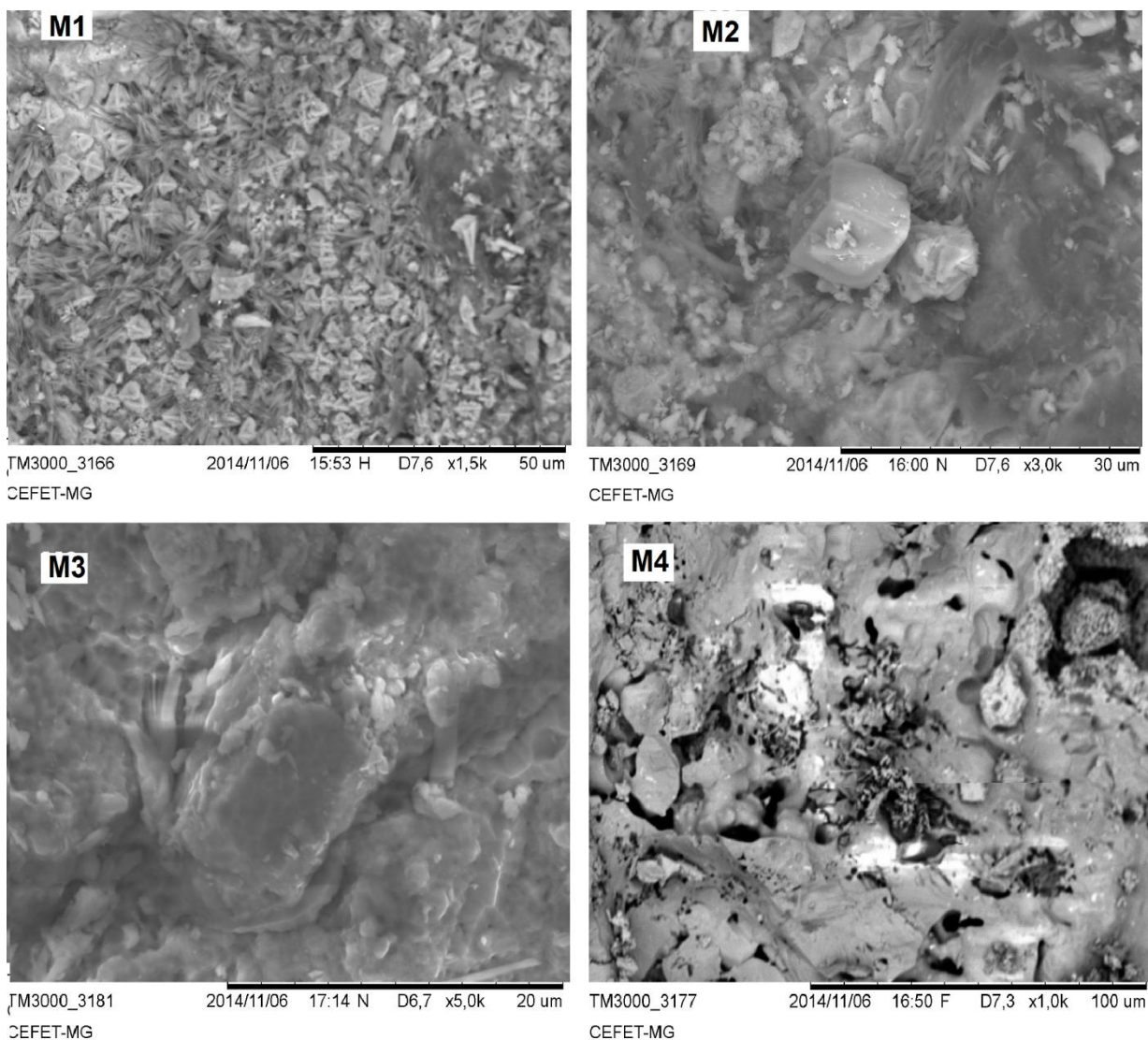
Fonte: a autora

Comparando os difratogramas é possível verificar que o aumento do NaOH não favoreceu a cristalinidade das massas indicando ser a redução do ativador um ponto a ser melhor estudado. O alto percentual de ferro dificultou a identificação das fases presentes no material, evidenciando a necessidade de outras técnicas de caracterização.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 20 representa a micrografia por MEV das massas com aditivos dolomíticos e variação no percentual de NaOH.

Figura 20 – MEV das massas



Fonte: a autora

Na figura 20 representa a imagem das superfícies de cada massa com formações semelhantes ao carbonato de cálcio (M1), à calcita (M2), calcita ou aragonita (M3) e a presença de poros (M4).

5.2.4 Densidade e Difusividade Térmica

As medições foram feitas com CPs em forma de discos com diâmetro de 8 mm (+/- 0,1) e espessura 2 mm (+/- 0,1), compostos em massa no estado verde e os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Medições das densidades (massas específicas) das composições.

Massa	Densidade (g/cm ³)	Obs.:
M1	2,01*	Tempo de cura 45 dias
M2	2,023*	Tempo de cura 45 dias
M3	2,0159	Tempo de cura 45 dias
M4	2,6900	Tempo de cura 45 dias

*pelo método descrito não foi possível obter a densidade da massa M1e M2. A densidade de M2 foi medida posteriormente utilizando o princípio de Arquimedes e obtido o valor igual a 2,023 g/cm³.

As massas M2 e M3 têm densidade igual ao do concreto (2,0 g/cm³) e a massa M4 tem uma densidade característica do Alumínio (2,6 g/cm³).

A massa específica das cerâmicas geopoliméricas (sem dolomita) é mais baixa que a do cimento Portland, ou seja, densidade de 2,55 kg/dm³ (dados de literatura), mas no caso da adição de dolomita esta diferença, torna-se pouco significativa.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 12, em seqüência, a difusividade é menor em M4. As massas M2 e M4 diferem quanto ao percentual de NaOH e esse aumenta enquanto a difusividade diminui. Se forem grandezas inversamente proporcionais, podemos afirmar que a adição de hidróxido de sódio não favorece a difusão de calor nessas massas.

Tabela 12 - Resultados obtidos da medição da difusidade térmica, pelo método laser.

Amostra	n	dif. Térmica mm ² /s	s(x) mm ² /s
M2	5	0,32	0,06
M3	5	0,81	0,04
M4	5	0,26	0,03

Fonte: a autora

Comparando M2 e M3 verificamos que a segunda tem menos NaOH e difusividade térmica maior. Se avaliarmos pela adição de dolomita, podemos concluir que também não trouxe nenhum aumento da medida de difusão a nenhuma das massas.

A adição da dolomita trouxe ganho na densidade das massas (tabela 11) este fato é semelhante ao que ocorre com as cerâmicas vermelhas, quando esse mineral é utilizado como chamote.

A cerâmica vermelha tem índice de difusividade térmica de 0,13 mm²/s a 0,36mm²/s, valores esses condizentes com as medidas encontradas para as massas M2 e M4.

6- CONCLUSÃO

Neste trabalho o desenvolvimento de um cimento geopolimérico a partir de resíduos e/ou rejeitos ocorreu devido a uma necessidade de reaproveitar de grandes volumes de resíduos provenientes da indústria ceramista (principalmente de insumos para a construção civil). Para alcançar esse objetivo, foram desenvolvidos corpos-de-prova nas idades de cura de 7, 28, 45 e 70 dias, em duas dimensões e dois tipos de moldes. Neles foram realizados diversos ensaios destrutivos de modo a avaliar a resistência de compressão em comparação à dos materiais geopoliméricos.

Após as caracterizações dos corpos de prova (constituídos pela massa cerâmica aqui estudada – RC, NaOH, gesso e aditivo de dolomita) via DRX, MEV, FRX e ensaios térmicos, foram obtidos resultados que enquadraram-se naqueles encontrados na literatura, com grande semelhança microestrutural com os cimentos geopoliméricos (re-descobertos por Davidovits), ricos em aluminossilicatos e com presença de fases amorfas.

A caracterização das massas mostrou que as mesmas são constituídas das três principais combinações: óxidos, nitratos e carbonatos, fato esse similar à massa cerâmica (porcelana). Dentre os trabalhos de processamento e caracterização, as misturas contendo rejeitos dolomíticos e menor percentual de NaOH, apresentaram os melhores resultados com relação às propriedades, nas proporções ou traços aqui estudados.

No entanto, convém observar que as principais características dessas cerâmicas geopoliméricas é que são materiais leves e porosos, com razoável resistência mecânica inicial à compressão- em comparação ao concreto de cimento Portland - conforme resultados apresentados na literatura e aqui identificados.

Ao caracterizar os corpos cerâmicos termicamente quanto à condutividade e expansão, foi possível verificar que a massa M4 apresentou a densidade mais alta e a menor difusividade, seguida da massa M2. Não foi possível medir a

difusividade da massa M1, porém comparativamente pode-se afirmar que a difusividade de M3 é o triplo em relação a M4 e o dobro para M2. Quanto à densidade, as massas M1 e M3 apresentaram densidades próximas e mais baixas.

Assim, os resultados da caracterização físico-química, mecânica e térmicas permitiram identificar a massa M3 como tendo o melhor resultado entre as massas cerâmicas estudadas.

Os dados obtidos dos demais ensaios mecânicos e térmicos, com o propósito de avaliar o conforto ambiental, a resistência à compressão e massa específica, mostram que as massas estão de acordo com padrões que atendem as normas da ABNT.

Os resultados encontrados para todas as formulações demonstram que as cerâmicas estudadas apresentam resistência mecânica elevada para uma pasta leve ou coerente com uma pasta de média densidade (misturas com dolomita), permeabilidade muito baixa, pasta fluída e que o gesso pode ser utilizado como um retardador de pega.

.

.

7 - SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

1. Concluir os estudos com outros traços e enformações, realizando ensaios que possam iniciar o uso comercial deste produto da reciclagem.
2. Realizar novas sínteses e análises físico-químicas em grandes escalas para elucidação das reações que ocorrem na cura do material, além dos ensaios de durabilidade.
3. Realizar estudos que possibilitem direcionar o desenvolvimento deste novo tipo de material em duas grandes linhas de aplicação: materiais de baixo custo para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção, e ainda como materiais de elevado desempenho com cura rápida controlada pelo gesso. Os principais setores econômicos beneficiados seriam o metalúrgico, o energético e o petroquímico:
 - na construção de estruturas leves e de cura rápidas,
 - na produção de componentes resistentes ao fogo,
 - no controle de resíduos tóxicos ou radioativos,
 - na cimentação de poços de petróleo, que demande a injeção de vapores na recuperação do petróleo em reservatórios com óleo de alta viscosidade,
 - na restauração de monumentos,
 - na estabilização de solos brandos, de natureza argilosa.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCERAM. **Informações Técnicas – Definição e Classificação**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/?area=4>>. Acesso em: fevereiro de 2015.

ABREU, E. M. X. **Estudo da influência de diferentes gessos produzidos na região Nordeste do Brasil para a fabricação de moldes utilizados na indústria de louças sanitárias**. 2005. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia e Geociência, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2005.

AGOPYAN, A. K. et al. Resíduos de gesso: desafios e oportunidades. In: Seminário “**Gestão e Reciclagem de Resíduos de Construção e Demolição – Avanços Recentes e Desafios Futuros** “1., 2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 2005. p. 1-24. Apresentação.

AGOPYAN, V. et al. Alternativas para redução do desperdício de materiais nos canteiros de obra. In: FORMOSO, C. T. et al. **Inovação da qualidade e disseminação do conhecimento na construção habitacional**. Porto Alegre: ANTAC, 2003. p. 225-149. (Coletânea Habitare, v. 2). Disponível em: <<http://habitare.infohab.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/104.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2014.

AKZONOBELI, Global. **O vidro cal soda**. Disponível em: <<http://www.akzonobel.com/wood/br/news/index/artigo>>. Acesso em 24 de março de 2015.

_____. **ANNUAL REPORT 2001.Pulp & Paper Chemicals sells its 50% participation in Akzo-PQ Silica to PQ Corporation**. Disponível em: <https://www.akzonobel.com/system/images/AkzoNobel_Annual_Report_2001_tcm9-7202.pdf>. Acesso em março de 2015.

_____. **ANNUAL REPORT 2001.Plastics and Processing Additives invests in polysulfide expansion in Germany**. Disponível em: <https://www.akzonobel.com/system/images/AkzoNobel_Annual_Report_2001_tcm9-7202.pdf>. Acesso em março de 2015

_____. **ANNUAL REPORT 2001.Pulp & Paper Chemicals invests EUR 13 million in new processing plant for colloidal silica in the United States.**, Disponível em: <<http://www.akzonobel.com/wood/br/news/index/artigo>>. Acesso em 20 de março de 2015.

ALDINGER, F.B. Precursor – derived covalents ceramics - Synthesis, Structures and High Temperature (1998). Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366>. Acesso em abril 2014.

ANDERSSON, R.; GRAM, H.E. Properties of alkali-activated slag. In: **Alkali activated slag** (part I). Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1988. p.9-63. (CBI Research to 1-88).

ANDERSSON, R.; GRAM, H.E. Properties of alkali activated slag concrete. In: NORDIC CONCRETE FEDERATION. **Nordic concrete research**. Oslo, 1987. p.7-17.

ANGELERI, F. B.; CARDOSO, S. R. F.; SANTOS, P. S. **As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica. Descrição dos métodos utilizados para seu estudo e caracterização**. Parte I: Ensaio químicos. *Cerâmica*, São Paulo, v. 28, n. 156, p.471-479, dez.1982.

_____. **As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica. Descrição dos métodos utilizados para seu estudo e caracterização**. Parte II: Análise térmica diferencial. *Cerâmica*, São Paulo, v. 24, n. 157, p.23-28, jan. 1983a.

ÂNGULO, S. C. **Variabilidade de agregados graúdos de resíduos de construção e demolição reciclados**. 2000. 155p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SUBHASH, G. et al., **A micromechanical model for high strain rate behavior of ceramics**, 2007. Publicado no International Journal of Solids and Structures 32 (17), 2627-2646., E.U.A>

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H. **Caracterização mineralógica de minérios brasileiros** - Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia – CETEM, 2002. 10 p. Comunicação Técnica. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-173-00.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2013.

AZOLIN, D.; Química Aplicada ao Meio Ambiente – São Francisco de Paula; Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, 2013.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **The Science and Engineering of Materials**. 4a ed. Brooks/Cole-Thomson.EUA. 2003. Cap.6 (para estatística de Weibull; texto disponível no CoL).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 76**: cimento Portland – determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine): Rio de Janeiro, 1998.

ATKIN, Peter William. **Físico-Química**: Fundamentos. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

ATHENAS, **Museu Nacional de Arqueologia** – Departamento Cultural, Disponível em: <www.namuseum.gr>. Acesso em 12 junho 2015.

BARBOSA, V. F., MACKENZIEM, K. J., THAUMATURGO C., **Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers.** International J

BARDELLA, P. S.; CAMARINI, G. **Calor de hidratação de gesso reciclado para construção.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATAERIAIS, 2016.

BANKOWSKI, P., Zou, L., HODGES, R., Singh, P.S., Trigg, M. (2002). **Brown Coal FlyAsh Stabilization by Inorganic Polymers.** Proceedings of the Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, 16, 2004, São Paulo: Cbecimat, 2004. p. 1-18.

BRAGANÇA, S.R.; Bergmann, C. P. **Influência da Ródio suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas.** Cerâmica Industrial (impresso), v.18, p.25-29, 2013.

BILL. J., ALDINGER, F., **Precursor - derived covalent ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties.** Eds. J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha (1999) 35p.

BOUTTERIN, C., DAVIDOVITS, J. (1988). **Réticulation Géopolimérique (LTGS) e t Matériaux de Construction.** Geopolymer '88, Vol. 1, Compiègne, pp. 79-88.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia. **Anuário mineral brasileiro 2010.** Brasil: DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=1.8/>>. Acesso em: 07 set. 2014.

_____. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.** Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 02 set. 1981. Disponível em: <www.planalto.gov.br/CCIVIL/LEIS/L6938.HTM>. Acesso em: 12 junho 2013.

BATTAGIN, A.F. **The use of microscopy for estimating the basic city of slags in slagcements.** In: 8º Congresso Internacional de Química do Cimento, Rio de Janeiro, 1986. Anais. São Paulo: ABPC, 1986. V.IV, tema 3, p.17-21.

BAUER, L. A., **Materiais em Engenharia Civil.** Cap III, Vol 2 e 5. Disponível em < http://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/CienciaDosMateriais/apontamentos/teorica_20022003/JSC_017a030.pdf> Acesso em junho 2014.

BRUICE, Paula. **Química Orgânica.** 4.ed. São Paulo: Pearson Education ,2006.

CABRAL, G. L.L. (2005). **Metodologia de Produção e Emprego de Agregados de Argila Calcinada para Pavimentação.** Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro- RJ. IME – Instituto Militar de Engenharia. 358p.

CALLISTER, W. D. J. (2008). **Materials Science and Engineering**. 5ª Edição, New York, USA: Editora John Wiley & Sons, Inc. 852p.

CALLISTER, W. D. (2002). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 589p.

CAMARINI, G.; PIMENTEL, L. L.; SÁ, N. H. R. **Assessment of the material loss in walls renderings with β -hemihydrate paste**. Applied Mechanics and Materials.v.71-78. p. 1242-1245, jul. 2011.

CEBRACE. **Vitrocerâmicas.**, Disponível em : <<http://www.cebrace.com.br/>>. Acesso em 10 jan. 2015.

CENTRO de INVESTIGACIÓN de PROCESOS- Laboratorio Del Caliche-Antofagasta- Boletín de La Sociedad Chilena de Química. **Mineralogia, Química e Inclusiones Fluídas em los Depositos de Nitratos de Maria Helena, IIª Region**. Chile- version impresa. ISSN 0366-1644.

CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS – CNTL. **Questões ambientais e produção mais limpa**. Manual de produção mais limpa. Porto Alegre: Senai-RS, 2003. 126p. Disponível em: <<http://www.senairs.org.br/cntl/>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

CHIANG, Y. CHENG.M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. – Physical Ceramics – **Principles for Ceramic Science and Engineering**. Wiley.Nova York. 1997. Cap.1.

CHENG., T. W. et al. **Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulate Blast Furnace Slag**. Mineral Engineering, 16, 205-210. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?isbn>>. Acesso em 16 de junho 2015.

CINCOTTO, M.A. **Utilização de sub-produtos na indústria da construção civil**.In: SIMP. DESEMPENHO DE MATERIAIS E COMPONENTES DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 2. Florianópolis, 1989. Anais. Florianópolis: UFSC/ANTAC.

CINCOTTO, M.A.; BATTAGIN, A.F.; AGOPYAN, V. **Caracterização de escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado**. São Paulo, IPT, 1992. 33 p. (IPT, Boletim 65).

CINCOTTO, M.A.; JOHN, V.M. **Cimento alternativo à base de escória de alto-forno**. Construção São Paulo, São Paulo, n. 2204, maio 1990.Jornal Vid3), 1990. Concreto e Cerâmica- vol 53, Issue 1-2; PP 51-54, 1996.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5ed.Campinas: Unicamp, 1993.279p.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de Físico- Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CAIUT, C.K. Renata. **Preparação pelo Processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes finos densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio**. – Tese – UNESP - Araraquara, 2006.

CONSULADO GREGO - Atendimento a Brasileiros residentes na Grécia. **SÍTIO ARQUEOLÓGICO DE KERAMEIKOS**. Disponível em: www.mfa.gr/missionsabroad/br/brazil.../contact.htm. Acesso em 12 junho 2015.

CHANG, R. (1994). **Química**. Ed. McGraw-Hill, Lisboa.

CASTRO, Gomes, J.P. (s/d). **Alguns Aspectos da Micro-estrutura do Cimento**. Boletim Informativo ENGENHO, Universidade do Minho, 2004.

COSTA, C., FERREIRA, C., RIBEIRO, M.FILIPA., **Alkali-Activated Binders Produced from Petrochemical Fluid Catalytic Cracking Catalyst Waste**. IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology 3(13) (2014) 114-122

CHENG, T.W., Chiu, J.P. (2003). **Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag**. Minerals Engineering, Vol. 16, pp. 205-210.

CZUBAROW, P.; SEYFERTH, D. (1991). **Application of preceramic polymers in powder metallurgy**. Paolo Colombo, pp.283-285.

CZUBAROW, P.; SEYFERTH, D. **The Sodium Heat Engine**. Journal of the American Ceramic Society - Solid State Ionics., 5, 263–66 (1981).

DAVIDOVITS, F. (1993). **Les Mortiers de Pouzzolanes Artificielles Chez Vitruve: Évolution et Historique Architecturale**. Thèse de D.E.A., Université Paris X-Nanterre.

DAVIDOVITS, F., DAVIDOVITS, J. (1999). **Long-lasting Roman Cements and Concretes**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère' 99, Saint Quentin, pp. 315-320.

DAVIDOVITS, J., MORRIS, M. (1988). **The Pyramids, an Enigma Solved**. Ed. Dorset Press, New York.

DAVIDOVITS, J. (1991). **Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials**. Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, pp. 1633-1656; New York.

_____. (1993). **Des Bétons Antiques au Geopolymère**. Arts et Métiers Magazine, nº180, Septembre. França.

_____.(2002). **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.** Keynote Conference on Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, Proceedings in CD.

_____.(On-line). **High-Performance Roman Cement Analysis.** Disponível em: <www.geopolymer.org/archaeo5a.html>. Acesso em 23 julho 2015.

_____.(1984). **X-ray Analysis and X-ray Diffraction of Casing Stones from the Pyramids of Egypt and the Limestone of the Associated Quarries.** Proceedings of the Science in Egyptology Symposia, Manchester University Press, pp. 551-520.

_____.(1994). **Man Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement.** Journal of Materials Education, Vol. 16, nº 2&3, pp. 91-139.

_____.(1999).**Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology.** Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99, pp. 9- 40.

_____.(1982). **Mineral Polymers and Methods of Making Them.** U.S.Patent 4349386 (Setembro).

_____.(1988). **Geopolymer Chemistry and Properties.** Proceedings of the Geopolymer'88, Vol. 1, pp. 25-48.

_____.(1994). **Properties of Geopolymeric Cements.** Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, pp. 131-149.

_____.(1994). **Global Warming Impact on the Cement and Aggregate Industries.** World Resource Review, Vol. 6, nº 2, pp. 263-278.

DAVIS, R.E., Kelly, J.W., Troxell, G.E., Davis, H.E. (1935). **Properties of Mortars and Concretes Containing Portland-pozzolan Cements.** Proceedings of the Journal of A.C.I., 32, pp. 80-114.

DISLICH, P. HINZ E.T al, "**Sol gel ontem, hoje e amanhã**", Glastechn, Ber, 62, 46-51, 1989.

DYER, A. (1988). **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves.** Ed. John Wiley & Sons.

FELTRE, Ricardo.**Química: Físico-química.**Vol.2.7, ed. São Paulo: Moderna, 2008 , 560p.

_____. **Química Geral**. Vol.1.7, ed. São Paulo: Moderna, 2008 , 528p.

_____. **Química Orgânica**. Vol.3.7, ed. São Paulo: Moderna, 2008 .448p.

FAPESP,2012. **Pesquisa à Serviço da Sociedade** - Programa de Políticas Públicas do Governo do Estado de São Paulo, disponível em <http://www.fapesp.br/publicacoes/Pesquisa_a_Servico_da_Sociedade_Politicas_Publicas.pdf>. Acesso em junho de 2013.

FAPESP, 2014. Material feito com Resíduos. Disponível em <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/05/15/material-feito-com-residuos/>>, acesso em março de 2015.

FIGUEREIDO Gomes, C. (1986). **Argilas, o que São e para que Servem**. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian.

FLOCK, W. M. Bayer processed aluminas. In: ONODA JR, G. Y.; HENCH, L.L. (Ed.). **Ceramic processing before firing**. New York NY: Wiley, 1978. p.85-100.

GLUKHOVKY, V.D. (1994). Cements and Concretes, Kiev State Technical University, pp. 1-8. **Ancient, Modern and Future Cements**. First International Conference on Alkaline

GONZALEZ, G.M. (1978). **Teoria e Problemas de Materiais de Construção**. Ed. McGraw Hill do Brasil, pp. 66.

GRANIZO, M.L. (1998). **Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes**. Tese de Doutorado, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.

_____.(1999). **Materiales Obtenidos a Partir de Reacciones de Activación Alcalina. Morteros de Piedra Artificial Obtenidos por Reacción de Activación de Metacaolin**. Clar Rehabilitación, Madrid.

HUA Xu, van Deventer, J. (1999). **The Geopolymerisation of Natural Alumino-silicates**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99, Saint Quentin, pp. 43-64.

HOWELLI, P.A., US Patent 3.114.603 [38] Besson, H., Caillère, S., Henin, S. (1969). **Conditions de Préparation de l'HydroSodalite à Basse Température**. Compte Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, D269, pp. 1367-1368.

HARDIJTO, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J., Rangan, B.V. (2004). **Brief Review of Development of Geopolymer Concrete**. George Hoff Symposium, American Concrete Institute (to be held).

INFORMAÇÕES TÉCNICAS SILICATES/SODALITA; Disponível em: <<http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/sodalite/sodalite.htm>>. Acesso em março de 2015.

INTEGRATED WASTE MANAGEMENT BOARD – CIWMB (EUA). **Construction and Demolition Recycling: Wallboard (Drywall) Recycling**. California: CIWMB, 2252009. Disponível em: <<http://www.ciwmb.ca.gov/conDemo/Wallboard/>>. Acesso em: 16 fevereiro 2014.

JOHN, VANDERLEY. **Aproveitamento de resíduos sólidos como materiais de construção**. In: Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção: Projeto Entulho Bom. Salvador: EDUFBA, 2001. p. 26-44.

JALALI, S., Woods, D. (1998). **Prediction of Soil-cement Strength Gain**. Proceedings of 8th International Symposium on Concrete Roads, Lisbon, pp. 49-53.

JALALI, S. (1998). **Détermination de l'Énergie d'Activation des Systèmes Chaux-Cendre Volante par des Essais par Analyse Calorimétrique Différentielle**. World Cement, March, pp. 74-75.

JONES, Tr., Walters, G.V., Kostuch, J.A. (1992). **Role of Metakaolin in Suppressing ASR in Concrete Containing Reactive Aggregate and Exposed to Saturated NaCl Solution**. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 485-496.

KLEIN, C.; Hurlbut Jr., C.S. **Manual of Mineralogy**. 21a ed. Wiley. Nova York. 1993

KLEIN, J. (2002). **Zeolites**. Department of Earth and Atmospheric Sciences, Saint Louis University, www.eas.slu.edu/People/students/Jklein/Zeo-lites.htm
Introdução ao Estudo dos Geopolímeros <http://www.geopolymer.com.br>

KRIVENKO, P. (1994). **Alkaline Cements**. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, K.S.T.U., pp. 12-45.

KUNZE, C., HERMANN, E., GATZWEILER, R., KIESSIG, G., DAVIDOVITS, J. (1999). **Long Term Stability of Radioactive Residues Solidified by Geopolimère**. KONTEC'99 - 4th International Symposium Conditioning of Radioactive Operational Decommissioning Wastes, Hamburg, March. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros <http://www.geopolymer.com.br> 87

HENCH. LL., M.J.R. Wilson., **Processamento de monólitos sol-gel para o sistema ótico**. Non-Crust, Solids, 121(1- 3). Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre.

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E CORROSÃO/EQA/UFSC., consulta em maio de 2015.

LOPEZ-CASTRO, J. (On-line). **Qué son las Arcillas?** Disponível em: <<http://omega.ilce.edu.mx/ciencia/arcillas/html/lque.html>>. Acesso em fevereiro 2014.

LIEBAU, F. (1985). **Structural Chemistry of Silicates – Structure, Bonding and Classification**. Ed. Springer-Verlag.

MALINOWSKI, R., SLATKINE, A., BEN YAIR, M. (1961). **Durability of Roman Mortars and Concretes for Hydraulic Structures at Caesarea and Tiberias**. preprint R.I.L.E.M. Inter. Symp. on Durability of Concrete, Praga.

MALINOWSKI, R. (1979). **Concretes and Mortars in Ancient Aqueducts**. Concrete International, 1, pp. 66-76. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br>>. Acesso em abril 2015.

Manual do Vidro- Saint Gobain (2014). Disponível em <br.saint-gobain-glass.com>. Acesso em fevereiro de 2015.

MEHTA, P.K. (1981). **Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth**. Cement Concrete Research, 11, pp. 507-518.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. (1993). **Concrete: Structure, Properties and Materials**. Ed. Prentice Hall, New Jersey. MEHTA, P.K. (1994). **Mineral Admixtures for Concrete – An Overview of Recent Developments**. Proceedings of an Engineering Foundation Conference, University of New Hampshire, ASCE, pp. 243-256.

MENEZES, R.R. (1992), **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas alternativas**. Disponível em <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415>. Acesso em março de 2013.

METSO, J. (1982). **The Alkali Reaction of Alkali-Activated Finnish Blast Furnace Slag**. Silicates Industriels, 47, pp. 123-127. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br>>. Acesso em fevereiro de 2015.

MICHAEL Wigginton, **Glass in Architecture**. Editora Phaidon 1996.

MILITO, J. A. **Avaliação do comportamento de pastas de gesso com cimento Portland e sílica ativa para revestimento**. 2001. 245 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Departamento de FEC, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MINDLESS, S., YOUNG, J.F. (1981). **Concrete**. Ed. Prentice Hall, New Jersey.

MONTE, B. Marisa ET AL. “**Zeólitas Naturais**”(FredericCronsted) - Trabalho publicado pelo CETEM. Disponível em:<<http://www.mineralis.cetem.gov.br>>. Acesso em 23 abril 2015.

MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. **Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes**. Brazil. Applied Clay Science. v. 27, p. 229, 2004.

MONTEIRO, S. N., PEÇANHA, L. A., VIEIRA, C. M. F. **Reformulation of Roofing Tiles Body With Addition of Granite Waste From Sawing Operations**. Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p. 305-310, 2004

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. (2005). **Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha**. Revista Cerâmica. Ed. 51, p 180-186.

MOREIRA, J. M. S; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F., (2003). **Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em 112 cerâmica vermelha**. Cerâmica, 49. p.262-267. CCT-LAMAV - Universidade Estadual do Norte Fluminense. Rio de Janeiro.

MORENO.R.,**Reologia das Suspensões Cerâmicas**. Disponível em<home.ufam.edu.br/.../Fundamentos%20de%20ReologiaIntrodução.ppt>Acesso em 04 de agosto 2014.

MURAT, M., BACHIORRINI, A. (1986).**Spectroscopie d’Absorption Infrarouge Appliquée à la Caractérisation de l’État d’Amorphisation de la Métakaolinite**. C. R. Académie de Sciences de Paris, t. 303, Série II, nº 20.

NARANG, K.C., CHOPRA, S.K. (1983). **Studies on Alkaline Activation of Blastfurnace, Steel and Alloy Slags**.Silicate Industry 9, pp. 175-182.

NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica: Rio de Janeiro, 2000.

NBR 12.127: Gesso para construção – determinação das propriedades físicas do pó: Riode Janeiro, 1991a.

NBR 12.128: Gesso para construção – determinação das propriedades físicas da pasta:Rio de Janeiro, 1991b.

NBR 12.129: Gesso para construção – determinação das propriedades mecânicas: Rio de Janeiro, 1991c.

NBR 12.130: Gesso para construção civil – determinação da água livre e de cristalização e teores de óxido de cálcio e anidrido sulfúrico: Rio de Janeiro, 1991d.

NBR 13.279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da resistência à tração na flexão e à compressão: Rio de Janeiro, 2005b

NETO, J. C. M. **Gestão dos resíduos de construção e demolição no Brasil.** São Carlos: Rima,2005. 162 p.

ORLINSKI, J., GUIGON, M., MEYER, J.L. (1988). **Caractérisation Mécanique de Composites à Matrice Minérale.**88' Conference on Geopolymer, Compiègne, pp. 339-350.

PALOMO, A., GLASSER, F.P. (1992). **Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin.**Br. Ceram. Trans. Journal, 91, pp. 107-112.

PALOMO, A., GRUTZEK, M.W., BLANCO, M.T. (1999). **Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future.** Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1323-1329.

PALUCKA, T.; BENSUAUDE-VINCENT, B. **Composites overview.** Disponível em:http://www.sfc.fr/materials/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.html>. Acesso em: 15 março 2015.

PEROTA, C. **Relatório de trabalho de campo realizado no rio Xingu, durante o mês de julho de 1977, para o Programa Nacional de Pesquisas Arqueológicas de Bacia Amazônica.** (PRONAPABA).Vitória. 103p. (Msinédito). 1977.

PICICININI, C.A.; BRAGANÇA,, S. R.; BERGMANN, C. P., **Method for the Characterization of Eletrotrophoretic Properties of Clays Slips.** Science(Print), v.8, p.11-17, 2013. Porto Alegre, RS.

PINTO, T.P. **Metodologia para a Gestão Diferenciada de Resíduos Sólidos da Construção Urbana.** 1999. 190 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

PUERTAS, F. (1995). **Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro.** Materiales de Construcción, Vol. 45, nº 239.

R. M. Laineand F. Babonneau. **Preceramic Polymers Routes to Silicon Carbide.** Chem.Mater.5, 1993,260.

IV REUNIÃO NACIONAL DE MATERIALES. **Tendencias de La ciência de los materiales.** San Sebastian 22/24 de junio 1999. Editores: ELIZEGI, M., et al., patrocinados pela Fundación INASMET.

RIBEIRO,S.; **Efeito do tempo de cura na rigidez de argamassas produzidas com cimento Portland.**Cerâmica vol.57 no.341 São Paulo Jan./Mar. 2011

ROCHA, Alexandre T.; OLIVEIRA, Alexandre C.; RODRIGUES, Álvaro N.; LIRA Júnior, MARIO A.; FREIRE, Fernando J. **Emprego do gesso do Araripe na melhoria do ambiente radicular da cana-de-açúcar** Revista Brasileira de Ciências Agrárias, vol. 3, núm. 4, outubro-dezembro, 2008, pp. 307-312 Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, Brasil

RIDEL, R. **Advanced Ceramics from Inorganic Polymers, Materials Science and Technology**. Edited by R.W. Cahn, P. Maasen, E.J. Kramer, v.17B, Processing of Ceramics part m , 1996.

ROCHA, R.M.; SCHEFLER, M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. **Obtenção de substratos cerâmicos no sistema Si-Al-O-N-C empregando polissiloxanos e cargas de Si e Al₂O₃**. Cerâmica, v.51, p.42-51, 2005.

SAMPAIO, J., Sousa Coutinho, J., Sampaio, M.N. (2000). **Melhoria do Desempenho de Betões pelo Metacaulino**. 43º Congresso Brasileiro do Concreto.

SCHENINI, P. C.; BAGNATI, A. M. Z.; CARDOSO, A. C. F. **Gestão de resíduos da construção civil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CADASTRO TÉCNICOMULTIFINALITÁRIO, 2004, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

SERSALE, R., FRIGIONE, G. (1987). **Portland-Zeolite-Cement for Minimizing Alkali Aggregate- Expansion**. Cement Concrete Research, 17, pp. 404-410.

SHREVER, R. Norris; BRINK, Joseph A. **Indústrias de processos químicos**.4. Ed. Rio de Janeiro Guanabara Dois, 1977.717p.

SIMÕES, M. 1983. **Pesquisa e cadastro de sítios arqueológicos na Amazônia Legal Brasileira (1978-1982)**. Publicações Avulsas do Museu Goeldi. 1983.

SIMÕES, M. & ARAÚJO-COSTA, F. 1978. **Áreas da Amazônia Legal Brasileira para pesquisa e cadastro de sítios arqueológicos**. Publicações Avulsas do Museu Goeldi.

SKURCHINSKAYA, J.V. (1994). **Progress in Alkaline Cements**. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes , K.S.T.U., pp. 271-297.

SOUSA Coutinho, M. J. (1998). **Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem**. Tese de Doutorado, Faculdade de Economia da Universidade do Porto.

SOUSA, Coutinho, A. (1973). **Fabrico e Propriedades do Betão**. L.N.E.C. vol. I e II, Lisboa. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros <http://www.geopolymer.com.br> 85

SWAMY, R.N. (1986). **Cement Replacing Materials**. Editor R. N. Swamy, Glasgow Surrey University Press, Concrete Technology and Design Vol. 3.

TALLING, B., Brandstetr, J. (1989). **Present State and Future of Alkali activated Slag Concretes**. 3rd Intern. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, Norway, Vol. 2, pp. 1519-1545.

TITE, M.S. 1999. **Pottery production, distribution and consumption – the contribution of the physical sciences**. Journal of Archaeological Method and Theory, v.6 (3): 181-233.

VALENCIANO, M. D. C. M. (1999). **Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento**. Tese de Mestrado, Campinas, SP, FEAGRI, UNICAMP, 115p.

VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J., Lorenzen, L. (1996). **The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals - Part I: Theory and Applications**. Minerals Engineering, Vol. 10, nº 7, pp. 659-669.

VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., SCHWARTZMAN, A. (1999). **The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals – Part II: Material and Leaching Characteristics**. Minerals Engineering, Vol. 12, nº 1, pp. 75-91.

VLACK, L. H. Van. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Blucher. 1973.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. Tradução: Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

Vidro soda cal, Vidro 2000; [http:// www.saint-globain.com.br](http://www.saint-globain.com.br), visitado em fevereiro de 2015.

WHITTINGHAM, S. (1995). **Historical Development of Zeolite Chemistry**. The Research Foundation of SUNY.

XAVIER, G.C. (2001). **Utilização de Resíduos de Mármore e Granito na Massa de Conformação de Cerâmica Vermelha**. Dissertação de Mestrado em Ciências de Engenharia – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

XAVIER, G.C. (2006). **Resistência, Alterabilidade e Durabilidade de Peças Cerâmicas Vermelhas Incorporadas com Resíduo de Granito**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

YAJIMA, S.; HASEGAWA, Y; OKAMURA, K.; MATSUZAWA, T. **Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor.** Nature, v.273, n.15, p. 525-527, 1978.

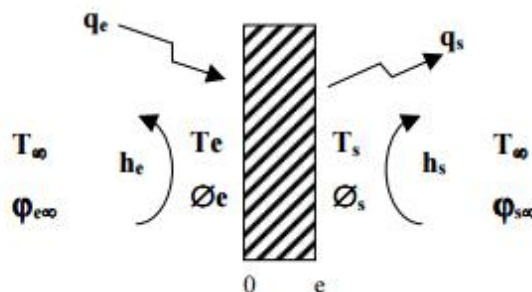
YAJIMA, S. **Special heat-resisting materials resulting from organometallic polymers.** Am. Cer. Soc. Bull., v.62, n.8, p.893-898, 1983.”

ANEXO I

DIFUSIVIDADE TÉRMICA - MÉTODO QUADRUPÓLO TÉRMICO

Este método foi desenvolvido por Degiovanni [1-3] e pode ser visto como uma extensão do conceito de resistência térmica em condições de regime permanente para transiente. Neste método considera-se uma parede plana e homogênea e condução de calor unidirecional. É um método analítico cuja solução é aproximada pelo método dos mínimos quadrados permitindo assim a determinar a difusividade térmica. A amostra recebe um pulso de luz sobre uma das faces elevando sua temperatura, como visto na figura 29. A partir do campo de temperatura em relação à distância, realiza-se a inversão da transformação sendo possível comparar à curva teórica com a curva experimental pelo método dos mínimos quadrados.

Figura 29 Transferência de calor através de uma parede plana unidirecional.



Onde “ ϕ ” corresponde à densidade de fluxo de calor por unidade de tempo, “ T ” temperatura, “ h ” coeficiente de troca de calor e “ q ” o fluxo de calor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o difusímetro da marca Protolab modelo QuadruFlash 1200 (figura 2) do Laboratório de Propriedades Termofísicas (LMPT) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Este difusímetro é constituído por uma lâmpada de xenônio (1200 J) responsável pelo pulso de energia, três termopares tipo K de classe especial, um detector infravermelho de InSb, um forno para aquecimento da amostra e uma unidade de tratamento

de sinal. A aquisição foi realizada por meio do programa computacional (Difusivímetro) específico do equipamento e para o processamento do sinal foi utilizado o programa computacional Matlab (v.6.0.0.88). Foi realizada uma série de medições com 4 amostras (A1, A2, A3 e A4), sendo a amostra A1 a de referência.

ANEXO II

APLICAÇÕES DO CÁLCIO

Devido aos vários componentes determinados na massa cerâmica em estudo, possuírem o cálcio como fator comum, foi realizada uma pesquisa sobre suas formulações que trouxessem e permitissem melhores avaliações da atuação do mesmo na massa em estudo.

O CÁLCIO

O cálcio tem importantes aplicações como constituinte de ligas de chumbo e de alumínio, como agente redutor na obtenção de outros metais a partir dos seus óxidos, como desoxidante para o ferro, aço, cobre e suas ligas.

O mais importante dos seus compostos é o carbonato de cálcio que se apresenta em cristais incolores, como na calcita, possuindo a propriedade da birrefringência, ou ainda numa segunda forma cristalina, a aragonita. É o principal constituinte das pérolas e conchas marinhas e encontra-se nas formações das cavernas calcárias. Por aquecimento dá a cal viva que reage com a água formando a cal apagada; esta, misturada com água e areia, forma a argamassa. Por aquecimento em forno elétrico do óxido de cálcio com coque, forma-se o carboneto de cálcio, vulgarmente chamado de "carbide"; este, por sua vez, reagindo com água produz acetileno, um dos mais importantes compostos da química orgânica.

O sulfato de cálcio encontra-se na Natureza nos minerais: gesso (utilizado em construção) e anidrita, já o fluoreto de cálcio, constituinte do mineral fluorita, é matéria-prima comercial na obtenção do ácido fluorídrico, usando-se na indústria como fundente. O fluoreto de cálcio, constituinte do mineral fluorita, é matéria-prima comercial na obtenção do ácido fluorídrico, usando-se na indústria como fundente.