INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO PROVENIENTE DO ACABAMENTO E
MANUFATURA DE MÁRMORES E GRANITOS COMO MATÉRIA-PRIMA EM
CERÂMICA VERMELHA.**

ROBERTA MONTEIRO DE MELLO

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Aplicações Materiais

Orientador:
Dr.ELENO DE PAULA RODRIGUES

São Paulo
2006

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo – meus pais.

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meus sinceros agradecimentos àqueles que colaboraram de alguma forma para a concretização deste trabalho:

- À Escola SENAI Mario Amato: Núcleo de Tecnologia Cerâmica, pela estrutura e suporte laboratorial necessário na parte experimental, e principalmente à sua equipe técnica: Venâncio, Xavier, Jorge Nunes, Adriano, Elton, Mônica, Degmar e Gilmar e em especial aos técnicos Newton, Luís, Bianca, Victor, Paula e Fernanda pela ajuda na realização dos ensaios.
- Ao Laboratório de Meio Ambiente da Escola SENAI Mario Amato pelo suporte para execução dos ensaios de lixiviação e solubilização, em especial às funcionárias Ana Rita, Cátia, Camila, e Marilene.
- Ao Profº Dr. Eleno de Paula Rodrigues, pela orientação, apoio e incentivo.
- Ao colega Alex Mazine, pela ajuda nas análises de difração de raios X.
- Às empresas que cederam material suficiente para o desenvolvimento do estudo.
- Aos meus pais pelo apoio, suporte e compreensão, sem os quais não teria concretizado o trabalho.
- Ao meu irmão Tiago e ao colega César, pelo auxílio na informática e no inglês.

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO PROVENIENTE DO ACABAMENTO E MANUFATURA DE MÁRMORES E GRANITOS COMO MATÉRIA-PRIMA EM CERÂMICA VERMELHA.

Roberta Monteiro de Mello

RESUMO

A utilização da lama residual de marmoraria em cerâmica vermelha foi colocada em prática visando à diminuição do impacto ambiental, causado tanto pelo descarte da lama como também pela quantidade de argila extraída no setor cerâmico. Foram coletadas amostras em 12 marmorarias localizadas na Grande São Paulo. No entanto, apenas as amostras de quatro foram selecionadas para serem incorporadas, levando em consideração suas características distintas.

O argilito foi a matéria-prima escolhida para confecção da massa padrão de cerâmica vermelha, devido à sua grande utilização no setor. Tanto as amostras a serem incorporadas, quanto o argilito, foram caracterizados por meio de análise granulométrica, análise química por fluorescência de raios X e análise mineralógica por difração de raios X; além de análises segundo à norma NBR 10004 nas lamas.

Após a caracterização das matérias-primas, foi aplicado às misturas o ensaio de plasticidade; em seguida, confeccionados corpos-de-prova com diversos teores de lama incorporada, os quais foram queimados e submetidos a ensaios tecnológicos, como resistência mecânica, absorção de água, porosidade, massa específica aparente e retração, dilatação do material seco e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram a viabilidade de aproveitamento destas lamas, apontando vantagens de sua utilização, porém levando em consideração algumas condições adotadas.

USE OF RESIDUES PROCEEDING FROM MARBLES AND GRANITES FINISHING AND MANUFACTURING PROCESSES AS RAW MATERIAL FOR STRUCTURAL CERAMIC.

Roberta Monteiro de Mello

ABSTRACT

In order to decrease environmental impact, caused by mud discarding and clay extraction in the ceramic industry, it was used residual mud from marble and granite companies for structural ceramic. Samples were collected in twelve different marble companies located at the metropolitan region of São Paulo.

However, only four samples were selected, based on its different characteristics. Claystone was the raw material chosen to prepare the structural ceramic, considering its high use in this segment. Samples and claystone were both analysed by the following procedures: granulometric analysis, x-rays fluorescent chemical analysis and x-rays diffraction mineralogical analysis, besides, tests in the samples were conducted following NBR 10004 standards.

Once raw materials were characterized, the plasticity test was conducted. Test specimen were molded with different levels of mud, then burned and submitted to technological tests, such as: mechanical resistance, water absorption, porosity, specific gravity and retraction, material dilation before burning process and scanning electron microscopy. The final results have shown the viability of using this kind of mud, and pointed some advantages on its usage, but taking in consideration some previous conditions to be adopted.

SUMÁRIO

	página
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	8
<u>2. OBJETIVOS</u>	9
<u>3. REVISÃO DA LITERATURA</u>	10
<u>3.1 As rochas ornamentais</u>	10
<u>3.1.1 Granitos</u>	12
<u>3.1.2 Mármore</u>	13
<u>3.1.3 Outras rochas</u>	13
<u>3.2 O setor de rochas ornamentais</u>	14
<u>3.3 O setor de cerâmica vermelha</u>	16
<u>3.4 Trabalhos anteriores</u>	17
<u>3.5 Resíduo do setor</u>	19
<u>4. METODOLOGIA</u>	23
<u>4.1 Trabalhos de campo e visitas técnicas</u>	23
<u>4.2 Seleção das amostras</u>	23
<u>4.3 Preparação das amostras</u>	24
<u>4.4 Ensaios exploratórios</u>	25
<u>4.5 Caracterização das misturas</u>	25
<u>4.6 Descrição dos ensaios</u>	25
<u>4.6.1 Análise química por fluorescência de raios X</u>	25
<u>4.6.2 Análise granulométrica por difração a laser</u>	26
<u>4.6.3 Análise térmica diferencial (DTA)</u>	26
<u>4.6.4 Análise segundo a NBR 10004 – resíduos sólidos: classificação</u>	27
<u>4.6.5 Difração de raios X (DRX)</u>	29
<u>4.6.6 Plasticidade</u>	30
<u>4.6.7 Análise térmica dilatométrica</u>	31
<u>4.6.8 Retração linear</u>	32

4.6.9 Módulo de ruptura à flexão	32
4.6.10 Massa específica aparente (Mea)	33
4.6.11 Porosidade aparente e Absorção d'água	33
4.6.12 Perda ao fogo	34
4.6.13 Microscopia eletrônica de varredura	35
5. RESULTADOS	36
5.1 Resultados de ensaios exploratórios	36
5.1.1 Análise química	36
5.1.2 Análise térmica diferencial (DTA)	38
5.1.3 Análise granulométrica	39
5.1.4 Análise segundo a NBR 10004 – resíduos sólidos: classificação	40
5.1.5 Difração de raios X	42
5.2 Resultados de caracterização das misturas.	44
5.2.1 Avaliação da plasticidade	44
5.2.2 Análise térmica dilatométrica	45
5.2.3 Ensaios físicos	46
5.2.3.1 Retração	46
5.2.3.2 Perda ao fogo	47
5.2.3.3 Módulo de ruptura à flexão	48
5.2.3.4 Absorção d'água	49
5.2.3.5 Massa específica aparente	50
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	51
5.2.5 Análise segundo a NBR 10004 após queima	59
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	61
7. CONCLUSÕES	65
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

As exportações no setor de rochas ornamentais têm aumentado quase invariavelmente na última década, de acordo com Chiodi (2004), mostrando que novo recorde foi batido no ano de 2004, em que a taxa de crescimento destas no País (+39,97%) foi superior ao do total das exportações brasileiras (+32,0%). Este aumento acarreta considerável preocupação com o impacto ambiental causado por estas empresas, que geram lama sem destino específico.

Esta lama residual está classificada dentro do grupo de “resíduos de construção e demolição”, destinados a aterros ou, conforme John (2000), muitas vezes depositados de forma irregular, trazendo prejuízos para as empresas e a sociedade. Esta deposição em lugares inadequados e sem autorização tem sido relacionada com problemas cotidianos, como enchentes causadas por assoreamentos dos córregos, alteração das paisagens, obstrução de vias de tráfego e a proliferação de doenças.

Alguns trabalhos objetivando aproveitar a lama proveniente da serragem de blocos rochosos já foram realizados, no entanto, não foi identificado nenhum estudo dirigido para o material residual proveniente da manufatura e acabamento (corte/polimento) das chapas e peças rochosas. Estudos dessa natureza são cada vez mais necessários, já que a quantidade desta lama vem crescendo de modo significativo, principalmente no Estado de São Paulo, onde o número de marmorarias corresponde a mais de 40% do total dessas empresas no Brasil, instaladas nessa região devido ao seu grande poder de consumo: cerca de 50% do consumo nacional (Mello, 2004).

A opção da aplicação em cerâmica vermelha foi feita baseando-se em que este tipo não apresenta restrições de coloração como ocorre em outros segmentos da cerâmica (cerâmica branca e/ou revestimento), causada por determinados óxidos presentes na composição química da lama (Fe_2O_3).

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é determinar uma aplicação tecnológica para a lama residual proveniente do acabamento e manufatura de rochas, como mármore e granitos, em cerâmica vermelha, minimizando os impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada desses materiais. Por conseguinte, contribuir-se-á para a diminuição do consumo e extração de matérias-primas naturais utilizadas no setor de cerâmica vermelha.

Como principais justificativas para realização deste trabalho destacam-se:

- Crescimento do setor de rochas ornamentais. (exportações +39,97%;
- O grande número de marmorarias no estado de São Paulo que respondem pelo beneficiamento de rochas e produção de peças acabadas;
- Disposição dos resíduos em locais inadequados;
- Estudos realizados com a lama proveniente da serragem da rocha.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 As rochas ornamentais

Diversos são os tipos litológicos de rochas empregadas na construção civil. Quando observadas suas origens, tanto as rochas ígneas, como as sedimentares e as metamórficas com propriedades físicas que atendam às determinações contempladas nos ensaios de caracterização tecnológica, são comumente utilizadas como ornamentais.

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

Na antigüidade, foram utilizadas como elementos de construção e de vedação. Com o avanço tecnológico, tanto no uso do aço para montagens de estruturas metálicas, quanto do surgimento do concreto, deixaram de ser elemento estrutural das construções e passaram a ser um de seus componentes.

Devido às características peculiares como textura, cor, desenho e granulação, continuam sendo muito empregadas nas construções, porém voltando-se para as áreas decorativas e funcionais, na fabricação dos mais diversos produtos, como esculturas, tampos e pés de mesa, balcões, lápides e arte funerária em geral, pilares, colunas, soleiras e revestimentos internos e externos de paredes, pisos, escadas e fachadas (FIG.01 e 02).

FIGURA 01 – Foto de peça confeccionada com rochas ornamentais. FONTE:www.marble.com.Br

FIGURA 02 – Foto de revestimento com rochas ornamentais. FONTE: www.aerogramar.com.br

Além do fator estético, é necessário que sejam observadas suas características físicas e químicas para a indicação de sua correta utilização, por exemplo: como revestimento externo, precisam possuir alta resistência ao intemperismo, o que não seria tão essencial para um revestimento interno. Assim como uma rocha utilizada como suporte de pia precisa ter baixa absorção d'água, não exigida se fosse aplicada para confecção de um pé de mesa.

A caracterização tecnológica das rochas é obtida por meio de análises e ensaios, executados segundo procedimentos e normas nacionais e internacionais, a saber: análise petrográfica, índices físicos (massa específica, porosidade e absorção d'água), desgaste Amsler, resistência à compressão uniaxial, resistência à flexão (módulo de ruptura), coeficiente de dilatação térmica linear, resistência ao impacto, congelamento/ degelo e alterabilidade.

Conforme a classificação do mercado, os principais tipos de rochas ornamentais são os granitos e os mármore. Porém, outras rochas estão presentes neste campo, como travertinos, quartzitos, arenitos, conglomerados, ardósias, etc. Esta maior importância dos granitos e dos mármore é decorrente do volume de sua extração, como mostra a FIG.03.

FIGURA 03 – Extração de rochas ornamentais no Brasil.
Fonte: Chiodi Filho, 2005.

3.1.1 Granitos

De acordo com o setor de rochas ornamentais, o termo granito refere-se a um conjunto de rochas silicáticas compostas em sua maior parte por feldspato, quartzo, sendo que se enquadram como granito outras rochas, como sienitos, monzonitos, charnoquitos, diabásios, basaltos, gnaisses e migmatitos.

Os granitos são constituídos por cristais de feldspato, plagioclásio, quartzo e mica (biotita e/ou muscovita), como seus minerais essenciais, podendo ocorrer ainda a presença de anfibólio e piroxênio como minerais acessórios. As variações de seus constituintes mineralógicos conferem cores e texturas distintas às rochas.

Conforme pesquisa realizada por Carvalho et. al. (2005), os granitos localizados na região Sudeste (estudados 98 tipos) apresentam densidade acima de $2,56 \text{ g/cm}^3$, 91% deles atendem o valor máximo 1% para porosidade aberta; e mais de 80% apresentam valores abaixo de 0,4% para o índice de absorção d'água.

Com relação à resistência à compressão uniaxial, Carvalho (op. cit) menciona que 85% dos granitos analisados estão dentro do intervalo de 100 e 180 MPa, porém, para atender as especificações da norma ASTM – C-615, cujo mínimo estabelecido é de 130 MPa, apenas 60% das rochas são consideradas adequadas.

Para os ensaios de resistência à flexão, o autor aponta que 62% das amostras analisadas se encontram acima do valor limite de 10 MPa, estabelecido pela norma ASTM C-615, com maior concentração no intervalo de 10 a 20 MPa.

Já a dureza Mohs (resistência ao risco) dos granitos varia entre 6 e 7 dependendo dos teores de feldspato e quartzo presentes na sua composição,

uma vez que estes possuem dureza distintas (6 e 7, respectivamente). Portanto, entre os granitos, a resistência ao desgaste abrasivo tenderá, normalmente, a ser maior quanto maior for a quantidade de quartzo presente.

3.1.2 Mármore

Os mármore são rochas metamórficas constituídas principalmente por calcita e/ou dolomita. No entanto, comercialmente, são entendidos como qualquer rocha carbonática, tanto de origem sedimentar (calcários e dolomitos), como metamórfica.

Os constituintes dos mármore (calcita e dolomita) conferem a coloração branca à rocha, porém seu padrão cromático é definido pelos minerais acessórios e pelas impurezas presentes em seus constituintes.

Dentre as principais características dos mármore, encontra-se a dureza Mohs, a qual é sensivelmente menor do que a dos granitos, pois seus constituintes (calcita e dolomita) apresentam dureza entre 3 e 4.

Outra característica bem particular dos mármore é a presença de efervescência ao entrar em contato com ácido clorídrico, ocorrendo mais intensamente quanto maior o seu teor em calcita.

De acordo com o setor, os travertinos também são designados comercialmente como mármore, porém, de modo mais específico, são rochas essencialmente calcíticas, que se apresentam pouco ou não-metamorfizadas, e definidas pela cor bege-amarelada, bandamento concêntrico ou tabular, estruturas alveolares e feições brechóides.

3.1.3 Outras rochas

Além das rochas comercialmente conhecidas como mármore e granitos, há uma gama de outras rochas que, mesmo com menor valor agregado, fazem parte das conhecidas “rochas ornamentais”, destacando-se: quartzitos, arenitos, ardósias e conglomerados.

Os quartzitos e arenitos são rochas compostas essencialmente por quartzo, tendo assim alta resistência ao risco (dureza Mohs 7) e ao desgaste abrasivo. Em razão da sua gênese (sedimentar), os arenitos são normalmente mais porosos e menos resistentes do que os quartzitos (metamórficos).

As ardósias são rochas metamórficas compostas essencialmente de mica (muscovita-sericita), quartzo e clorita. Devido à sua orientação planar preferida de minerais placóides, estas rochas partem-se segundo superfícies notavelmente planas. Podem ser encontradas nas cores cinza, verde, preta, roxa e ferrugem.

Os conglomerados são também rochas sedimentares, que diferem dos arenitos por apresentar constituintes de maior diâmetro (superior a 2mm). Tais constituintes, referidos como seixos e grânulos, compõem-se basicamente de fragmentos de quartzo e tipos variados de rocha. Os conglomerados utilizados como rocha ornamental geralmente se acham afetados por metamorfismo, o que lhes confere maior coesão entre os grãos e maior resistência mecânica.

3.2 O setor de rochas ornamentais

O setor de rochas ornamentais representa um ponto muito importante para a economia do País devido à sua grande ascensão, principalmente no que diz respeito às exportações, as quais, segundo Chiodi (2005), bateram novo recorde em 2004, chegando a aproximadamente US\$ 600,00 milhões.

Fato interessante é que o crescimento em volume físico das exportações (+20,17%) é praticamente metade do faturamento (+39,97%), demonstrando, assim, o crescimento do valor agregado proporcionado pelo produto da rocha, resultante do aumento no grau de beneficiamento das rochas exportadas.

Dentre os produtos exportados, segundo Chiodi Filho (2005), destacam-se as chapas beneficiadas de granito (produção de 3,5 milhões de ton/ano) que compuseram 55,06% do total do faturamento, seguindo-se os blocos e chapas brutas de granito com 27,42%; as ardósias com 10,07%; os quartzitos foliados (tipo pedra São Tomé) com 3,86%; os blocos e chapas de quartzitos com 1,26%; e os produtos de pedra-sabão com 1,02%.

O gráfico a seguir (FIG.04) demonstra claramente o aumento das rochas processadas, bem como a significativa superioridade dos granitos (rochas silicáticas) nas exportações brasileiras.

FIGURA 04 – Evolução das exportações das rochas ornamentais. Fonte: Chiodi Filho, 2005.

De acordo com Mello (2004), cerca de 75% da produção brasileira é destinada ao mercado interno, e mais de 70% dela tem origem nos Estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia. No entanto, mesmo não sendo os principais fornecedores de rochas ornamentais, os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro abrigam pelo menos 75% das marmorarias brasileiras.

O Estado de São Paulo possui uma modesta exploração de rochas ornamentais, mesmo assim, segundo Mello (2004), disputa com o Estado do Rio de Janeiro o quarto lugar em importância no setor. Este fato se dá devido à grande quantidade de marmorarias existentes em São Paulo (estimam-se 3.000 no Estado, com pelo menos, 1.000 na capital) que respondem pelo beneficiamento de grande variedade de rochas e pela produção de enorme quantidade de peças acabadas.

Dentre as características das marmorarias paulistas apresentadas por Mello (2004), destacam-se:

- a quase totalidade destas empresas é de pequeno e médio porte;
- são empreendimentos essencialmente familiares;
- na sua maioria empregam entre cinco e 15 funcionários;
- os treinamentos são desenvolvidos normalmente na própria empresa;
- equipamentos específicos de segurança, como artefatos de filtragem de ar, equipamentos e bancadas de trabalho com *design* econômico quase sempre estão ausentes;

- o maquinário utilizado tem, na maioria das vezes, de seis a sete anos de funcionamento;
- as microempresas chegam a trabalhar com até 2,5 vezes mais materiais de São Paulo que as empresas médias;
- as perdas de processo chegam a 20% dos insumos pétreos trabalhados;
- o gerenciamento da qualidade dos produtos é praticamente todo feito por observação visual, principalmente em pequenas e médias empresas, mas também não descartado em empresas de maior porte;
- a preocupação com descarte e aproveitamento com resíduo, bem como a emissão de poeira e a geração de ruídos, é baixa, sobretudo em empresas menores.

3.3 O setor de cerâmica vermelha

Segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica, no Brasil, existem 11.000 indústrias de cerâmica vermelha, assim distribuídas: 62% fabricam blocos e tijolos; 37%, telhas; e 0,2%, tubos. O faturamento anual destas empresas é de US\$ 2,8 bilhões. Mensalmente, são consumidas 10.500.000 t de argila para a fabricação de blocos e tijolos e 4.500.000 t para telhas. O setor cerâmico gera 650.000 empregos diretos e 2 milhões de empregos indiretos (ANICER, 2002).

Na região Sudeste, onde se localiza o Estado de São Paulo, estão instaladas cerca de 1.600 cerâmicas e 2.000 olarias. As cerâmicas produzem, em média, 500.000 peças por mês e as unidades oleiras, 75.000 peças/mês, dando assim uma média de consumo mensal de argila de 3.000.000 t.

Os grandes pólos cerâmicos paulistas (TAB.01) estão situados em Itu-Campinas, Jundiaí, Santa Gertrudes–Cordeirópolis, Tatuí-Sorocaba, Tambaú–Vargem Grande do Sul, Mogi-Guaçu–Itapira, Panorama-Paulicéia, José Bonifácio-Avanhandava, Barra Bonita-Bariri e Ourinhos-Palmital:

TABELA 01 - Principais Pólos de Cerâmica Vermelha no Estado de São Paulo

Pólo Cerâmico	Nº de empresas	Produção (milhares de peças)			Distância de SP (km)
		Blocos	Telhas	Lajes	
Avanhandava – Barbosa – Buritama – Castilho	17	3.000	2.000	1.000	550
Barra Bonita – Igarapu do Tietê – Pederneiras – Macatuba – Bariri	43	40.000	5.000	1.000	280
Tatuí – Itapetininga – Quadra – Cesário Lange – Cerquilha – Tietê – Jumarim – Laranjal Pta. – Conchas - Pereiras	66	64.000	13.000	5.000	160
Ourinhos – Palmital – Ibirarema	25	1.470	5.280	380	360
Panorama – Paulicéia – Ouro Verde	84	35.000	1.500	1.500	680
Presidente Epitácio - Pres. Venceslau e Regente Feijó	7	2.820	750	50	670
Porto Ferreira	14	6.000	2.000	-----	260
Tambaú	100	5.000	12.000	-----	300
Vargem Grande do Sul	35	15.000	50	----	240
Teodoro Sampaio	9	2.000	50	----	750
Itu – Indaiatuba – Cabreúva - Campinas – Jarinu - Jundiaí - Rafard – Monte Mor	110	70.000	15.000	10.000	120

Obs: O pólo de Tambaú produz, em média, 70.000 metros de tubos cerâmicos por mês.

Este levantamento das empresas localizadas no Estado de São Paulo permite a avaliação do possível mercado consumidor das lamas de marmorarias, o qual consome cerca de 36.000.000 t/ano de argila, número muito superior ao de lama gerado (7000 t/ano), porém, se for considerado apenas um pólo cerâmico, ou apenas algumas empresas, este consumo será perfeitamente possível. Por isso, é indicada na TAB.01 a distância da capital do Estado de São Paulo (onde há uma concentração de marmorarias) e os grandes pólos cerâmicos.

O principal processo produtivo utilizado no setor é o de extrusão, sendo normalmente utilizado apenas o processo de laminação para diminuição e homogeneização dos grãos.

O uso da lama de marmoraria pode ser muito vantajoso aos ceramistas, já que lhes possibilita o aumento da vida útil da jazida e a redução dos custos de recomposição de áreas com vegetação nativa, uma vez que a extração de argila, embora não seja considerada uma atividade poluidora, degrada o meio ambiente, pois devasta as matas e causa assoreamento nos rios.

3.4 Trabalhos anteriores

Com o crescimento do setor de rochas ornamentais e conseqüentemente do resíduo gerado, iniciou-se uma gama de trabalhos com o intuito de descobrir um destino para o resíduo minimizando assim, o impacto ambiental. Dentre os trabalhos, destacam-se:

a) Silva (1998): fez a caracterização da lama proveniente da serragem do bloco de granito, contudo, neste caso, o estudo estava focado na fabricação de argamassas para assentamento e de tijolos de solo-cimento.

b) Almeida & Pontes (2001): realizaram estudos sobre rejeitos de pedreiras e finos de serrarias de rochas visando à sua utilização em agregados para a construção civil, bem como em argamassas, pré-moldados e indústria de cerâmica vermelha (tanto em tijolos como telhas).

c) Souto et al. (2001): estudaram a possibilidade da adição de serragem de granito para tijolos e telhas conformados pelo processo de extrusão, incorporando de 30% a 60% desta lama.

d) Menezes et al. (2002): utilizaram 20% a 55% da lama proveniente da serragem do granito, na fabricação de blocos cerâmicos maciços e furados para alvenaria.

e) Xavier et al. (2002): utilizaram resíduo da serragem de mármore e granito em até 20% na fabricação de produtos de cerâmica vermelha, tendo como processo de conformação tanto a extrusão, como o processo de prensagem.

Neste caso, foram utilizadas duas massas cerâmicas, onde foram aplicados um resíduo de mármore e um de granito, tendo sido desagregados e passados em malha 200. Os melhores resultados foram apresentados com os teores de 5% de granito e 15% de mármore.

f) Mothé Filho et al. (2003): visaram a fabricação de blocos cerâmicos vazados, conformados por extrusão, empregando como matéria-prima a lama proveniente da serragem do mármore e do granito em até 30%.

Foi utilizado um resíduo contendo tanto mármore quanto granito, porém não foi especificado sua predominância. Tendo em vista os ensaios físicos, os melhores resultados foram obtidos nas porcentagens de 5 e 10% de adição de resíduo.

g) Moreira et al. (2003): neste caso, foi utilizado o resíduo da serragem do granito, porém específico da região do Espírito Santo (onde este tipo de resíduo é produzido em grande escala), aplicado em cerâmica vermelha, também

pelo processo de extrusão.

A questão dos resíduos deste setor (lama) deve ser vista não só pelo aspecto ambiental como também pelo aspecto econômico, pois, ao serem recolhidos os resíduos depositados ilegalmente do grupo de construção civil (onde está inclusa a lama), é gerado um custo para os munícipes, variando de US\$ 5,4/ton a US\$14,8/ton, dependendo da cidade e das técnicas de recolhimento utilizadas. A prefeitura de São Paulo recolhe diariamente 4 mil toneladas de entulho a um custo mensal estimado em 4,5 milhões de reais (John 2000).

Analizando por este lado, fica evidente a importância dos trabalhos realizados e dos que estão em andamento, uma vez que, das 12 empresas visitadas na cidade de São Paulo e Grande ABC, oito encaminhavam seus resíduos para lixões e aterros, de forma irregular e precária, muitas vezes utilizando os caminhões da própria empresa.

3.5 Resíduo do setor

O setor de rochas ornamentais é responsável por três tipos principais de resíduo conforme a seguir:

Retalhos de rocha: este tipo de resíduo é proveniente de sobras e quebras de peças, chegando a alcançar uma perda de 10% a 20%. Estes retalhos muitas vezes são jogados no pátio da própria empresa (FIG.05). Algumas empresas doam estes retalhos, porém outras os retrabalham confeccionando produtos alternativos como, por exemplo, enfeites, puxadores de gavetas e armários, etc.

FIG. 05 – Retalhos de rocha ao fundo, bem como a lama de marmoraria dentro do tambor. Fonte: Roberta Monteiro de Mello

Lama de serraria: é a lama proveniente da serragem dos blocos de rochas (após a extração), além do polimento e lustro das chapas. Esta lama é o resíduo gerado em maior quantidade, chegando a atingir entre 30% a 40% em volume dos blocos serrados conforme Gobbo (2004). Porém sua utilização se torna um pouco complicada, uma vez que são usados abrasivos (granalha - material metálico) e cal (FIG.06), os quais se misturam à lama gerada.

FIGURA 06 – Processo de corte das rochas: teares (equipamento de corte). FONTE:www.marble.com.br

Lama de marmoraria: esta ocorre em forma de finos formados a partir do processo de recorte, polimento e lustro de peças, confeccionadas a partir das chapas geradas nas serrarias. Estas peças podem ser tanto personalizadas, como pias, balcões, etc, como também padronizadas, como placas, revestimentos, peitoris entre outros. De acordo com Gobbo (2004), esta lama é produzida em 2% do total de volume processado, o que a princípio parece pouco, porém pensando na produção de um mês, bem como de várias empresas, é possível justificar seu estudo neste trabalho, uma vez que o Estado de São Paulo, conforme Mello (2004), produziu cerca de 336.000 t de rochas ornamentais no ano de 2003, isso significa aproximadamente 7.000 t de lama.

Esta lama é normalmente armazenada em tanques subterrâneos conforme as FIG.07 e 08, e sua retirada é realizada em sua maioria com pá e transportada por caminhões. No caso deste trabalho, a lama foi retirada do próprio tanque, utilizando-se até lata, como no caso da FIG.09

FIGURA 07 – Tanque de decantação (fechado).
 FONTE: Roberta Monteiro de Mello

FIGURA 08 – Lama retirada do tanque
 FONTE: Roberta Monteiro de Mello

FIGURA 09 – Retirada da lama do tanque.
 FONTE: Roberta Monteiro de Mello

Gobbo et al. (2004) classificam esta lama residual de acordo com a NBR 10004, a resolução 307 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o anteprojeto de Política Estadual de Resíduos Sólidos e o Projeto de Lei 611 sobre Disciplina da Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos, como demonstrado a seguir:

NBR 10004: classificado como classe III (material inerte), em que se faz menção das rochas. No entanto, não se faz referência específica aos finos e lama gerados.

Resolução 307: classifica-se como classe B, os quais são entendidos como “resíduos recicláveis para destinações, como plásticos, papel, papelão, metais, vidros, madeiras e outros; onde abrangeriam também os finos de serragem, polimento e lustro”.

Anteprojeto de Política Estadual de Resíduos Sólidos: encaixam-se na categoria II, os quais são “resíduos industriais provenientes de atividades de pesquisa e de transformação de matérias-primas e substâncias orgânicas em novos produtos, por processos específicos, bem como os provenientes das atividades de mineração e extração, de montagem e manipulação de produtos acabados e aqueles gerados em áreas de utilidade, apoio, depósito e de administração das indústrias similares”.

Projeto de Lei 611: os resíduos de marmorarias se encaixariam dentre aqueles “gerados em comércio, escritórios e serviços”, onde o seu possuidor se desprenda ou tenha a intenção ou a obrigação de desprender-se.

Apesar da classificação feita por Gobbo et al. (2004), a análise da lama residual pela NBR 10004 está prevista neste trabalho, complementando sua caracterização.

4. METODOLOGIA

4.1 Trabalhos de campo e visitas técnicas

Com o intuito de verificar o processo de obtenção das lamas utilizadas no trabalho, bem como a quantia gerada, forma de armazenagem e de descarte, foram visitadas 12 marmorarias localizadas na Grande São Paulo.

Na ocasião da visita, foram observados:

- O porte: pelo tamanho, número de funcionários e produção bem distintos entre si, consideraram-se empresas de micro, pequeno e médio porte.
- O comprometimento com o meio ambiente: a maioria paga para retirada da lama gerada, no entanto, das 12 empresas, apenas cinco conhecem o destino da lama, duas das quais jogam o material diretamente em lixão.
- Tipo de rocha trabalhada: a maioria das empresas trabalha basicamente com mármore e granito, no entanto, a porcentagem de manufatura de cada rocha varia de empresa para empresa. Por exemplo: algumas empresas trabalham com aproximadamente 95% de mármore, acontecendo o mesmo para o granito em outras empresas.

4.2 Seleção das amostras

Das amostras coletadas foram realizados apenas os ensaios de análise química por fluorescência para verificar, de maneira preliminar, se a informação das empresas quanto ao tipo de rocha predominante em seu processo produtivo estava correta.

Com os resultados, foram escolhidas quatro amostras: uma proveniente de uma empresa com sua produção baseada praticamente em mármore, duas em granito e a quarta com produção mista (mármore e granito).

As amostras foram identificadas conforme sua composição mineralógica (G-granito, M-mármore, GM mistura entre mármore e granito) seguida de um número seqüencial, formando siglas como G1, M4 e GM8 e etc.

Selecionou-se, também, uma amostra de argilito, fornecida por uma indústria de cerâmica vermelha da região de Itu (interior de São Paulo), para confecção da massa padrão.

4.3 Preparação das amostras

As amostras (argilito e as lamas) foram secas, desagregadas e passadas em malha 200 para a realização dos ensaios de: análise química por fluorescência de raios-X, difração de raios-X e análise térmica diferencial.

Para preparação das massas, o argilito foi utilizado com a mesma condição (umidade e granulometria) encontrada nas indústrias cerâmicas da região de Itu. Do mesmo modo, as lamas foram utilizadas tal e qual foram descartadas.

Foram preparadas massas a partir de misturas do argilito com adições de teores de 8%, 16%, 24%, 32% e 40% das quatro lamas selecionadas; além de uma massa contendo apenas argilito, chamada de massa padrão.

As misturas foram preparadas e conformadas através de:

- galga (FIG.10): para mistura e homogeneização da amostra, onde primeiramente adicionou-se o argilito e em seguida foram adicionadas as lamas de forma gradativa;
- laminador (FIG.11): com o intuito de orientar às partículas, e aumentando a homogeneização da massa;
- descanso das misturas por 48 horas;
- extrusão dos corpos-de-prova 12 cm x 2 cm x 2 cm (FIG.12).

FIGURA 10 - Galga

FIGURA 11 - Laminador

FIGURA 12- Extrusora

Após confecção dos corpos-de-prova, estes foram secos a 110°C, e queimados em cinco diferentes temperaturas, de 850°C a 1050°C, com patamar de duas horas.

4.4 Ensaios exploratórios

A caracterização preliminar das lamaz selecionadas e do argilito foi realizada por meio dos seguintes ensaios:

- análise química por fluorescência de raios X;
- análise granulométrica por difração a laser;
- análise térmica diferencial (DTA);
- análise de classificação do resíduo de acordo com a NBR 10004;
- análise mineralógica por difração de raios X.

4.5 Caracterização das misturas

As misturas preparadas entre o argilito e as lamaz foram caracterizadas por meio de:

- plasticidade;
- análise dilatométrica;
- retração linear;
- resistência mecânica à flexão;
- massa específica aparente;
- porosidade aparente;
- absorção d'água;
- perda ao fogo;
- microscopia eletrônica de varredura;
- análise conforme de classificação do resíduo de acordo com a NBR 10004 após queima.

4.6 Descrição dos ensaios

4.6.1 Análise química por fluorescência de raios X

Primeiramente foi determinada a perda ao fogo das amostras, realizada por gravimetria, através de sua calcinação a 1000°C por duas horas.

Já a determinação dos óxidos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O e K₂O foi realizada por fluorescência de raios X, modelo XRF-1800 Shimadzu.

Este método consiste em excitar os elementos químicos das amostras por um feixe policromático de raios X com energia conveniente, emitindo

radiações características ou secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo a que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detectores dos tipos proporcionais e cintilações.

Todavia, esta técnica apresenta algumas limitações, uma vez que a área interferida é muito pequena. Assim, uma resposta será tanto mais precisa, quanto maior a homogeneidade da amostra. Por este motivo, as amostras analisadas foram fundidas com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (tetraborato de lítio) em cadinhos de platina, obtendo-se assim um vidro, onde a distribuição dos elementos químicos torna-se homogênea.

4.6.2 Análise granulométrica por difração a laser

Esta análise é baseada na teoria de difração de Fraunhofer, a qual relaciona o desvio do feixe de laser ao atingir a partícula com o seu tamanho. Para tanto, é colocado o material a ser analisado no porta-amostra, onde é incidido o feixe de laser, que é desviado ao atingir a partícula; este desvio é medido por lentes contidas no equipamento, onde são relacionados com o tamanho de partícula do material.

O ensaio foi realizado com as matérias-primas in natura, no analisador de tamanho de partículas Coulter LS 100Q e utilizando silicato de sódio para dispersão do argilito.

4.6.3 Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de DTA demonstram mudanças de energia que ocorrem em um material durante seu aquecimento. Segundo Gomes (1988), tais mudanças podem resultar de quatro causas principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com gases como o oxigênio (reações superficiais) e transições de segunda ordem (mudanças de entropia sem mudança de entalpia).

Essa é uma ferramenta importante, pois permite acompanhar as transformações ocorridas em um material na queima, auxiliando na caracterização e identificação do material. Apesar disso, os picos endotérmicos e exotérmicos podem ser alterados quando há uma mistura de matérias-primas e/ou minerais, tornando-se esta dependente de uma análise mais aprofundada como difração de raios-X.

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada utilizando-se um aparelho marca BP Engenharia – RB 3000 com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de leitura de 1000 °C.

4.6.4 Análise segundo a NBR 10004 – resíduos sólidos: classificação

A Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou em 1987 a NBR 10004 – Resíduos sólidos; classificação, bem como normas de procedimento de ensaios NBR 10005 - lixiviação de resíduos e NBR 10006 - solubilização de resíduos com revisão em 2004. No entanto, as análises realizadas neste trabalho foram baseadas no conjunto de normas NBR de 1987, obedecendo aos procedimentos a seguir descritos:

Para a análise das amostras solubilizadas, adotou-se, conforme NBR 10006:

- colocar 250 g de uma amostra representativa (seca a 105°C por duas horas) em frasco de 1500mL;
- adicionar 1.000mL de água deionizada, agitando a amostra em baixa velocidade por cinco minutos;
- tampar o frasco e deixar descansar por sete dias;
- filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45µm de porosidade;
- fazer análise do filtrado, classificando-o conforme anexo H da NBR 10004.

As análises foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica modelo AVANTA PM da CBG Analítica.

Foram realizados os mesmos ensaios nas misturas após queima para aquelas amostras que apresentaram resultados fora do especificado por norma, com o intuito de determinar se o material se torna inerte após sua aplicação. Os ensaios foram realizados apenas nos corpos-de-prova com adição de 40% de lama, a fim de simular a situação mais extrema, bem como a realização dos ensaios que se apresentaram fora de norma.

Tanto para o método lixiviado, quanto para o método solubilizado (a seguir) foram realizados ensaios em duplicata, com utilização de branco e padrões rastreáveis.

Para a análise das amostras lixiviadas, adotou-se o seguinte

procedimento conforme NBR 10005.

De acordo com esta norma quando o material possuir uma área específica igual ou superior a 3,1 cm²/g de resíduo ou passar em peneira de malha de 9,5mm (caso das amostras analisadas), pode-se enviá-lo para a etapa de extração, conforme descrito a seguir:

- a fase sólida deve ser passada para o extrator, devendo ser adicionada água deionizada à massa na proporção de 16:1. A massa do sólido é calculada pela fórmula (4.1):

$$m = m_f - m_t \quad (4.1)$$

em que:

m = massa úmida dos sólidos a ser carregada no extrator, em g;

m_t = massa úmida dos sólidos e filtros, em g;

m_f = tara dos filtros, em g;

- após iniciar a agitação, ajusta o pH. Se este for inferior ou igual a 5,0 não deve ser alterado; se for superior a 5,0 (caso das amostras analisadas), deve ser corrigido para 5,0 ± 0,2 mediante adição de ácido acético 0,5N¹;

- iniciada a agitação, o pH deve ser medido em três etapas. A primeira após 15min, a segunda após 30 min e a terceira após 60 min contados a partir do final da etapa anterior. Se houver variação do pH em qualquer uma das etapas, deve-se corrigir para (5,0 ± 0,2) e repetir essa etapa até que a variação do pH seja igual ou inferior a 0,5 unidades. Se não houver variações, são desnecessárias novas medições até o final da agitação²;

- após a correção inicial de pH, a mistura é agitada por um período de 24h;

- terminada a agitação, adicionar uma quantidade “m₁” de água

---

¹ O ácido acético foi utilizado para simular as condições inadequadas mais comuns de deposição onde resíduos são colocados em conjunto com resíduos orgânicos domiciliares em lixões. Essa forma de deposição é uma condição de periculosidade de resíduo conforme NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação.

² A quantidade máxima de ácido a ser utilizada durante a operação deve ser de 4,0mL/g do material sólido da amostra (m), mesmo que as condições de pH não sejam atingidas. As amostras analisadas consumiram uma alíquota menor que o limite.

deionizada calculada pela expressão (4.2):

$$m_1 = 4m - m_2 \quad (4.2)$$

em que:

m_1 = massa de água deionizada, em g;

m = massa da amostra submetida ao ensaio, em g;

m_2 = massa do ácido acético 0,5N adicionado, em g;

- após a adição da água deionizada, a fase líquida da mistura deve ser separada da fase sólida por meio de filtração;

- a filtração terá que ser feita através de um aparelho, para este fim, que permita a separação de todas as partículas de diâmetro igual ou superior a 0,45 μm , obedecendo ao seguinte procedimento:

- montar um conjunto de filtros e pré-filtros colocando a membrana de 0,45 μm no suporte e sobre esta os filtros em ordem crescente de porosidade;
  - deixar o resíduo decantar antes de passá-lo pelos filtros;
  - passar pelo filtro a fase líquida obtida e transferir o resto do material para o filtro e aplicar vácuo ou pressão (70-106 kPa) até que toda fase líquida remanescente passe pelo filtro. Esta fase líquida deve ser manipulada de acordo com os métodos de preservação de cada parâmetro a ser avaliado, devendo ser estocada a 4°C para posterior utilização;
  - remover a fase sólida e o meio filtrante e, sem secar, pesar o conjunto. A massa sólida de resíduo é calculada pela diferença entre a massa determinada nesta etapa e a massa dos filtros.
- a solução assim obtida constitui o “lixiviado”, o qual deve ser submetido a análise química para verificação da periculosidade do resíduo, é utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica modelo AVANTA PM da CBG analítica.

4.6.5 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X, técnica que possibilita obter informações mais

precisas sobre a composição mineralógica dos materiais utilizados, apresenta algumas vantagens, pois trata-se de uma técnica rápida e não-destrutiva, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar em materiais não-cristalinos, entretanto no universo das matérias-primas cerâmicas, o número destes minerais é muito pouco significativo.

Gomes (1988) explicita a técnica de maneira simplificada, definindo que cada mineral tem sua estrutura própria, e o diagrama DRX respectivo mostra o modelo de difração da radiação X nos planos estruturais. Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico a partir do qual pode ser identificada, mesmo quando faz parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais.

Nesta técnica, tem-se que tomar cuidado com relação à representatividade da amostra, uma vez que a quantia utilizada no ensaio é extremamente pequena, quando comparada a um lote de material que se deseja caracterizar.

As análises mineralógicas foram realizadas por um aparelho de marca Shimadzu com filtro de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

4.6.6 Plasticidade

Conforme Gomes (1988), plasticidade é a propriedade que se manifesta na mudança de forma, sem ruptura de uma mistura feita com argila e água por aplicação de uma força exterior e pela retenção da forma quando a força é removida ou reduzida.

Os objetivos de se avaliar a plasticidade são:

- verificar se as argilas são suficientemente plásticas para serem usadas na confecção de produtos pelo processo de extrusão comparando com resultados de argilas padrões;
- verificar se as argilas apresentam elevada plasticidade e conseqüentemente elevada retração após secagem.

Para avaliar a plasticidade, faz-se necessária a determinação dos seguintes itens:

- água de amassamento: quantidade de água que, introduzida nas argilas, lhes confere a propriedade de se deixarem modelar;
- água de esfrelamento ou limite mínimo de plasticidade: quantidade

mínima de água pela qual a massa plástica perde sua plasticidade, tornando-se esfarelada;

-limite de liquidez: quantidade máxima de água para a argila ser considerada plástica (moldável), sendo determinado pelo aparelho chamado casagrande;

-índice de plasticidade: a faixa de umidade na qual a argila se deixa modelar (estado plástico).

O índice de plasticidade da amostra deve ser obtido utilizando-se a expressão (4.3):

$$IP = LL - LP \quad (4.3)$$

em que:

IP = índice de plasticidade;

LL = limite de liquidez;

LP = limite de plasticidade.

Os itens anteriormente colocados foram analisados na amostra padrão (argilito) e nas misturas (argilito-lama) em todas as proporções utilizadas nas formulações de massa (8, 16, 24, 32 e 40%), empregando-se o método de Atteberg, baseado nas seguintes normas: NBR 6457, para a preparação das amostras, NBR 6459, para determinação do limite de liquidez, e NBR 7180, para determinação do limite de plasticidade.

4.6.7 Análise térmica dilatométrica

A análise térmica dilatométrica tem como base as alterações dimensionais de um corpo-de-prova submetido a um aquecimento progressivo a temperaturas que chegam a 1.500°C. Estas variações dimensionais estão normalmente ligadas a eliminação de alguns constituintes, reações e transformações cristaloquímicas, sinterização e formação de fases vítreas.

O aparelho utilizado para os ensaios foi o dilatômetro da marca BP ENGENHARIA modelo RB 3000 -20, com taxa de aquecimento na ordem de 8 °C/min e temperatura final de leitura de 1.100 °C. Foram realizadas análises das misturas a seco, com todas as lamas nas proporções de 0, 8, 24 e 40%.

4.6.8 Retração linear

A retração linear de secagem (RLS) é expressa em porcentagem, e obtida a partir das medidas do comprimento dos corpos-de-prova antes e após a secagem, conforme a equação (4.4):

$$RLS (\%) = \left[\frac{C_i - C_s}{C_i} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

em que:

C_i = comprimento medido após extrusão (inicial) em mm;

C_s = comprimento medido após secagem em mm.

A retração linear de queima (RLQ) é expressa em porcentagem, e obtida a partir das medidas do comprimento dos corpos-de-prova após secagem e após queima, conforme a equação (4.5):

$$RLS (\%) = \left[\frac{C_s - C_q}{C_s} \right] \times 100 \quad (4.5)$$

em que:

C_s = comprimento medido após a secagem a 110 °C (mm);

C_q = comprimento medido após a queima (mm).

4.6.9 Módulo de ruptura à flexão

A norma NBR 13818 (Anexo C) descreve o método de medida da resistência em função de uma força de ruptura, a largura da peça, sua espessura e a distância entre seus pontos de apoio.

Este ensaio foi determinado nos corpos-de-prova após secagem e após queima, sendo determinado pelo ensaio de flexão em três pontos em deflectômetro da marca NETZSCH, e calculado pela equação (4.6):

$$MRF (Kgf/cm^2) = \frac{3 P L}{2 a^2 b} \quad (4.6)$$

em que:

P = carga atingida no momento da ruptura (Kgf);

L = distância entre apoios do corpo-de-prova (cm);

a = espessura do corpo-de-prova (cm);

b = largura do corpo-de-prova (cm);

MRF = módulo de ruptura a flexão (Kgf/cm²)

Para a conversão para MPa, foi considerada a relação: 1 MPa = 10 Kgf/cm².

Os dados apresentados referem-se à média de cinco corpos-de-prova secos e cinco corpos-de-prova queimados em cada temperatura considerada.

4.6.10 Massa específica aparente (Mea)

A massa específica aparente após secagem é determinada pelo método geométrico. O volume foi calculado a partir das medidas do comprimento, largura e espessura de cada corpo-de-prova; a massa foi determinada em balança digital, com precisão de 0,01g. A massa específica aparente foi calculada pela média da relação massa/volume dos corpos-de-prova.

A massa específica aparente das peças queimadas é determinada baseada no método escrito na norma NBR 13818, bem como no princípio de Arquimedes, utilizando-se uma balança hidrostática como meio para determinar a massa dos corpos-de-prova imersos. O cálculo é efetuado segundo a equação abaixo (4.7):

$$Mea \text{ (g/cm}^3\text{)} = \left[\frac{Ms}{Mu - Mi} \right] \times d \quad (4.7)$$

em que:

Ms = massa do corpo-de-prova seco (g);

Mu = massa do corpo-de-prova úmido (g);

Mi = massa do corpo-de-prova imerso (g);

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

4.6.11 Porosidade aparente e absorção d'água

A absorção de água é a quantidade de água que uma placa cerâmica pode absorver em contato com umidade. A capacidade de absorção de água de um produto cerâmico fornece um indicativo da porosidade aberta do produto; ou seja, o volume total de poros comunicados com o exterior e suscetíveis de ser preenchidos com um fluido auxiliado pela pressão atmosférica. O valor de absorção de água é expresso em porcentagem do aumento de massa do produto

em relação a sua massa seca quando submetido a um processo normalizado de imersão em água.

Para a determinação da porosidade aparente (PA), absorção d'água (AA), também se toma como base o método descrito na norma NBR 13818, bem como no princípio de Arquimedes, tal e qual a determinação da massa específica aparente.

Após pesagem em balança com precisão de 0,01 g, para determinação da massa seca (Ms), os corpos-de-prova queimados foram fervidos em água por 2h. Após o resfriamento, foi determinada a massa imersa (Mi); seguido pela retirada do excesso de água contido na superfície dos corpos-de-prova por meio de um pano úmido e em seguida determinada a massa úmida (Mu). Os cálculos são efetuados segundo as equações abaixo (4.8 e 4.9):

$$PA (\%) = \left[\frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \right] \times 100 \quad (4.8)$$

$$AA (\%) = \left[\frac{Mu - Ms}{Ms} \right] \times 100 \quad (4.9)$$

em que:

Ms = massa do corpo-de-prova seco (g);

Mu = massa do corpo-de-prova úmido (g);

Mi = massa do corpo-de-prova imerso (g).

4.6.12 Perda ao fogo

A perda ao fogo (PF) é expressa em porcentagem, e obtida a partir da massa dos corpos-de-prova após secagem e após queima, sendo que a diferença de massa se dá devido à volatilização de compostos durante a queima, como por exemplo carbonatos, matéria orgânica e etc.

Para determinação da perda ao fogo, utiliza-se a seguinte equação (4.10):

$$PF (\%) = \left[\frac{Ms - Mg}{Ms} \right] \times 100 \quad (4.10)$$

em que:

M_s = massa do corpo-de-prova após secagem a 110 °C (g);

M_q = massa do corpo-de-prova após queima (g).

4.6.13 Microscopia eletrônica de varredura

De acordo com Callister (2002), a técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na análise da superfície de uma amostra, através de um feixe de elétrons, o qual é refletido (retroespalhado), coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos, formando assim uma imagem da superfície da amostra. A superfície da amostra deve ser coberta com um material condutor, caso não se trate de um material condutor de eletricidade.

As amostras analisadas foram recobertas com uma camada de ouro como material condutor e analisadas com aumentos de 35x e/ou 50x e 200x, com a finalidade de observar o aspecto da superfície do material. Para este ensaio, foram utilizados os corpos-de-prova fraturados resultantes do ensaio de resistência

5. RESULTADOS

5.1 Resultados de ensaios exploratórios

5.1.1 Análise química

Os resultados das análises químicas (TAB.02) possibilitam a verificação preliminar da quantidade de mármore e/ou granitos produzidos pelas empresas, confrontando-se, assim com as informações cedidas por estas.

TABELA 02 – Análise química das amostras de lamas residuais.

Amostra/ Óxidos (%)	P.F.	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	K₂O
GM1	22,20	32,62	6,13	2,04	0,48	27,82	4,73	1,22	2,26
G2	7,44	66,76	7,35	3,00	0,58	8,57	2,11	1,11	2,49
G3	2,86	68,01	14,99	3,67	0,54	2,28	0,73	1,65	4,82
M4	41,44	5,78	0,31	0,21	0,06	41,31	9,73	0,01	0,17
GM5	19,93	32,00	5,14	1,10	0,20	24,57	5,50	1,04	1,78
GM6	15,02	45,14	7,41	2,60	0,51	21,87	2,17	1,35	3,31
M7	36,57	13,27	1,79	0,71	0,12	34,43	11,96	0,34	0,58
GM8	22,64	35,92	7,34	2,05	0,42	21,55	5,45	1,35	2,68
G9	4,50	63,89	11,69	3,13	0,51	6,52	1,44	2,13	5,53
GM10	27,67	28,01	4,82	1,95	0,52	26,30	8,03	1,04	1,15
GM11	30,34	20,79	4,10	1,44	0,37	36,55	3,91	0,94	1,24
G12	0,32	66,48	11,36	6,44	0,64	4,91	1,84	2,16	5,07

Os principais óxidos observados foram: CaO, MgO, SiO₂, Na₂O, K₂O e perda ao fogo (PF) . Com esta análise, pôde-se verificar que as amostras M7 e M4 são constituídas predominantemente por mármore, uma vez que seus teores de PF, CaO e MgO são consideravelmente altos e contrastam com os baixos teores de SiO₂, Na₂O e K₂O. Comportamento inverso ocorre nas amostras G2, G3, G9 e G12, em que predomina resíduo de granitos. As amostras restantes (GM1, GM5, GM6, GM8, GM10 e GM11) apresentam teores característicos de misturas entre mármore e granitos.

Os resultados obtidos foram compatíveis com os dados fornecidos pelas empresas das amostras: GM1, G3, M4, GM5, GM6, GM8, G9, GM10, GM11, e G12. As fornecedoras das amostras G2 e M7 declararam ter produções equivalentes de mármore e granito. Entretanto, as análises químicas demonstram predominância de granito na amostra G2 e de mármore na M7.

Com base nesses resultados, foram selecionadas quatro amostras para detalhamento nas etapas subseqüentes da pesquisa. Foi escolhida uma amostra composta predominantemente de mármore (amostra M4), duas essencialmente graníticas (amostras G3 e G9) e uma quarta com composição mista (amostra GM8).

Analisando-se as composições químicas das amostras escolhidas, nota-se que a G3 e a G9 apresentam características semelhantes, demonstrando uma forte tendência à composição de rochas silicáticas, evidenciada, sobretudo, pelos altos teores de SiO_2 e K_2O . As análises químicas de ambas são muito parecidas com a composição de granito puro (Norton 1973), o qual apresenta teor de SiO_2 por volta de 70% e Al_2O_3 em torno de 15%. Além disso, nestas amostras, percebe-se que a contribuição de mármore é praticamente nula, uma vez que o teor de perda ao fogo é demasiadamente baixo (Norton, op.cit. refere que as rochas carbonáticas apontam perda ao fogo superior a 25%). Tão baixos quanto a perda ao fogo são os teores de CaO e MgO , os quais ocorrem predominantemente em rochas carbonáticas.

As amostras G3 e G9 apresentam elevado teor de Fe_2O_3 (ambas com mais de 3%) dificultando sua aplicação em outra área da Cerâmica, além da vermelha, devido ao fato de provocar coloração avermelhada no produto cerâmico após queima.

A amostra M4 exibe características essencialmente de rochas carbonáticas, de acordo com os óxidos já referidos anteriormente. Além disso, comparando-se com os dados expostos por Santos (1989), nota-se que esta lama apresenta composição característica de um material calcário dolomítico, tanto por revelar teor de 9,73% em MgO , quanto pela relação MgO/CaO em torno de 0,23 (Santos, op.cit. demonstra que calcários dolomíticos apresentam teores de MgO entre 4,3% e 10,5%; e relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25).

Já a amostra GM8 apresenta característica mista, uma vez que revela teores consideráveis tanto de PF , CaO e MgO , como de SiO_2 , Na_2O e K_2O .

A análise química do argilito (selecionado para confecção da massa cerâmica) é descrita na TAB.03. Trata-se de um material fundente, uma vez que, apresenta teores altos de óxidos fundentes como Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O , além de uma coloração vermelha após queima, caracterizada pela presença acentuada de Fe_2O_3 .

TABELA 03 – Análise química do argilito selecionado para confecção da massa cerâmica.

P.F. (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
5,50	61,51	17,28	6,27	0,78	0,68	2,94	1,16	4,12

5.1.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Abaixo, estão representados os resultados das análises térmicas (FIG.13 a 17), as quais foram realizadas até a temperatura de 1.000°C.

FIGURA 13 - DTA amostra M4

FIGURA 14 - DTA amostra G3

FIGURA 15 - DTA amostra G9

FIGURA 16 - DTA amostra GM8

FIGURA 17 – DTA argilito

Segundo Santos (1989) e Norton (1973), o gráfico do argilito (FIG.17) mostra um pico endotérmico a aproximadamente 150°C representante de perda de água adsorvida, bem como a 570°C indicando a transformação do quartzo. Neste mesmo gráfico, é possível observar a formação de um pico exotérmico sendo formado inicialmente perto dos 900°C, indicando a nucleação da mulita.

No caso da curva de análise térmica da amostra M4 (FIG.13), é possível a verificação de um pico endotérmico muito próximo de 800°C e outro próximo a 950°C, que, ao serem confrontados com os resultados da difração, demonstram que há decomposição da dolomita ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) e da calcita (CaCO_3).

As FIG. 14 e 15, como previsto, apresentaram comportamento muito semelhantes, um pico a 570°C, correspondente às transformações de quartzo- α em quartzo- β , porém a amostra G3 (FIG.14) exibiu um pico de pequena intensidade representando a saída de carbonatos.

Já a amostra GM8 (FIG.16), conforme análise mineralógica, apresenta picos característicos tanto do mármore como do granito, uma vez que possui um pico a 570°C correspondente à transformação do quartzo, bem como picos representantes da decomposição de carbonatos (dolomita $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ e calcita CaCO_3) próximos a 800°C e 950°C, respectivamente.

5.1.3 Análise Granulométrica

No gráfico a seguir (FIG.18), encontram-se as curvas granulométricas das lamias e do argilito:

FIGURA 18 - Análise granulométrica das amostras

De acordo com os resultados das análises granulométricas (FIG.18) demonstrados pelo gráfico, nota-se que o argilito foi utilizado em uma granulometria semelhante àquela empregada no processo produtivo das empresas de Itu, apresentando assim uma granulometria relativamente grosseira (tendo menos de 10% dos grãos menores que $2\mu\text{m}$), revelando baixo índice de beneficiamento utilizado pelas empresas da região.

Esta granulometria grosseira faz com que a maioria das amostras (lamas) se apresente mais fina que o argilito sem, ao menos, ter passado por qualquer processo de beneficiamento; como ocorre, por exemplo, com as amostras M4 e GM8, as quais apresentam uma média de grãos abaixo de $10\mu\text{m}$, bem como uma porcentagem de grãos menores que $2\mu\text{m}$ (pouco maior que o argilito). No entanto, a situação se inverte quando a granulometria se torna maior que $30\mu\text{m}$ aproximadamente.

No caso da amostra G3, o argilito demonstrou-se mais fino, apesar da pequena diferença, apresentando granulometria média em torno de $15\mu\text{m}$. Já a amostra G9 foi a que obteve granulometria mais fina, ficando com 50% de grãos aproximadamente abaixo de $5\mu\text{m}$, enquanto os de maior tamanho se localizam na faixa de $30\mu\text{m}$.

Todas as lamas apresentaram possibilidade de aplicação em cerâmica, levando em consideração a distribuição granulométrica, uma vez que a média de grãos é similar ao de uma matéria-prima cerâmica não-plástica.

5.1.4 Análise segundo a NBR 10004 – resíduos sólidos: classificação

As quatro lamas foram submetidas à análise para respectiva classificação segundo a NBR 10004 pelo método de lixiviação. De acordo com a TAB.04, pode-se observar que todas as amostras apontaram resultados bem abaixo do especificado pela norma, em todos os itens.

TABELA 04- Parâmetros obtidos para as amostras de lama, segundo a NBR 10004 (lixiviado).

Parâmetro	Anexo G – NBR 10004/1987	Resultado			
		Amostra G3	Amostra M4	Amostra GM8	Amostra G9
Arsênio Total	5,0 mg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L
Bário Total	100 mg/L	6068 µg/L	306 µg/L	2580 µg/L	1315 µg/L
Cádmio Total	0,5 mg/L	<0,50 µg/L	3,27 µg/L	12,23 µg/L	7,38 µg/L
Chumbo Total	5,0 mg/L	<10,00µg/L	<10,00µg/L	<10,00µg/L	<10,00µg/L
Cromo Total	5,0 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L
Prata Total	5,0 mg/L	<2,00 µg/L	<2,00 µg/L	<2,00 µg/L	<2,00 µg/L
Selênio	1,0 mg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L

As amostras foram lixiviadas conforme a NBR 10005

No entanto, quando se trata das análises pelo método de solubilidade, apenas duas das quatro lamas estão dentro da NBR 10004. Por isso, apenas estas podem ser classificadas como classe III – Inertes, pois uma das condições para serem incluídas nesta categoria é não ter nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme anexo H da respectiva norma.

Apesar de a própria norma classificar as rochas e seus resíduos como classe III, observa-se na TAB.05 que não é bem assim que ocorre, já que elementos como: alumínio, bário, cádmio, ferro e manganês estão concentrados em teores maiores que a norma, sendo assim classificados como classe II- Não Inertes.

Esta diferença pode estar relacionada tanto com o tamanho de partículas, uma vez que as amostras M4 e G9 são aquelas com maior concentração de partículas finas, facilitando assim sua solubilização, bem como ao fato de que todo material residual das marmorarias é levado aos tanques de decantação, aumentando a possibilidade de serem encontrados elementos que não são provenientes das rochas.

TABELA 05- Parâmetros obtidos para as lamas in natura, segundo NBR10004 (solubilizado).

Parâmetro	Anexo H – NBR 10004/1987	Resultado			
		Amostra G3	Amostra M4	Amostra GM8	Amostra G9
Alumínio Total	0,2 mg/L	<1,00 mg/L	9,07 mg/L	<1,00 mg/L	112 mg/L
Arsênio Total	0,05 mg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L
Bário Total	1,0 mg/L	1032 µg/L	378 µg/L	939 µg/L	4341 µg/L
Cádmio Total	0,005 mg/L	<0,50 µg/L	0,99 µg/L	<0,50 µg/L	765 µg/L
Chumbo Total	0,05 mg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	38,52 µg/L
Cianeto	0,1 mg/L	<0,01 mg/L	<0,01 mg/L	<0,01 mg/L	<0,01 mg/L
Cloreto	250 mg/L	11,42 mg/L	30,45 mg/L	15,36 mg/L	50,87 mg/L
Cobre Total	1,0 mg/L	24,42 µg/L	190 µg/L	18,68 µg/L	13,02 µg/L
Cromo Total	0,05 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L
Fenol	0,001 mg/L	<0,20 mg/L	<0,20 mg/L	<0,20 mg/L	<0,20 mg/L
Ferro Total	0,3 mg/L	0,12 mg/L	3,23 mg/L	0,17 mg/L	99,68 mg/L
Fluoreto	1,5 mg/L	<0,50 µg/L	<0,50 µg/L	<0,50 µg/L	<0,50 µg/L
Manganês Total	0,1 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	5,14 mg/L
Nitrato	10,0 mg/L	<0,50 mg/L	<0,50 mg/L	<0,50 mg/L	2,60 mg/L
pH	.....	8,48/20 pH/°C	8,50/20 pH/°C	8,88/20 pH/°C	8,66/20 pH/°C
Prata Total	0,05 mg/L	2,56 µg/L	<2,00 µg/L	<2,00 µg/L	<2,00 µg/L
Selênio	0,01 mg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L	<10,00 µg/L
Sódio	200 mg/L	9,5 mg/L	30,0 mg/L	10,2 mg/L	87,5 mg/L
Sulfato	400 mg/L	7,59 mg/L	13,20 mg/L	7,36 mg/L	14,50 mg/L
Surfactantes	0,2 mg/L	0,16 mg/L	0,12 mg/L	0,18 mg/L	-----
Zinco Total	5,0 mg/L	0,23 mg/L	<0,10 mg/L	<0,10 mg/L	1,12 mg/L
m. da amostra**	_____	500,58	500,44	500,02	500,52

** Massa da amostra solubilizada conforme NBR 10006.

5.1.5 Difração de raios X

Pelos difratogramas abaixo (FIG.19 a 23), que representam a composição mineralógica, é possível determinar a predominância de mármore ou granito nas lamas.

FIGURA 19 - DRX amostra M4

FIGURA 20 - DRX amostra G3

FIGURA 21 - DRX amostra G9

FIGURA 22 - DRX amostra GM8

FIGURA 23 - DRX argilito

De acordo com os espectros de difração de raios-x anteriores (FIG.19 a 23), pode-se confirmar as hipóteses estabelecidas a partir dos resultados das análises químicas, em que, a amostra M4 (FIG.19) apresentou picos de calcita e dolomita demonstrando, assim, a forte presença de mármore na lama.

Já as amostras G3 e G9 (FIG.20 e 21) mostram picos intensos de quartzo, com picos de menor intensidade de albita, ortoclásio e mica, sendo que a amostra G9 apresenta também um pico de pequena intensidade de calcita.

Já na amostra GM8 (FIG.22), nota-se que há realmente uma mistura entre mármore e granitos, uma vez que, além de picos de albita, ortoclásio, mica e quartzo (presentes nos granitos), ainda se percebe picos de calcita e dolomita (presentes nos mármore).

No caso do argilito (FIG.23), é observada a presença de illita, o que demonstra ser uma argila com menor ponto de fusão, já que este tipo de argilomineral possui em sua estrutura íons de potássio. Ocorrem, também, mica e quartzo.

5.2 Resultados de caracterização das misturas

5.2.1 Avaliação da plasticidade

A avaliação da plasticidade foi realizada seguindo procedimento determinado pelas normas: NBR 6457, NBR 6459 e NBR 7180.

Com os resultados apresentados na FIG.24, evidencia-se a diminuição do índice de plasticidade das misturas conforme a adição da lama. Este comportamento era previsto, pois esta lama constitui-se unicamente de materiais não-plásticos.

Contudo, esta queda na plasticidade não deixa a mistura imprópria para o processo de extrusão, uma vez que, conforme SENAI (2002), a diminuição não é significativa, apresentando excelentes índices de plasticidade, mesmo aqueles de menor valor como o caso da mistura de 40% de lama. As formulações realizadas com lamas distintas não diferiram de forma muito significativa nos resultados, pois apresentaram uma queda proporcional à adição da lama, independente de sua composição.

A diminuição do índice de plasticidade foi acompanhada também pela dos teores do limite de plasticidade, limite de liquidez, bem como água de amassamento, evidenciando-se assim uma diminuição do consumo de água utilizado na formulação das massas, uma vez que o teor de material argiloso vai diminuindo.

FIGURA 24 – Índice de plasticidades das misturas

5.2.2 Análise térmica dilatométrica

Os resultados das análises dilatométricas (AD) estão representados nos gráficos a seguir (FIG.25 a 28):

FIGURA 25 – AD amostra M4

FIGURA 26 – AD amostra G3

FIGURA 27 – AD amostra G9

FIGURA 28 – AD amostra GM8

Com os resultados obtidos, percebe-se que a curva do argilito ilustrada no gráfico assinala para uma argila íltica conforme demonstrado por Gomes (1988), sendo esta utilizada como padrão em todos os gráficos.

Já as misturas com a amostra G3 e G9 (FIG.26 e 27) demonstraram comportamento semelhante, uma vez que ambas possuem em suas composições lama constituída de granito. Assim, a modificação que ocorre com o aumento do

resíduo é o deslocamento da retração para temperaturas maiores, porém com diferenças muito sutis, levando em consideração o argilito e a mistura com adição de 40% de lama.

Nas FIG.25 e 28 pode-se verificar uma retração a aproximadamente 900°C, seguida de dilatação que chega a uma temperatura aproximada de 1.000°C. Isto é ocasionado pela liberação dos carbonatos (chegando a 1.000°C). A amostra GM8 com adição de lama em 8% não chega a demonstrar este comportamento, por se tratar de uma lama granito/mármore, porém torna-se mais evidente com 24% e 40%, sendo que nesta última proporção as curvas mostraram comportamento extremamente semelhante.

5.2.3 Ensaios físicos

5.2.3.1 Retração

A seguir, os gráficos de retração total (FIG.29 a 32) dos corpos-de-prova à seco e após queima em cinco diferentes temperaturas:

FIGURA 29 - Mistura com amostra M4

FIGURA 30 - Mistura com amostra G3

FIGURA 31 - Mistura com amostra G9

FIGURA 32 - Mistura com amostra GM8

Pelos gráficos de retração, é possível observar que, independentemente da lama utilizada nas misturas, todas apresentaram retrações menores que o argilito (massa padrão). Além disso, conforme há adição de resíduo, os corpos-de-prova de todas as misturas diminuíram sua retração a seco, porém de maneira pouco significativa; consequência da substituição de material plástico por não-plástico, exigindo assim menor teor de água para a realização das misturas.

Já com os corpos-de-prova queimados, há aumento da retração mediante aumento da temperatura, a qual se mostra mais acentuada nas misturas com amostras G3 e G9 (FIG.30 e 31), principalmente acima de 1.000°C, pois se trata de materiais mais fundentes (a base de feldspato). Já as amostras M4 e GM8 (FIG.29 e 32) apresentaram saída de gás carbônico (decomposição da calcita e dolomita) gerando poros e diminuindo a retração.

5.2.3.2 Perda ao fogo

Adiante, seguem os gráficos do ensaio de perda ao fogo (FIG.33 a 36) em função da temperatura de queima das misturas estudadas:

FIGURA 33 - Mistura com amostra M4

FIGURA 34 - Mistura com amostra G3

FIGURA 35 - Mistura com amostra G9

FIGURA 36 - Mistura com amostra GM8

Com os resultados demonstrados nas FIG.33 a 36, nota-se que há uma diminuição gradativa da porcentagem de perda ao fogo, conforme o aumento de incorporação das amostras G3 e G9 (FIG. 34 e 35). Contrariamente, são apresentadas as misturas com as amostras M4 e GM8 (FIG.33 a 36), as quais, quando adicionadas, provocam um aumento da perda ao fogo. Estes resultados são coerentes com as respectivas análises químicas (TAB.02), uma vez que as amostras G3 e G9 apresentam um valor de PF 2,86% e 4,50% respectivamente, assim como as amostras M4 e GM8 são representadas pelos valores de 41,44% e 22,64%, devido à saída de carbonatos.

5.2.3.3 Módulo de ruptura à flexão

Os resultados do ensaio do módulo de ruptura à flexão estão representados nos gráficos a seguir (FIG.35 a 38).

FIGURA 35 - Mistura com amostra M4

FIGURA 36 - Mistura com amostra G3

FIGURA 37 - Mistura com amostra G9

FIGURA 38 - Mistura com amostra GM8

De maneira geral, conforme há o aumento na proporção de utilização de lama nas misturas, há uma queda no módulo de ruptura à flexão. Assim como o aumento da temperatura contribui diretamente para o aumento da resistência.

As misturas realizadas com a amostra G3 (FIG.36) foram as que mostraram os melhores resultados em todas as proporções e para todas as temperaturas. Já a adição da mistura M4 (FIG. 35) nas proporções acima de 24% faz diminuir significativamente a resistência à ruptura, ocasionada pela quantidade de poros formados pela saída de carbonatos.

5.2.3.4 Absorção d'água

Os resultados obtidos no ensaio de absorção d'água estão ilustrados nos gráficos seguintes (FIG.39 a 42):

FIGURA 39 - Mistura com amostra M4

FIGURA 40 - Mistura com amostra G3

FIGURA 41 - Mistura com amostra G9

FIGURA 42 - Mistura com amostra GM8

Legenda: quantidade de lama incorporada

Os índices de absorção d'água das misturas com lamas possuem valores mais altos que a amostra padrão (somente o argilito), porém as misturas com as amostras M4 e GM8 (FIG.39 e 42) apresentaram valores maiores que as demais, acompanhando os resultados de perda ao fogo, sendo assim, tornando-se inviável sua utilização acima de 16% em cerâmica vermelha, uma vez estes resultados ultrapassam ou ficam muito próximos dos valores estabelecidos por norma (menor de 20% para telhas e entre 8% e 22% para blocos).

Em todas as misturas também ocorre a diminuição da absorção com o aumento da temperatura, principalmente na mistura com a amostra G3 (FIG.40), devido ao seu teor de fundente e à ausência de carbonatos. O mesmo comportamento observado na absorção é verificado na porosidade aparente.

5.2.3.5 Massa específica aparente

Utilizando a mesma metodologia dos ensaios de absorção d'água e porosidade, foi determinada a massa específica aparente das misturas após queima, assim como a massa específica a seco determinado pelo método geométrico, cujos resultados estão expressos nos gráficos a seguir (FIG.47 a 50):

FIGURA 47 - Mistura com amostra M4

FIGURA 48 - Mistura com amostra G3

FIGURA 49 - Mistura com amostra G9

FIGURA 50 - Mistura com amostra GM8

Os valores da massa específica aparente acompanham as propriedades de absorção d'água e porosidade, uma vez, que com a adição do resíduo, há aumento da porosidade, da absorção e conseqüentemente queda da massa específica aparente, o que vai aumentando proporcionalmente com a temperatura.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A seguir (FIG.51 a 54), são apresentadas as micrografias com aumentos de 35x ou 50x obtidas das misturas confeccionadas com apenas 8% de lama, além da amostra padrão (FIG.55) nas temperaturas de 850°C.

FIGURA 51 - am.M4 (8%) – 35x

FIGURA 52 - am.G9 (8%) – 50x

FIGURA 53 - am. G3 (8%) – 50x

FIGURA 54 - am. GM8 (8%) - 50X

FIGURA 55 - argilito – 50x

Nos casos das análises anteriores, percebe-se que a adição da lama em uma proporção de 8% não causa muita alteração na textura do corpo-de-prova queimado, comparando as misturas (FIG.51 a 54) com o argilito (FIG.55), porém a mistura com amostra M4 (8%) (FIG.51) apresenta uma superfície mais irregular, com mais poros e menos homogêneos evidenciados por concentrações de cálcio na massa detectado pelo EDS.

Na mesma temperatura (850°C), foram realizadas as micrografias com o mesmo aumento, porém com adição de 40% de lama (FIG.56 a 59).

FIGURA 56 - am. M4 (40%) – 35x

FIGURA 57 - am. G9 (40%) – 35x

FIGURA 58 - am. G3 (40%) – 35x

FIGURA 59 - am. GM8 (40%) – 35x

As amostras com 40% apresentam-se da mesma forma, evidenciando-se mais a presença de poros nas amostras M4(40%) e GM8(40%) (FIG.56 a 59), já que a concentração de carbonatos é maior em comparação com as amostras M4(8%) e GM8 (8%) (FIG.51 e 54). Já as amostras G3 (8%) e G9 (8%) (FIG.57 e 58) se mostram mais homogêneas com menor quantidade de poros.

As mesmas amostras foram analisadas com maior ampliação (200x) a 850 °C conforme exposto a seguir (FIG.60 a 68):

FIGURA 60 - am. M4 (8%) – 200x

FIGURA 61 – am. G9 (8%) – 200x

FIGURA 62 - am. G3 (8%) – 200x

FIGURA 63 - am. GM8 (8%) – 200x

FIGURA 64 - argilito – 200x

FIGURA 65 - am. M4 (40%) – 200x

FIGURA 66 - am. G9 (40%) – 200x

FIGURA 67 – am. G3 (40%) – 200x

FIGURA 68 –am. GM8 (40%) – 200x

Com o aumento de 200x fica mais evidente a presença de poros principalmente das amostras M4(8%) e M4(40%) (FIG.60 e 65), justificando assim a maior porcentagem de absorção d'água destas misturas. Estas amostras contendo lama de mármore apresentam pontos isolados com alta concentração de cálcio, demonstrando assim baixa homogeneidade.

Tanto a amostra G3 (40%) quanto a G9 (40%) (FIG.66 e 67) foram processadas por meio de misturas com 40% de lama de granito, porém a amostra G9, analisada no aumento de 200x, demonstra mais poros que a amostra G3. Este comportamento vem a comprovar o maior valor da porcentagem de absorção d'água na amostra G9 (40%)

A 850 °C nota-se que a amostra G9(8%) (FIG.60) apresentou significativa quantidade de poros em comparação às demais, o que já não ocorre na temperatura de 1.050°C como demonstram as FIG.70 e 79.

Nas micrografias a seguir, são caracterizados os corpos de prova do argilito (FIG.73), das misturas com 8% de lama (FIG.69 a 82), bem como as de 40% (FIG.74 a 77), todas a 1050°C, com um aumento de 35x:

FIGURA 69 – am. M4 (8%) – 35x

FIGURA 70 – am. G9 (8%) – 35x

FIGURA 71 – am. G3 (8%) – 35x

FIGURA 72 – am. GM8 (8%) – 35x

FIGURA 73 - argilito – 35x

FIGURA 74 – am. M4 (40%) – 35x

FIGURA 75 – am. G9 (40%) – 35x

FIGURA 76 – am. G3 (40%) – 35x

FIGURA 77 – am. GM8 (40%) – 35x

Comparando as micrografias realizadas a 850°C (FIG.51 a 54) com as de 1.050°C (FIG.57 a 65), observa-se que no geral houve diminuição na porosidade, principalmente nos casos das amostras M4(8%) e GM8 (8%) (FIG.69 e 72), bem como nas amostras com 40% de lama de mármore, M4(40%) e GM8(40%) (FIG.74 e 77). A diminuição da quantidade de poros representada nas micrografias pode estar diretamente relacionada com a diminuição da absorção d'água e porosidade determinada nos ensaios físicos.

Além disso, as misturas contendo mármore que apresentaram pontos de alta concentração de cálcio a 850°C, como por exemplo as amostras M4(8%), M4(40%) e GM8(40%) (FIG.51, 56 e 59), tornaram-se mais homogêneas ao serem submetidas a uma temperatura de queima de 1.050 °C (FIG.69, 73 e 77)

Com um aumento de 200x e uma temperatura de 1.050°C, as mesmas amostras (FIG.78 a 86) obtiveram os seguintes resultados:

FIGURA 78 – am. M4 (8%) – 200x

FIGURA 79 – am. G9 (8%) – 200x

FIGURA 80 – am. G3 (8%) – 200x

FIGURA 81 – am. GM8 (8%) – 200x

FIGURA 82 - argilito – 200x

FIGURA 83 – am. M4 (40%) – 200x

FIGURA 84 – am. G9 (40%) – 200x

FIGURA 85 – am. G3 (40%) – 200x

FIGURA 86 – am. GM8 (40%) – 200x

Estes últimos ensaios demonstram uma boa sinterização do argilito (FIG.82), sem evidências de poros, sendo que todas as amostras com 8% de lama adicionada (FIG.78 a 81) se mostraram mais homogêneas e com boa sinterização.

Já no caso das amostras M4(40%) e GM8(40%) (FIG.83 e 86), ainda há presença de poros, porém apresentando-se mais homogêneas. De maneira contrária, são apresentadas as amostras com granito (FIG.79, 80, 84 e 85), as quais, assim como o argilito, se apresentaram homogêneas e com boa sinterização.

5.2.5 Análise segundo a NBR 10004 após queima

As misturas com adição de 40% de lama foram novamente submetidas à solubilização após queima e classificadas segundo a NBR 10004. No entanto,

foram realizados apenas ensaios dos elementos e das amostras que se apresentaram fora do limite (TAB.06):

TABELA 06- Resultado das amostras de lama segundo a NBR 10004 pelo método solubilizado.

Parâmetro	Anexo G – NBR 10004/1987 mg/L	Resultado			
		40% am M4 850°C	40% am M4 1050°C	40 % am G9 850°C	40% am G9 1050°C
Alumínio Total	0,2	223 µg/L	168 µg/L	231µg/L	189 µg/L
Bário Total	1,0	xxx	xxx	< 50 µg/L	< 50 µg/L
Cádmio Total	0,005	xxx	xxx	<0,92 µg/L	<0,5µg/L
Ferro Total	0,3	< 0,3 mg/L	< 0,3 mg/L	< 0,3 mg/L	< 0,3 mg/L
Manganês Total	0,1	xxx	xxx	18,64 µg/L	16,21 mg/L

As amostras foram solubilizadas conforme a NBR 10006.

Com os resultados obtidos, observa-se que a solubilidade do material diminui com o aumento da temperatura de queima, fazendo com que a mistura argila-lama se torne inerte, o que não ocorreu na análise das lamas. Isso é comprovado pelo fato de todos os resultados apresentarem-se menores que o estabelecido por norma, com exceção das amostras M4 e G9 queimadas a 850°C, onde o elemento alumínio se apresenta respectivamente 0,023 mg/L e 0,031 mg/L maior que o limite aceito, porém são diferenças muito pequenas e muito próximas do permitido, sendo diminuídas ainda mais com o aumento da temperatura.

Isso se torna um ponto extremamente importante no desenvolvimento do trabalho, uma vez que algumas lamas, ao serem descartadas, são consideradas não-inertes, mas ao serem utilizadas num processo cerâmico (sob altas temperaturas), essa condição muda para inerte.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos nas análises químicas, bem como nas análises por difração de raios X e análise térmica diferencial, revelaram que as laminas estudadas constituem resíduos compostos essencialmente por mármore (uma amostra), granito (duas amostras) e mármore/granitos em quantidades equivalentes (uma amostra).

Fato curioso é que, mesmo sendo utilizados métodos e máquinas muito parecidos no processo produtivo de beneficiamento das rochas nas marmorarias (observação efetuada em campo), as laminas exibiram granulometrias distintas, o que provavelmente influenciou nos resultados segundo a NBR 10004, em que o menor tamanho de partícula pode contribuir para a obtenção de resultados além dos limites permissíveis no processo de solubilização, porém torna-se extremamente importante ressaltar que o material se enquadra na NBR 10004 após o processamento cerâmico, no qual a temperatura contribui para a não-solubilização do material.

Os resultados obtidos acerca do módulo de ruptura à flexão com os corpos-de-prova a seco demonstraram que o argilito (amostra padrão) apresentou valor de 4,62 MPa, havendo diminuição de seu valor conforme aumento da incorporação de resíduo, sendo reduzido para valores próximos a 2MPa para todos os resíduos, com adição de até 40%.

A queda ocorrida no módulo de ruptura pode ser considerada normal ao ser comparada a outros trabalhos realizados com o resíduo da serragem da rocha, como por exemplo de Xavier (2002), em que a adição do resíduo até uma faixa de 20% acarretou uma queda nesta propriedade de aproximadamente 5 MPa (amostra padrão) para 3,5 MPa. Verifica-se então que a diminuição do módulo de ruptura à flexão a seco é gerada principalmente pela diminuição da plasticidade, devido à adição de lama (material não-plástico).

A massa específica aparente a seco demonstra tendência semelhante ao módulo de ruptura, uma vez que há uma queda em seus valores, devido ao aumento da incorporação de matéria-prima não-plástica, dificultando seu empacotamento e reduzindo seu adensamento.

Constata-se, de maneira geral, que todas as lamas incorporadas provocam diminuições no desempenho do produto queimado, principalmente na faixa de temperatura entre 850°C a 950°C; todavia, os produtos continuam atendendo de forma satisfatória os requisitos exigidos pelas normas de especificações dos produtos de cerâmica vermelha.

Houve uma diminuição bem significante do módulo de ruptura à flexão (MRF) na temperatura de 850°C, mesmo com adição de apenas 8% de lama residual, caindo de 24,25 MPa (massa padrão) para 17,73 MPa na amostra M4, bem como 11,43 MPa na amostra G9. Nota-se que o material estudado apontou resultados invariavelmente superiores ao ser comparado com os valores máximos alcançados em outros trabalhos (TAB.07), conforme segue:

TABELA 07 – Resultados de módulo de ruptura à flexão encontrados em outros trabalhos.

Autor	Temperatura	% de resíduo incorporado	MRF máximo obtido (MPa)
Xavier et al (2002)	950 °C	5%	12 MPa
Mothé Filho et al (2002)	1.000 °C	5%	10,1 MPa
Ávila Júnior et al (2002)	850 °C	35%	13,27 MPa

As misturas queimadas com a amostra M4 apresentaram comportamento bem distinto, pois o módulo de ruptura à flexão, notadamente com incorporação acima de 24%, mostrou valores abaixo do material à seco, decorrência da saída de CO₂, o qual proporcionou ao material quantidade significativa de poros, chegando até a esfarelar o mesmo.

Os valores de absorção d'água e porosidade também demonstram comportamento semelhante nas temperaturas entre 850°C a 950°C, em que a amostra G3 apresenta melhores resultados para incorporações menores que 24%, como por exemplo 9,66%, 7,95% e 7,42% com 8% de resíduo nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente. Nesta proporção, a amostra G9 foi a que resultou os piores valores, chegando a 14,43%, 11,99% e 9,55% para 8% e nas mesmas temperaturas anteriores, porém sendo diminuídos conforme o aumento de temperatura. Este comportamento a baixas temperaturas pode ser comprovado pela microscopia, onde a mistura com 8% de amostra G9 se mostra bem porosa.

Usando a mesma comparação realizada para o módulo de ruptura à flexão, comprova-se que mesmo os menores valores de absorção d'água apresentados ainda possuem melhor desempenho que a maioria dos outros trabalhos realizados (TAB.08), como pode ser observado a seguir:

TABELA 08 – Resultados do ensaio de absorção d'água encontrados em outros trabalhos.

Autor	Temperatura	% de resíduo incorporado	% de absorção d'água
Xavier et al (2002)	850 °C	5%	20%
Mothé Filho et al (2002)	900 °C	5%	19,4%
Ávila Junior et al (2002)	800 °C	20%	12,20%

Com o aumento da incorporação da lama a partir de 24%, a amostra G9 deixa de mostrar os piores resultados para absorção, dando espaço para a amostra M4, que chegou a atingir valores de até 25,70%, 24,50%, 23,72% e 20,00% com 40% de adição nas temperaturas respectivas de 850°C, 900°C, 950°C e 1.000°C. Estes resultados podem ser verificados pelas micrografias, nas quais o material exibiu aspecto poroso, principalmente ao se tratar da mistura com a amostra M4(40%), e em menor proporção com a GM8 (40%).

A maioria das misturas realizadas com os resíduos está de acordo com o projeto de norma 02:101.01-006 (2005) e as NBR 15270-1 e NBR 15270-2 (2005) que definem requisitos de produtos de cerâmica vermelha, tais como telhas e blocos de vedação e estrutural. Isto porque é estabelecido para telhas o máximo de 20% de absorção d'água, enquanto que para ambos os blocos, os valores entre 8% e 22%.

Assim, os corpos-de-prova confeccionados com as amostras G3 e G9 (granito) poderiam ser utilizados, de acordo com este requisito, sem apresentar nenhum problema até a máxima porcentagem estudada (40%), mesmo a amostra G9 apontando os piores resultados até 24%, pois seus valores máximos de absorção chegaram respectivamente a 17,33% e 14,24%, e ainda na menor temperatura utilizada (850°C).

Já as amostras M4 e GM8 (contêm mármore), em alguns casos, ficaram fora ou bem nos limites estabelecidos. A GM8 ficou muito próxima dos limites, principalmente para telha (máximo 20%), com adição de 40% a 850°C e

900°C, mostrando valores de 20,25% e 19,37%, respectivamente. Enquanto isso, a amostra M4 se apresentou fora em mais proporções, como em 24%, 32% e 40% de lama adicionada a 850°C; com 40%, a mesma situação ocorre também nas temperaturas de 900°C, 950°C e 1.000°C.

Em conjunto, os resultados de perda ao fogo e retração total vêm como reforço às informações já extraídas dos outros ensaios físicos, pois demonstraram-se coerentes, visto que o menor valor obtido de perda ao fogo foi o da amostra G3, seguido respectivamente pelas amostras G9, GM8 e M4, inversamente ocorrido com a retração do material, em que as amostras G3 e G9 apresentaram maior retração, comprovada pelas análises dilatométricas, nas quais o aumento da dilatação se faz presente com o aumento do teor de mármore.

Estes fatores comprovam que, com o aumento da introdução de materiais contendo carbonatos, se diminuem de maneira mais acentuada a retração, o módulo de ruptura à flexão, a massa específica aparente e, conseqüentemente, aumentando a porosidade e a absorção d'água.

7. CONCLUSÕES

Após discussão dos resultados, chega-se à conclusão de que é viável a utilização de lama residual de marmorarias, porém destacam-se algumas ressalvas, a saber:

- as lamas provenientes de amostras contendo maior concentração de granito podem ser incorporadas em até 40% em massa, pois, no geral, ao serem adicionadas em massa vermelha, proporcionam melhores resultados que as de mármore, principalmente no que diz respeito às propriedades afetadas pela quantidade de poros (como módulo de ruptura à flexão e absorção d'água);
- no caso de lamas com maior concentração de mármore, é viável sua utilização em quantidades limitadas a 16% (temperaturas mais elevadas), isso devido tanto à queda de desempenho com a sua adição na massa, quanto ao aspecto superficial que também é comprometido em concentrações maiores.

Dentro das limitações estabelecidas na sua utilização, é possível atender aos requisitos definidos por normas de produtos de cerâmica vermelha, bem como garantir, com determinada tranquilidade, um bom desempenho dos produtos fabricados com as misturas entre as lamas e o argilito.

A viabilidade de sua utilização é reforçada principalmente pelos benefícios trazidos ao meio ambiente, uma vez que este tipo de resíduo não seria mais lançado em aterros, lixões e terrenos baldios, evitando qualquer tipo de contaminação no solo, já que, de acordo com a análise realizada, duas das quatro amostras situam-se fora da NBR 10004 pelo método de solubilização.

Os melhores resultados obtidos com as lamas de granito demonstram uma grande vantagem, pois o granito ocupa o primeiro lugar do total de rochas extraídas no Brasil, representando uma porcentagem de 55% (3,5 milhões de toneladas/ano), enquanto que as rochas carbonáticas perfazem 14% (0,9 milhão de toneladas) da produção nacional (Chiodi Filho, 2005).

Outra vantagem para o aproveitamento dessas lamas refere-se à possibilidade de utilizá-las em seu estado natural, ou seja, sem moagem, sem

umedecimento e sem qualquer beneficiamento adicional. Comprovou-se, neste trabalho, que a granulometria e o grau de umedecimento apresentado naturalmente pelas lamas são aceitáveis para o processo de fabricação de cerâmica vermelha.

Assim, a correta utilização das lamas residuais disponíveis nas milhares marmorarias brasileiras, além de proporcionar benefícios econômicos às empresas dos setores de Cerâmica e de Rochas Ornamentais, poderá representar uma importante contribuição para a redução dos impactos ambientais produzidos pela inadequada disposição desses resíduos em todo o território nacional. Contribuirá, ainda, para a redução da quantidade de argila (bem mineral exaurível) extraída nas jazidas pelas empresas do setor cerâmico.

Por isso, nesta pesquisa, apresenta-se uma proposta metodológica erigida sobre dados químicos, mineralógicos e tecnológicos, que visa contribuir para o aproveitamento desses resíduos, em apoio e referência a trabalhos futuros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S.L.M; PONTES, I.F. Aproveitamento de rejeitos de pedreiras e finos de serrarias de rochas ornamentais brasileiras. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1º, novembro 2001, Salvador, Anais...Bahia, 2001. p.89-94.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 10005).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 10006).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 10004).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo – Determinação do limite de liquidez: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. (NBR 6459).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo – Determinação do limite de plasticidade: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. (NBR 7180).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaios: projeto. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. (Projeto 02:101.01-006).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos – Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos: projeto. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (Projeto 02:101.01-002/1).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos – Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos: projeto. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (Projeto 02:101.01-002/2).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for compressive strenght of dimension stone. Philadelphia: ASTM, 1999. (ASTM C-615).

ANICER. Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Disponível em www.anicer.com.br. Acesso em 27 nov. 2005.

ÁVILA JUNIOR, M.M.; FERREIRA, H.S.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; LIRA H.L., FERREIRA H.C. Expansão por umidade (EPU) de blocos cerâmicos alternativos utilizando rejeito de granito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46º., maio 2002, São Paulo, Anais... São Paulo, 2002. 1 CD-ROM.

CALLISTER JUNIOR, W.D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.

CARVALHO, M.R.C.; CARRISSO, R.C.C.; COSTA, M.S.V. Avaliação de granitos ornamentais do Sudeste através de suas características tecnológicas. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1º, fevereiro 2005, Espírito Santo, Anais...Espírito Santo, 2005. 1 CD-ROM.

CHIODI FILHO, C. Balanço das exportações brasileiras de rochas ornamentais e de revestimento em 2004 – Novo recorde histórico de crescimento. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1º, fevereiro 2005, Espírito Santo, Anais...Espírito Santo, 2005. 1 CD-ROM.

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

GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GOBBO, L.A.; MELLO, I.S.C.; QUEIRÓZ, F.C.; FRASCÁ, M.H.B.O. Aproveitamento de Resíduos Industriais. In: MELLO, I.S.C. A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no Estado de São Paulo. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo S.A., 2004. p.129-152.

JOHN, N.M. Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. 2000. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo.

MELLO, I.S.C. A cadeia produtiva paulista de rochas ornamentais e para revestimento: situações, desafios, e alternativas para inovação e competitividade dos elos de produção. In: MELLO, I.S.C. A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no Estado de São Paulo. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo S.A., 2004. p.27-80.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.L. Utilização de resíduos da serragem de granito na fabricação de blocos cerâmicos em escala piloto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46º., maio 2002, São Paulo, Anais... São Paulo, 2002. 1 CD-ROM.

MOREIRA, J.M.S., FREIRE, M.N. E HOLANDA, J.N.F. Utilização do resíduo de serragem de granito proveniente do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. Cerâmica, v.49, n.312, p.262-267, out/dez 2003.

MOTHÉ FILHO, H.F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C.G. O uso do resíduo do mármore e granito para indústria da cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46º., maio 2002, São Paulo, Anais... São Paulo, 2002. 1 CD-ROM.

MOTHÉ FILHO, H.F.;POLIVANOV H.; MOTHÉ C.G. Bloco estrutural contendo rejeito da indústria de mármore e granito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47º, junho 2003, São Paulo, Anais... São Paulo, 2003. 1 CD-ROM.

NORTON, F.H.Introdução à Tecnologia Cerâmica. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1973.

SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia das Argilas, volume 1.São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda,1989.

SENAI-SP. Apostila: Determinação da umidade e plasticidade. São Paulo,2002.17p.

SILVA, S.C. Caracterização do resíduo de serragem de blocos de granito. Estudo do potencial de aplicação na fabricação de argamassas de assentamento e de tijolos de solo-cimento.1998.Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

VIEIRA, C.M.F.; SOARES, T.M.; MONTEIRO, S.N., PEITER, C.C.; DUAİLBI FILHO, J. Efeito da adição de resíduo do corte de granito de Santo Antônio de Pádua-RJ em massa cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47º, junho 2003, São Paulo, Anais... São Paulo, 2003. 1 CD-ROM.

XAVIER, G.C.; SABOYA JUNIOR, F.; ALEXANDRE, J.; SOARES, M.P.S. Aditivo mineral: uso do rejeito de mármore e granito na massa de conformação de cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46º., maio 2002, São Paulo, Anais... São Paulo, 2002. 1 CD-ROM.