



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Estudo da combinação de resíduo de scheelita,
pó de pedra e manipueira com aglomerantes
para produção de tijolos ecológicos**

Ricardo Eugênio Barbosa Ramos Filho

Orientador:
Prof. Dr. Wilson Acchar

Janeiro de 2021
Natal – RN

RICARDO EUGÊNIO BARBOSA RAMOS FILHO

**Estudo da combinação de resíduo de scheelita,
pó de pedra e manipueira com aglomerantes
para produção de tijolos ecológicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

Janeiro de 2021

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Ramos Filho, Ricardo Eugenio Barbosa.

Estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes para produção de tijolos ecológicos / Ricardo Eugenio Barbosa Ramos Filho. - 2021.
155f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2021.
Orientador: Dr. Wilson Acchar.

1. Tijolo ecológico - Tese. 2. Resíduos de scheelita - Tese. 3. Economia circular - Tese. 4. Manipueira - Tese. 5. Pó de pedra - Tese. I. Acchar, Wilson. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Elaborado por Raimundo Muniz de Oliveira - CRB-15/429

Como citar:

RAMOS FILHO, R. E. B. **Estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes para produção de tijolos ecológicos.** 155 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, Natal / RN, 2020.

RAMOS FILHO, R. E. B. **Study of scheelite residue, stone powder and cassava wastewater combination with binders for production of ecological bricks.** 155 pg. Theses (Doctorate). Federal University of Rio Grande do Norte, Technology Center, Postgraduate Program in Materials Science and Engineering - PPGCEM, Natal / RN, 2020.

ATA Nº 246/2020 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO **RICARDO EUGÊNIO BARBOSA RAMOS FILHO** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos quinze dias do mês de janeiro de dois mil e vinte e um, às nove horas, em sala virtual realizada na plataforma "google meet", realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes para produção de tijolos ecológicos", do Doutorando Ricardo Eugênio Barbosa Ramos Filho, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Wilson Acchar. A Banca Examinadora foi composta por: Wilson Acchar (Orientador e Presidente da Banca) – UFRN; Jaqueligia Brito da Silva (Examinadora Externa ao Programa) – UFRN; Vamberto Monteiro da Silva (Examinador Externo à Instituição) – IFPB; Sheyla Karolina Justino Marques (Examinadora Externa à Instituição) – IFAL; e Priscylla Cinthya Alves Gondin (Examinadora Externa à Instituição) – IFRN. Inicialmente, o Orientador expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra ao Candidato para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição do Candidato, o Presidente passou a palavra aos Examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e ao Doutorando que se retirassem da sala virtual para que a Banca proferisse o julgamento. Posteriormente, solicitou o retorno do Candidato e, em seguida, foi comunicado que o aluno Ricardo Eugênio Barbosa Ramos Filho foi aprovado na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final do trabalho deverá ser submetida, via SIGAA, para fins de homologação, no prazo de 90 dias, contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, o Candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Tese de Doutorado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo Candidato ao título.

Prof. Dr. Wilson Acchar
Orientador e Presidente da Banca

Prof.^a Dr.^a Jaqueligia Brito da Silva
Examinadora Externa ao Programa

Prof. Dr. Vamberto Monteiro da Silva
Examinador Externo à Instituição

Prof.^a Dr.^a Sheyla Karolina Justino Marques
Examinadora Externa à Instituição

Prof.^a Dr.^a Priscylla Cinthya Alves Gondin
Examinadora Externa à Instituição

Ricardo Eugênio Barbosa Ramos Filho
Candidato



Emitido em 15/01/2021

ATA DE DEFESA DE TESE Nº 4/2021 - PPGCEM/CCET (12.10)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 20/01/2021 11:33)
JAQUELIGIA BRITO DA SILVA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CIV/CT (14.17)
Matrícula: 2331385

(Assinado digitalmente em 18/01/2021 15:21)
WILSON ACCHAR
COORDENADOR DE CURSO - TITULAR
PPGCEM/CCET (12.10)
Matrícula: 1149564

(Assinado digitalmente em 18/01/2021 16:58)
SHEYLA KAROLINA JUSTINO MARQUES
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 046.997.744-23

(Assinado digitalmente em 20/01/2021 11:22)
PRISCYLLA CINTHYA ALVES GONDIM
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 034.024.404-66

(Assinado digitalmente em 19/01/2021 11:12)
VAMBERTO MONTEIRO DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 674.568.634-15

(Assinado digitalmente em 20/01/2021 10:21)
RICARDO EUGENIO BARBOSA RAMOS FILHO
DISCENTE
Matrícula: 20161025753

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufm.br/documentos/> informando seu número: **4**, ano: **2021**, tipo: **ATA DE DEFESA DE TESE**, data de emissão: **18/01/2021** e o código de verificação: **982404719f**

Dedico esse trabalho
aos meus pais,
Ricardo e Lúcia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pelo dom da vida e graças recebidas e a Arte de Luz da qual pratico desde criança, a Arte Mahikari. Agradeço meus pais Ricardo e Lúcia pelo incontável apoio e orientações, bem como aos meus irmãos Lucila e Rafael e a todos os meus familiares. A minha gratidão as pessoas e instituições que contribuíram para o meu trabalho:

- Ao meu orientador de doutorado o Professor Dr. Wilson Acchar que aceitou meu projeto de pesquisa, deu liberdade para o desenvolvimento de ideias, além de toda uma estrutura organizada do laboratório Lapfimc;
- Ao Professor Dr. Vamberto Monteiro da Silva que atuou com muito empenho, mesmo vindo da Paraíba para me dar instruções e apoio na execução do projeto, dando rumo as minhas ideias;
- Aos Professores Doutores na etapa de qualificação, Sheyla Marques, Priscylla Gondin e Paulo Alysso pelas orientações e sugestões;
- A todos os amigos e companheiros de trabalho do Lapfimc, pelo companheirismo e apoio no trabalho;
- Agradeço aos responsáveis e aos técnicos dos laboratórios com os quais pude executar os ensaios em especial aos laboratórios da UFRN: Labpfimc, Laboratório de Caracterização de Materiais, Laboratório de Solos, Laboratório de Materiais de Construção Civil, Labpemol, EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do RN), ao Lanano (Laboratório de nanomateriais) do IFPB ao Laboratório de Bioagri em Paulista-PE;
- Agradeço a UFRN e o PPGCEM por toda a estrutura e apoio fornecidas e a Capes pelo apoio financeiro pela bolsa fornecida para esse doutorado;
- Agradeço as empresas fornecedoras dos resíduos: empresa de farinha em Lagoa Nova e a empresa AF de Macêdo, localizada em Brejinho pelo fornecimento da manipueira; empresa Tomaz Salustino pelo fornecimento de resíduo de scheelita e por todo apoio na coleta; Mineração São Vicente (BA) e Pedreira Potiguar (Macaíba, RN) pelo fornecimento de pó de pedra.

Enfim, a todos que participaram direta ou indiretamente para que eu concluísse o trabalho, meu muito obrigado!!

“Vitória é igual a fé em Deus, determinação e esforço”.

Lúcia Maria Moura Ramos.

RESUMO

A elevada quantidade de resíduos do extrativismo mineral e vegetal, que causam graves impactos ambientais quando depositados de forma inadequada, pode ser largamente aproveitada pela indústria da construção civil, uma das maiores consumidoras dos recursos naturais do planeta, promovendo uma economia circular. Diversas pesquisas têm sido realizadas com a utilização de resíduos em materiais de construção, destacando-se o tijolo solo-cimento, também chamado de tijolo ecológico. Realizando-se uma pesquisa sistemática, foi verificada a utilização em materiais de construção de resíduo de scheelita e pó de pedra, que são gerados em grandes quantidades no Estado do Rio Grande do Norte. Em substituição à água de hidratação, tem sido utilizada a manipueira, o rejeito líquido do processo de beneficiamento da mandioca para produção de farinha. Visando um tijolo ecológico para uso na sociedade, que substitua o solo e a água por subprodutos, é desenvolvido este estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com adição de aglomerantes. Foi realizada a caracterização física, química e mineralógica dos resíduos e em seguida o ensaio de compactação para se avaliar a melhor combinação da mistura dos subprodutos minerais, sendo determinada em 50% de cada. Foram realizados ensaios tecnológicos, em corpos de prova cilíndricos com adição de cimento e/ou cal hidratados com água, obtendo-se resultados satisfatórios para as formulações com cimento. Essas formulações com cimento foram utilizadas para produção dos tijolos, tendo adição de manipueira, em substituição à água, em 11% com relação à massa total dos resíduos sólidos. Os ensaios tecnológicos dos tijolos apresentaram resultados satisfatórios, justificados pelo elevado empacotamento entre os minerais e pelas propriedades da manipueira, sendo observadas fases cimentícias nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. O tijolo ecológico mostra-se promissor para utilização como alvenaria de vedação, podendo ser competitivo no mercado pelo baixo custo e fácil disponibilidade dos subprodutos minerais e vegetais, destacando-se a formulação com 9% de adição de cimento à mistura de resíduos.

Palavras-chave: Tijolo ecológico. Resíduo de scheelita. Pó de pedra. Manipueira. Economia circular.

ABSTRACT

The high quantity of residues from mineral and vegetal extraction, which cause serious environmental impacts when improperly deposited, can be widely used by the construction industry, one of the largest consumers of the planet's natural resources, promoting a circular economy. Several researches have been carried out with the use of residues in construction materials, with emphasis on the soil-cement brick, also called ecological brick. Carrying out a systematic research, it was verified the use of scheelite residue and stone powder in construction materials, which generate large quantities in the State of Rio Grande do Norte. In place of the hydration water, cassava wastewater, the liquid waste from the process of processing cassava for the production of flour, has been used. Aiming at an ecological brick, for use in society that replaces soil and water for waste, is developed this study of scheelite residue, stone powder and cassava wastewater combination with the addition of binders. The physical, chemical and mineralogical characterization of the materials was carried out. Then the compaction test was carried out to evaluate the best combination of the solid waste mixture, being determined in 50% of each residue. Technological essays were carried out on cylindrical specimens with addition of cement and / or lime hydrated with water, obtaining satisfactory results for cement formulations. These cement formulations were used in the production of bricks, with the addition of cassava wastewater, replacing water, by 11% in relation to the total mass of solid waste. The technological essays of the bricks showed satisfactory results, justified by the high packaging between the residues and properties of the cassava wastewater, being observed cement phases in the analysis of Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. The ecological brick is promising for use as sealing masonry, being able to be competitive in the market due to the low cost and easy availability of the wastes, highlighting the formulation with 9% addition of cement to the waste mixture.

Keywords: Ecological brick. Scheelite residue. Stone powder. Cassava wastewater. Circular Economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Análise da plasticidade do solo.	23
Figura 2.2– Exemplo de prensa de tijolo solo-cimento.....	27
Figura 2.3- Processo do beneficiamento de scheelita.....	31
Figura 2.4 -Constituintes finais do beneficiamento de scheelita.....	32
Figura 2.5 - Resíduo de scheelita fino (esquerda) e grosso (direita).....	33
Figura 2.6- Formas de classificação dos agregados.	36
Figura 2.7 – Processo de beneficiamento de brita.	39
Figura 2.8 – Manipueira armazenada em um tonel.	41
Figura 2.9 – Formação de ácido cianídrico.	42
Figura 2.10 - Fluxograma de beneficiamento de mandioca.	45
Figura 2.11 – MEV de fécula de mandioca.	47
Figura 2.12 - Tipos de cal para construção.	48
Figura 2.13 - Formação de C-S-H em solo-cal.....	49
Figura 2.14 - Modelo de uma pasta de cimento Portland.....	56
Figura 2.15 - Representação diagramática da interface pasta-agregado.....	57
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.	67
Figura 3.2 – Coleta de resíduo de scheelita.	68
Figura 3.3 – Britagem da Mineração São Vicente.	68
Figura 4.1 –Análise granulométrica do resíduo de scheelita.	80
Figura 4.2 - Resultado do ensaio de DRX do resíduo de scheelita.	82
Figura 4.3 – MEV de resíduo de scheelita em 50X de magnitude.....	83
Figura 4.4 – MEV de resíduo de scheelita em 600X de magnitude.....	84
Figura 4.5 - MEV de resíduo de scheelita em 1.000X de magnitude.	85
Figura 4.6 – Análise granulométrica do pó de pedra.	86
Figura 4.7 - DRX do pó de pedra.	88
Figura 4.8 – MEV de pó de pedra com 50X de magnitude.....	89
Figura 4.9 – MEV de pó de pedra em 600X de magnitude.	90
Figura 4.10 - MEV de pó de manipueira em 100X de magnitude.....	93
Figura 4.11 – MEV de pó de manipueira com 500X de magnitude.	94
Figura 4.12 – Curva de compactação para 50% de cada resíduo e água.....	96
Figura 4.13 – Curva de compactação para 50% de cada resíduo e manipueira.	97

Figura 4.14 – Gráfico da absorção de água para os CPC.....	99
Figura 4.15 - Gráfico da absorção de água para os tijolos.....	101
Figura 4.16– Resistência à compressão simples para os CPC.....	103
Figura 4.17 – Resistência à compressão simples dos tijolos.	106
Figura 4.18 – Gráfico da perda de massa das formulações.....	111
Figura 4.19 – Casa de tijolo resíduos-cimento com manipueira.....	112
Figura 4.20 – MEV da formulação R6CH na magnitude de 100X.	113
Figura 4.21 – MEV com visualização das partículas dos resíduos.....	114
Figura 4.22 - Resultado do ensaio de EDS da partícula lamelar.....	115
Figura 4.23 - MEV da formulação R6CH com magnitude de 12.000X.	116
Figura 4.24– MEV da formulação R6C na magnitude de 100X.....	117
Figura 4.25 – MEV da formulação R12C na magnitude de 1000X.....	118
Figura 4.26 – MEV da formulação R6C na magnitude de 5.000X.....	119
Figura 4.27 – MEV da formulação R12C na magnitude de 15.000X.....	120
Figura 4.28 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 500X.....	121
Figura 4.29 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 500X.....	121
Figura 4.30 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 6.000X.....	122
Figura 4.31 - MEV da formulação RM12C para 7 dias em 20.000X.....	123
Figura 4.32 – DRX de uma amostra da formulação R6CH.	124
Figura 4.33 – DRX de uma amostra da formulação R6C.	125
Figura 4.34 – DRX de amostras dos tijolos nas formulações RM6C.....	126
Figura 4.35 - Processos químicos na mistura de resíduos-cimento.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparativo da concentração de elementos da manipueira.....	44
Tabela 3.1 – Proporção de resíduos nos ensaios de compactação.....	72
Tabela 3.2 – Nomenclaturas das formulações para os CPC.....	73
Tabela 3.3 – Nomenclaturas das formulações para os tijolos.	74
Tabela 4.1 – Percentual dos constituintes do resíduo de scheelita.....	80
Tabela 4.2 – Porcentagem dos constituintes do pó de pedra.	87
Tabela 4.3 - Análise de sólidos, cianeto e pH da manipueira.....	90
Tabela 4.4 –Concentração de elementos na manipueira.	92
Tabela 4.5 – Porcentagem dos constituintes da manipueira.....	92
Tabela 4.6– Resultados do ensaio de compactação da mistura de resíduos.....	94
Tabela 4.7– Resultado da absorção de água para CPC.	98
Tabela 4.8 - Ensaio de absorção de água para os tijolos.....	100
Tabela 4.9– Resistência à compressão simples para os CPC.	102
Tabela 4.10 –Resistência à compressão simples para os tijolos.	105
Tabela 4.11 – Valores médios de perda de massa.	110

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABPC – Associação Brasileira de Produtores de Cal.

ACP – Associação de Cimento Portland.

ANEPAC – Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção.

CBC – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

CN – Cianeto.

CPC – Corpos de Prova Cilíndricos.

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado.

C-A-H – Aluminato de cálcio hidratado.

C-A-S-H – Aluminossilicato de cálcio hidratado.

C-S-K-H - Silicato de cálcio hidratado com potássio.

C-N-K-H – Silicato de cálcio hidratado com sódio.

DNER - Departamento Nacional de Estradas e Rodagem.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral.

DRX – Difração de Raios X.

EMPARN - Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations - Organização de alimentos e agricultura das Nações Unidas.

FRX – Fluorescência de Raios-X.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IFPB - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

OSHA – Occupational Safety and Health Administration – Administração de Saúde e Segurança Ocupacional.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivo Geral	21
1.2 Objetivos Específicos.....	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 Tijolo Solo-aglomerante	22
2.1.1 Resíduos em tijolos solo-aglomerante.....	27
2.2 Resíduo do Beneficiamento de Scheelita	29
2.2.1 A scheelita.....	30
2.2.2 Beneficiamento da scheelita.....	31
2.2.3 Aplicação do resíduo de scheelita	33
2.3 Pó de pedra	35
2.3.1 Brita	36
2.3.2 Processo de britagem	38
2.3.3 Aplicação do pó de pedra.....	39
2.4 Manipueira.....	40
2.4.1 Processo de beneficiamento da mandioca	44
2.4.1 Aplicação da manipueira.....	46
2.5 Cal Hidratada	47
2.6 Cimento.....	49
2.6.1 Classificação.....	51
2.7 Empacotamento e dispersão de partículas	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 Coleta e caracterização físico-química.....	67
3.1.1 Análise Granulométrica e massa específica dos resíduos sólidos	69
3.1.2 Caracterização química e mineralógica dos resíduos sólidos	70
3.1.3 Caracterização físico-química da manipueira.....	71
3.2 Definição das formulações	71
3.2.1 Produção dos corpos de prova cilíndricos.....	74
3.2.2 Produção dos tijolos	75
3.3 Ensaio tecnológicos	76
3.4 Caracterização das fases formadas	78

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1 Caracterização físico-química do resíduo de scheelita	79
4.2 Caracterização físico-química do pó de pedra	85
4.3 Caracterização físico-química da Manipueira	90
4.4 Ensaio de compactação	94
4.5 Ensaio de Absorção de água	98
4.5.1 Ensaio de Absorção de água para CPC	98
4.5.2 Ensaio de Absorção de água para os tijolos	100
4.6 Resistência à compressão simples	102
4.6.1 Resistência à compressão simples em corpos de prova cilíndricos	102
4.6.2 Resistência à compressão simples em tijolos	105
4.7 Durabilidade modificada nos tijolos.....	110
4.8 Análise morfológica e química MEV/EDS	113
4.9 Análise das fases formadas por DRX	123
4.10 Análise da combinação resíduos sólidos-manipueira-cimento	127
4.11 Correlação entre propriedades, desempenho, processamento e estrutura.....	130
4.12 Sistema Construtivo	132
4.13 Análise do custo-benefício do tijolo ecológico produzido	134
4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	139
REFERÊNCIAS	142

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil representa um segmento importante na geração de emprego e renda na economia brasileira, mas consome uma quantidade expressiva de recursos naturais e de energia em seus processos produtivos, gerando significativa poluição por meio de resíduos sólidos e gases, especialmente o dióxido de carbono, sendo estimado em cerca de 0,9 a 1,1 toneladas emitidas na atmosfera para cada tonelada de cimento (FONSÊCA, 2018). Segundo o Conselho Brasileiro de Construção Sustentável (CBCS, 2014), a indústria de construção civil consome mais da metade dos recursos naturais do planeta.

Dentre as alternativas para construções mais sustentáveis tem-se a utilização dos tijolos solo-cimento, também chamado de tijolo ecológico, composto por uma mistura compactada de solo, cimento e água em proporções adequadas, promovendo reações químicas pela hidratação do cimento e por combinação com minerais e compostos orgânicos do solo. Após a cura do tijolo, ocorre um aumento considerável de resistência mecânica, durabilidade e impermeabilidade.

Esse tijolo apresenta diversas vantagens com relação aos tijolos cerâmicos convencionais como a não necessidade de queima, facilidade de aplicação, mão de obra menos especializada e boa qualidade e regularidade no aspecto final das peças, tornando o custo do sistema construtivo mais baixo quando comparado a uma construção com tijolo convencional (ACCHAR E MARQUES, 2016).

A maior quantidade de matéria-prima de um tijolo solo-cimento é o solo, que por ser um material heterogêneo possui diversos tipos de minerais, em sua maioria argilominerais, e compostos orgânicos, sendo necessário, em algumas vezes, um beneficiamento para sua utilização. Em alguns casos é realizada correção granulométrica ou correção química, normalmente com cal, podendo levar a um aumento do custo para ser utilizado. Além disso, a retirada de solo pode gerar impactos ambientais, como o assoreamento de rios, desmatamentos, danos a fauna e flora.

De acordo com os princípios da economia circular, conforme recentes trabalhos (OLIVEIRA, SILVA e MOREIRA, 2019) é incentivado o uso de resíduos em substituição à matéria-prima, mudando a forma linear de extração e geração de

resíduos para circular com o aproveitamento desses resíduos que podem ser da própria indústria da construção civil como de outras indústrias como as indústrias de extrativismo mineral e vegetal.

O uso de resíduos em tijolos solo-cimento tem se intensificado nos últimos anos, devido aos resultados satisfatórios, demonstrando que o produto possui facilidade para receber aditivos e substitutos que não prejudiquem as propriedades técnicas e em alguns casos proporcionem melhora nessas propriedades.

Como exemplo do uso de resíduos em tijolos solo-cimento pode-se citar os resíduos com objetivo de reduzir o teor de cimento através da melhoria de propriedades mecânicas promovidas pelo efeito pozolânico como no caso de utilização de resíduo de construção civil dos trabalhos de Góis (2012) e Fonsêca (2018), utilização de cinza da casca de arroz nos trabalhos de Ferreira, R. et al. (2008) e resíduos que substituíram o solo como no caso do trabalho de Marques (2015) que utilizou cascalho de perfuração de poços de petróleo em substituição ao solo, e cinza do bagaço de cana como aditivo para diminuir o teor de cimento.

Dentre os resíduos utilizados, percebe-se uma boa quantidade de pesquisas em resíduos provenientes do extrativismo mineral e vegetal provavelmente pela grande quantidade de resíduo produzida, pelos impactos ambientais causados e pelas propriedades satisfatórias para uso em materiais de construção civil.

As reservas minerais do Brasil, segundo o relatório anual de lavra (RAL) em 2016 e citado no Sumário Mineral de 2017, têm maior destaque para Nióbio com 98,8% da reserva mundial. Os outros minerais de destaque são o tântalo (32,8%), grafita natural (28,8%) e manganês (30,1%) (ANM, 2019).

No Rio Grande do Norte a produção bruta de minérios por ano, segundo o último levantamento do Anuário Mineral do Rio Grande do Norte do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), destaca-se em primeiro lugar a produção de brita e cascalho (1.792.980 t), seguida da produção de calcário com 1.676.424 t, saibro (1.094.527 t), argilas comuns (432.248 t), ferro (164.472 t), areia (108.253 t) e tungstênio (68.617 t), gerando toneladas de resíduos após o beneficiamento desses minérios (DNPM, 2017).

O pó de pedra é o resíduo proveniente da britagem de rochas, sendo normalmente estocado nas pedreiras em grandes quantidades, causando alteração

da paisagem, podendo promover obstrução de canais de drenagem em virtude da deposição e geração de poeira (CAMPOS, 2015).

Além desses impactos ambientais há riscos para a saúde dos trabalhadores uma vez que o pó de sílica pode contaminar as vias respiratórias pela sílica livre podendo causar doenças respiratórias (INCA, 2018). Esse resíduo tem sido utilizado como substituição da areia para concretos e argamassas conforme pesquisado nos trabalhos de Campos (2015) e Acchar et al. (2017).

Outro resíduo produzido gerado em grande quantidade no Brasil é o resíduo de scheelita, tendo o Rio Grande do Norte com a maior mina de scheelita da América do Sul, a Mina Brejuí. O processo de beneficiamento de scheelita (CaWO_4) é realizado para extrair a scheelita de outros tipos de rochas apenas para obtenção do tungstênio, metal utilizado em diversas indústrias como bélica, elétrica, mecânica e aeroespacial devido ao seu elevado ponto de fusão, elevada resistência mecânica, boa condutividade elétrica e elevada densidade.

O processo de beneficiamento da scheelita gera cerca de 99,2% de resíduos do total produzido, sendo apenas 0,8% de minério de scheelita que é destinado à comercialização. Com essa elevada porcentagem de geração de resíduos, a Mina Brejuí possuía em 2014, cerca de 7 milhões de toneladas de resíduo de scheelita sendo 4,5 milhões de toneladas na fração grossa e 2,5 milhões na fração fina (GERAB, 2014).

Em janeiro de 2021 o grupo Tomaz Salustino, responsável pela Mina Brejuí, informou que a mina possui uma estimativa de 6,5 milhões de toneladas de resíduos, sendo 4 milhões de toneladas da fração grossa e 2,5 milhões da fração fina. Comparando-se com a quantidade de resíduos de 2014, pode-se concluir que mesmo com o aumento anual da produção de scheelita, ocorreu uso desses resíduos por aproveitamento pela empresa, seja em pesquisas ou outros usos locais, destacando-se os cuidados da empresa com o meio ambiente.

Os principais fatores ambientais afetados na extração de scheelita estão relacionados à erosões do solo e danos a flora e fauna da região, a danificação de lençóis freáticos ou aquíferos com metais pesados e sais, devido aos altos teores de carbonato de cálcio do resíduo, poluição do ar, devido ao pó gerado em todo o processo de beneficiamento (NASCIMENTO, 2015).

O resíduo de scheelita tem sido pesquisado por diversos autores, tanto a sua fração fina quanto a fração grossa, obtendo-se resultados satisfatórios na substituição à areia em argamassas no trabalho de Gerab (2014), Medeiros (2016) e Medeiros (2019), em adição a massa cerâmica no trabalho de Machado (2012), e em tijolos solo-cimento para pisos no trabalho de Santandrea et al. (2017).

Com relação a resíduos oriundos de produtos de extrativismo vegetal, pode-se destacar a manipueira, pela grande quantidade produzida e por sua toxicidade. A manipueira é um líquido de aspecto leitoso gerado pelo processamento de mandioca para obtenção de farinha. Segundo Carvalho et al. (2017), estima-se que a cada tonelada de mandioca processada, sejam gerados de 300 a 600 litros de manipueira.

A mandioca é um produto altamente consumido no Brasil que está entre os países que mais cultivam mandioca. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE (2020), a produção brasileira foi cerca de 19 milhões de toneladas, tendo as regiões Norte e Nordeste com aproximadamente 59% da produção nacional.

A manipueira possui alto poder de degradação devido a quantidade de matéria orgânica e toxicidade pelos elevados teores de cianeto e outros ácidos. A toxicidade desse efluente representa um grande problema ambiental, pois, geralmente, não é tratado antes de ser descartado (MADEIRA et al., 2017).

Esse efluente tem sido utilizado em diversos produtos como fertilizante, defensivo agrícola, vinagre, álcool e em tijolos como no trabalho de Araújo (2015a). Em tijolos solo cimento foi utilizado no trabalho de Souza, J. (2019) com o objetivo de substituir a água de hidratação e melhorar as propriedades mecânicas, obtendo um tijolo solo-cimento ainda mais sustentável por evitar o uso da água.

De acordo com as análises das características de cada resíduo obtidas pelos trabalhos científicos estudados, teve-se a hipótese de que a combinação do resíduo de scheelita, de granulometria fina e esférica, com o pó de pedra, de granulometria mais grosseira e em sua maioria lamelar, deveria promover um elevado empacotamento entre as partículas, diminuindo a porosidade e aumentando a resistência mecânica, conforme estudos de empacotamento de partículas (OLIVEIRA et al., 2000).

Outra hipótese investigada foi que a adição da manipueira, constituída por uma solução ácida com alto teor de matéria orgânica, em substituição à água, não deveria

interferir na hidratação do cimento e deveria promover efeitos aglutinantes com os resíduos sólidos devido as partículas de amido provenientes da fécula de mandioca, além de poder facilitar alguma reação química devido ao pH ácido.

Por meio da correlação entre a microestrutura, propriedades e desempenho foi realizado o estudo das combinações entre o resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com adição de aglomerantes, tendo como justificativa a produção de um tijolo ecológico inovador, promovendo uma maior sustentabilidade com economia circular pela utilização de resíduos, dispensando o uso de solo e água.

1.1 Objetivo Geral

Estudar as características e propriedades da combinação do resíduo do beneficiamento scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes, visando obter tijolos ecológicos de elevado desempenho e baixo custo para serem utilizados em alvenaria de vedação ou não-estrutural.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os resíduos por meio de ensaios químicos, físicos e mecânicos;
- Determinar um planejamento experimental de acordo com a literatura e pesquisas anteriores;
- Determinar as proporções da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra, manipueira, água, cimento ou cal para produção de corpos de prova cilíndricos e tijolos;
- Realizar a produção das formulações dos corpos de prova cilíndricos e tijolos;
- Analisar a correlação entre as propriedades de resistência à compressão simples e absorção de água em corpos de prova cilíndricos e tijolos maciços com as fases formadas na microestrutura das formulações;
- Avaliar a relação custo/benefício das formulações dos tijolos ecológicos produzidos, comparando com o tijolo cerâmico convencional existente no mercado local.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente pesquisa foi desenvolvida tendo como referências às normas da ABNT para solo-cimento para corpos de prova cilíndricos e tijolos, tendo também várias referências na literatura sobre solo-cimento, solo-cal e solo com resíduos.

Inicialmente é apresentada a revisão sobre solo-aglomerante para em seguida ser apresentado um estudo sobre cada insumo utilizado na pesquisa (resíduos e aglomerantes).

2.1 Tijolo Solo-aglomerante

Um problema recorrente em construções de terra crua é a alta susceptibilidade à água, que provoca deterioração, comprometendo a durabilidade do material (AUBERT et al., 2013). A adição de aglomerante ao solo tem a função de atuar como um estabilizante químico, aglutinando as partículas, aumentando a coesão e por meio de reações químicas, diminuindo as variações volumétricas pela absorção e perda de umidade, diminuindo a porosidade e aumentando a resistência mecânica e durabilidade (ACCHAR E MARQUES 2016).

Com base na definição de solo-cimento pela ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), o solo-aglomerante pode ser definido como um material composto em sua maior parte de solo com baixo teor de aglomerante, geralmente cal ou cimento, o suficiente para estabilizá-lo, adicionando-se água em proporções adequadas (ABCP, 2004).

Para que o solo-aglomerante se torne um material utilizado na indústria da construção civil é necessário que a mistura seja compactada e curada, tendo em relação ao solo compactado sem aglomerante um aumento na resistência à compressão, índice de impermeabilidade, durabilidade e diminuição no índice de retração volumétrica (ABCP, 2020). O solo-aglomerante tem sido utilizado para habitações em dois processos construtivos básicos: paredes monolíticas ou produção de tijolos ou blocos prensados. Já para pavimentos é utilizado como base ou sub-base e em peças pré-moldados de concretos.

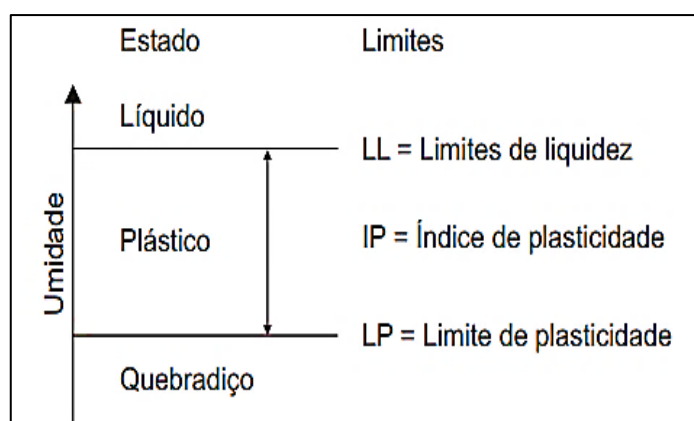
No Brasil a ABNT estabeleceu normas para solo-cimento desde a seleção do solo até sua preparação, seguindo restrições do solo e cimento quanto a granulometria, plasticidade, consistência, retração, porosidade, resistência mecânica à compressão e durabilidade. Essas normas incluem tijolos, blocos e materiais para pavimentação.

De acordo com a NBR 13553 (ABNT, 2012a) sobre materiais para emprego em parede monolítica de solo-cimento sem função estrutural o solo deve apresentar:

- 100% de material passando na peneira com abertura de malha de 4,75 μm ;
- Entre 15% e 50% de material passando na peneira com abertura de malha de 75 μm ;
- Limite de liquidez menor ou igual a 45%, conforme a NBR 7180 (ABNT, 2016a)
- Limite de plasticidade menor ou igual a 18%, conforme a NBR 7180 (ABNT, 2016a).

As características de liquidez e plasticidade são definidas como os limites de consistência e são promovidas principalmente pelos argilominerais contidos no solo. A diferença entre dois limites, que indica a faixa de valores em que o solo se apresenta plástico, é definida como índice de plasticidade (IP) do solo, conforme visto na Figura 2.1 em que acima do limite de liquidez o solo encontra-se mais próximo de um fluido e abaixo do limite de plasticidade o solo se torna quebradiço.

Figura 2.1 – Análise da plasticidade do solo.



Fonte: Zanta e Ferreira, 2019.

Pode-se entender que essas restrições definidas pelas normas ao solo e cimento tem o objetivo que o produto, bloco ou tijolo, tenha as propriedades e desempenho de acordo com sua utilidade. Devem então, serem realizadas várias técnicas de estabilização no solo, sendo as mais comuns a estabilização granulométrica e mecânica, além da análise dos teores de cimento (estabilização química).

A granulometria requerida em algumas normas pode ser alcançada pelo solo após algum ajuste granulométrico (estabilização granulométrica), um tipo de estabilização de solos, a partir da adição ou retirada de partículas do mesmo, realizando mudanças nos teores de minerais ou argilominerais contidos.

Para se produzir blocos ou tijolos de solos é necessária a compactação do mesmo, um tipo de estabilização mecânica, que promove o rearranjo de partículas do solo, diminuindo a porosidade pela melhoria no empacotamento entre as partículas e saída de água, tornando o solo mais denso e, portanto, mais resistente.

Com relação aos constituintes do solo, normalmente existem minerais primários como o quartzo e minerais secundários como os argilominerais, destacando-se os filossilicatos. Os argilominerais filossilicatos constituem o grupo de silicatos mais aplicados na indústria cerâmica tradicional (ACCHAR, 2006).

Os argilominerais do solo são os responsáveis pela plasticidade e facilidade de troca catiônica. A capacidade de troca catiônica é uma característica dos argilominerais em que os cátions fixados na superfície e entre as camadas podem ser permutados em meio aquoso sem que haja alteração na estrutura cristalina (SILVA, 2013). Esse fenômeno contribui para permutas com os cátions de cálcio contidos na cal e no cimento e os anidros do cimento, estimulando reações químicas e cimentícias com o solo.

Segundo Santos (1989), a plasticidade dos argilominerais é resultante da ação lubrificante da água e a força de atração entre as partículas lamelares das suas estruturas cristalinas. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolve quando a argila está com água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais formando uma película que facilita o deslizamento das placas da estrutura cristalina.

Com relação ao teor e tipo de aglomerantes, tem-se que abaixo do valor mínimo de teor de cimento no solo podem não ocorrer reações estequiométricas suficientes para promover fases de resistência em todo o material. Para Sherwood (1993) recomenda-se o valor mínimo de 6% de aglomerante, podendo ser cal ou cimento (SHERWOOD, 1993, apud SILVA, 2013). De acordo com Vargas (1997) os teores de 7% até 14% de cimento produzem qualidades satisfatórias para os tijolos solo-cimento (VARGAS, 1997, apud MARQUES, 2015).

Os tipos de cimentos utilizados variam de acordo com a necessidade da resistência mecânica, durabilidade, dentre outros fatores, sendo geralmente utilizados os cimentos Portland CPI e CPII que não exigem valores altos de resistência, uma vez que a norma de tijolo solo-cimento, NBR 8491 (ABNT, 2012b) determina o valor de resistência à compressão simples de no mínimo 2 MPa.

Segundo Acchar e Marques (2016), na escolha do tipo de cimento deve-se levar em consideração a granulometria do mesmo, pois se o cimento for mais fino (maior superfície específica) é obtido melhores resultados que um outro cimento com menor superfície específica, uma vez que a superfície específica maior facilitará as reações cimentícias. Como exemplo tem-se que 7% em massa de um cimento com maior finura (superfície específica de 5.800 cm²/g) apresenta o mesmo resultado de resistência mecânica que um cimento convencional com 10% em massa (superfície específica de 2.900 cm²/g) (MARQUES, 2015).

O teor de água a ser utilizado no solo-cimento é determinado pelo ensaio de compactação para solo-cimento conforme norma NBR 12023 (ABNT, 2012c), estabelecendo-se a umidade na qual se obtém a maior massa específica da mistura. A quantidade de água é importante para promover plasticidade ao solo e também hidratar o cimento, promovendo reações cimentícias e pozolânicas com o solo.

Para que se tenha resultados mecânicos satisfatórios é importante que o processamento do solo-cimento leve em conta uma mistura adequada e energia de prensagem, tendo-se como referência a prensagem do ensaio de compactação, ou seja, se todas as considerações na escolha do solo e estabilização forem adequadas, mas a prensagem aplicada for de reduzida energia, é possível que o tijolo produzido não atenda as normas nacionais vigentes devido à baixa resistência mecânica apresentada.

Com relação ao período e condições de cura do bloco ou tijolo solo-aglomerante, deve-se manter a umidade do mesmo por pelo menos 7 dias de acordo com a Normas NBR 12024 (ABNT, 2012d). Vários pesquisadores encontraram aumento da resistência em tijolos solo-aglomerantes com mais de 7 dias de cura. Isso se deve a formação de fases com cinética mais demorada.

Segundo Mehta e Monteiro (2014) a hidratação completa do cimento dura pelo menos 28 dias, além disso foi comprovado que ocorrem reações de endurecimento dos constituintes do solo com o cimento e a cal ao longo do tempo. As reações químicas do cimento ou cal com o solo continuam se desenvolvendo a longo prazo, como verificado na pesquisa de Fonsêca (2018) em que ocorreu aumento de resistência mecânica em tijolos solo-cimento e solo-cal mesmo após 90 dias de cura, sendo verificado até 365 dias quase o dobro do valor. Segundo a autora (Fonsêca, 2018), esse fenômeno ocorreu devido a cinética lenta das reações pozolânicas estabelecidas entre os argilominerais do solo e o hidróxido de cálcio provenientes da hidratação do cimento.

A Figura 2.2 apresenta um modelo de prensa manual que possui a versatilidade em utilizar moldes para tijolos vazados e maciços, que apresenta diversas vantagens na análise do sistema construtivo como:

- Menor poluição ao meio ambiente - Não necessitando ser cozido em fornos, eliminando a utilização de lenha, como utilizado em olarias, evitando a emissão de gases de efeito estufa e o desmatamento. A utilização de cimento contribui para poluição, uma vez que o seu processo produtivo emite elevadas quantidades de gás carbônico, porém a utilização do cimento na massa de solo é baixa além de não necessitar de argamassa de revestimento;
- Facilidade de produção e de construção - Pode ser moldado próximo o no próprio local de obra necessitando apenas de moldes ou uma prensa.
- Melhor isolamento termoacústico - O solo possui melhor isolamento termoacústico do que a cerâmica sinterizada, além disso alguns tijolos solo-cimento contém furos que auxiliam no isolamento por formar câmaras de ar;
- Melhor acabamento - Suas faces lisas, dispensam acabamentos, pode ser utilizado apenas com um impermeabilizante. O assentamento dos azulejos

também pode ser feito diretamente sobre os tijolos. Caso seja desejado algum acabamento, permite a redução da espessura da camada de reboco;

- Obra mais limpa - A construção modular favorece a limpeza e diminui a geração de entulho;
- Economia - Permite um melhor aproveitamento dos materiais evitando desperdícios, pode haver economia também pelo transporte, caso o tijolo seja produzido na própria obra (ACCHAR E MARQUES, 2016).

Figura 2.2– Exemplo de prensa de tijolo solo-cimento.



Fonte: SAHARA, 2019.

2.1.1 Resíduos em tijolos solo-aglomerante

Pode-se verificar a utilização de resíduos em tijolos solo-aglomerantes como substitutos parciais dos aglomerantes, substitutos parciais ou totais da água de hidratação e ou solo, destacando-se nesse trabalho o estudo para os resíduos em substituição à água de hidratação e em substituição ao solo.

Para substituição parcial aos aglomerantes, são utilizados resíduos com efeito pozolânico, que promovem reação de pozolanas (contendo silício ou alumínio reativos) com o hidróxido de cálcio formando silicatos ou aluminatos de cálcio hidratados, como exemplo tem-se: a utilização de cinza da casca de arroz

(FERREIRA, et al., 2008); resíduos de construção civil (FONSÊCA, 2018); cinza do bagaço de cana (FARIA et al., 2010); resíduos de grãos da indústria de celulose (SIQUEIRA E HOLANDA, 2013); dentre outros. Esses resíduos tem como finalidade principal a redução do teor de cimento utilizado, reduzindo os impactos ambientais decorrentes da produção do cimento, além de promoverem melhoria nas propriedades mecânicas, em alguns casos.

Como resíduo em substituição à água tem-se o exemplo dos tijolos com manipueira. Araújo et. al (2015a) em seu trabalho sobre tijolos maciços de solo concluiu que a troca da água pela manipueira na massa cerâmica, com ou sem queima, não influencia negativamente nas propriedades mecânicas. Araújo et. al (2015b) em sua pesquisa sobre degradação térmica de tijolo fabricado com e sem manipueira concluiu que a manipueira atua como material ligante na composição com argila vermelha, através da avaliação de sua estabilidade térmica quando comparada ao composto de argila e água sem manipueira

Souza, J. (2019) que utilizou o resíduo de manipueira em substituição parcial e total à água de hidratação em tijolos solo-cimento, estudou mais detalhadamente a influência da manipueira nas propriedades mecânicas e microestrutura. Os dados dos resultados indicam melhoria nas propriedades mecânicas de resistência à compressão simples, absorção de água e durabilidade para os tijolos solo-cimento-manipueira quando comparados aos tijolos solo-cimento-água.

Devido aos impactos ambientais causados na extração do solo, tem-se realizado pesquisas em tijolo solo-aglomerante com substituição parcial ou total do solo, contribuindo para o aproveitamento da grande quantidade de resíduos advindos de diversas atividades industriais.

Rodrigues e Holanda (2015) utilizaram resíduo de estação de tratamento de água como substituto parcial do solo em tijolos solo-cimento obtendo resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas. O resíduo de estação de tratamento de água mostrou-se viável à substituição do solo, uma vez que possui plasticidade, proveniente de partículas de caulinita.

Marques (2015) utilizou o resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo proveniente da perfuração de poços Onshore em substituição total de solo. Esse resíduo demonstrou propriedades adequadas para substituição ao solo, como

plasticidade e resistência mecânica, uma vez que é composto de misturas de pequenos fragmentos de rochas impregnadas com o fluido utilizado para resfriar e lubrificar a broca durante a perfuração do poço (LEONARD e STEGEMANN, 2010).

Paschoalin Filho et al. (2016) incorporaram PET (poli tereftalato de etileno), proveniente de garrafas PET, ao solo. O resíduo foi moído e misturado ao solo para ser adicionado cimento e água e realizada a compactação. Para a melhor formulação utilizada, o tijolo utilizou aproximadamente 300g de pó de PET, equivalente a 6 garrafas PET de 2L, sendo obtidos resultados satisfatórios para tijolos solo-cimento sem função estrutural.

Siqueira et al. (2016) produziram tijolos de solo-cimento com incorporação de resíduos de casca de ovo e escória de soldagem, sendo estabelecido que até 15% em massa de resíduo de escória de fluxo de soldagem e até 30% massa de resíduo de casca de ovo podem ser adicionados ao tijolo solo-cimento como material de carga, obtendo-se resultados satisfatórios nas propriedades técnicas.

2.2 Resíduo do Beneficiamento de Scheelita

Segundo dados da Agencia Nacional de Produção Mineral (ANPM, 2019), a produção de scheelita no Brasil correspondia a 0,56% da produção mundial. Ainda assim, o Brasil possui a maior mina de scheelita da América Latina, a Mina Brejuí e a maior concentração de minério de tungstênio do país se encontra na Província Scheelífera do Seridó, nos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba. A maior parte das reservas brasileiras de tungstênio localiza-se no estado do Rio Grande do Norte, com 77% do total. Também são registradas reservas no Pará, em Santa Catarina, em Rondônia e na Paraíba (ANM, 2019).

A Mina Brejuí iniciou suas atividades no ano em que foi descoberta a scheelita no município de Currais Novos e teve seu apogeu em plena Segunda Guerra mundial, fornecendo tungstênio e outros minérios às indústrias do aço. Nos anos 80, devido à oscilação dos preços internacionais da scheelita e da utilização de outros minérios para produção de artefatos tecnológicos ocorreu um declínio da produção de scheelita pela mineradora. As atividades voltaram a funcionar normalmente no final da década

de 90, quando o preço da scheelita passou a ser novamente mais lucrativo (MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO, 2020).

No geosítio da Mina Brejuí, situado a 10 km do centro de Currais Novos, RN, ocorrem diversos tipos de rochas, sendo comum identificar paragnaisses de cor cinza, constituídos de quartzo, feldspato e bionita, além de epidoto, microlina, muscovita, minerais opacos, tremolita/actinolita, dentre outros, destacando-se a grande reserva de calcário e o principal produto a ser extraído o tungstênio. É principalmente nas rochas calcissilicáticas associadas à scheelita que ocorrem a mineralização do metal. (GEOPARQUE, 2019). O processo de extração do minério de scheelita da Mina Brejuí é lavra subterrânea com aproximadamente 65 km de extensão, constituída por túneis de até 900m de profundidade, com boa parte de suas galerias inundadas (GERAB, 2014).

2.2.1 A scheelita

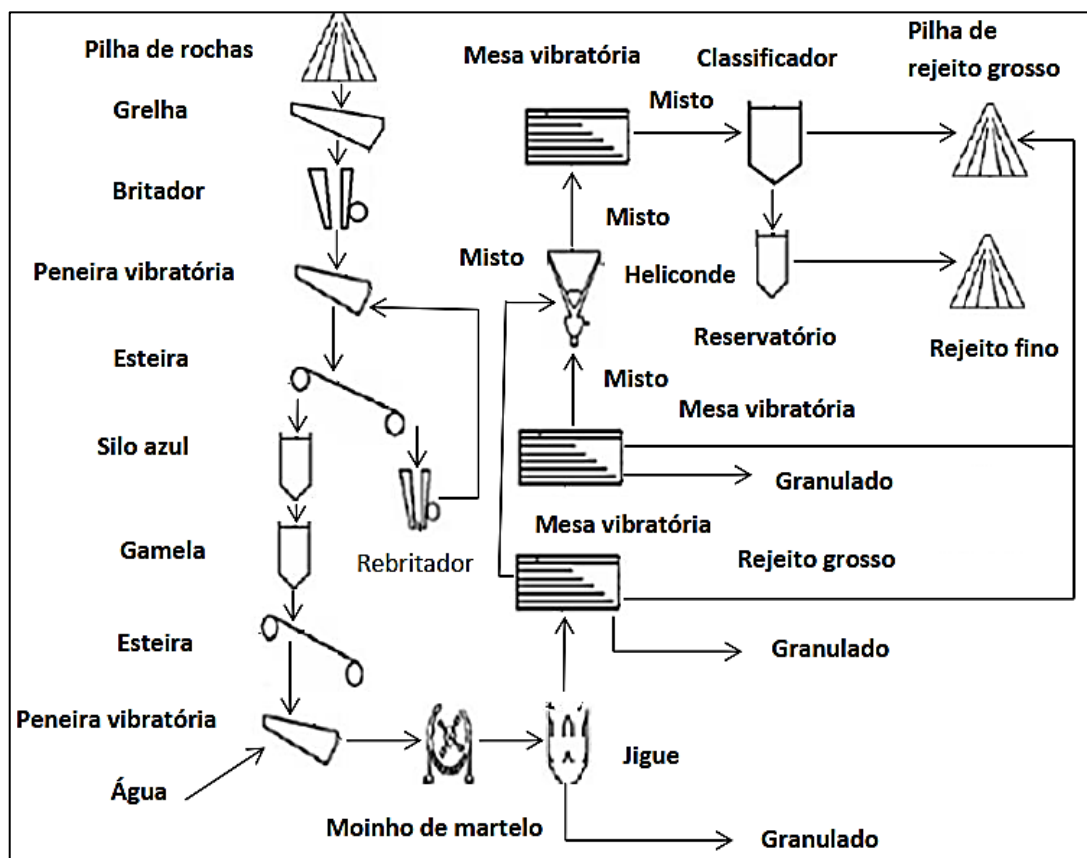
A scheelita é um mineral do grupo dos Wolframatos (Tungstatos) de fórmula CaWO_4 , (Ca - 19,4% e WO_3 - 80,6%) uma das várias fases em que o tungstênio se apresenta. Normalmente forma agregados granulares e maciços com estrutura cristalina tetragonal de características físicas: cor branca, amarela, verde ou castanho, sendo translúcida ou transparentes com brilho vítreo de clivagem extraordinariamente alta para um mineral. Possui densidade de 5,9 g/cm^3 a 6,3 g/cm^3 e dureza de 4,5 a 5,0 na escala de Mohs. (KLEIN E DUTROW, 2012).

O mineral é formado por processos metassomáticos e hidrotermais com associação de metamorfismo de contato com calcário (MUSEUHE, 2020). Pode estar associado à cassiterita, wolframota, topázio, apatita, tumalina, quartzo, granada, diopsíduo, vesuvianita e tremolita. Possui catodoluminescência e fluorescência branco azulado brilhante sob luz UV (SW UV) e raios X, o que facilita a sua localização na mina, diferenciando-se de outras rochas.

2.2.2 Beneficiamento da scheelita

O processo do beneficiamento da scheelita, visto na Figura 2.3, se inicia com detonações no interior da mina com o uso de explosivos gerando fragmentos das rochas, que são levados por meio de caminhões ao topo da mineradora, sendo depositados em um tipo de grelha, deixando-se passar apenas rochas com tamanho que não danifiquem o britador. Esses fragmentos maiores serão quebrados manualmente com o uso de marteletes para retornarem ao processo, passando pelos processos de moagem e por gravimetria até as mesas vibratórias em que será feita a separação por densidade da scheelita (concentrado de tungstênio) dos resíduos.

Figura 2.3- Processo do beneficiamento de scheelita.



Fonte: Gerab, 2014.

A Figura 2.4 apresenta 3 materiais que são separados nas mesas vibratórias:

- O granulado, a scheelita propriamente dita;

- O misto, formado por resíduo do beneficiamento e scheelita que ainda será reaproveitado;
- O resíduo, composto de partículas de granulometria arenosa que será descartado, chamado de resíduo grosso.

Figura 2.4 -Constituintes finais do beneficiamento de scheelita.



Fonte: Gerab, 2014.

O misto é recolhido e transportado ao helicóndeo (um tipo de depósito em formato de cone), sendo levado a outras mesas de concentração (mesas de retorno). Quando não for mais possível retirar as partículas de scheelita da mistura, o misto é então levado ao classificador que irá separar as partículas finas e água das partículas mais grossas presente no misto. A lama mais úmida é conduzida a um reservatório, melhorando sua turbidez para ser reutilizada junto com água e a lama mais seca é, então, levada por tubulações e depositada a céu aberto. Ao secar, a lama forma o que é denominado de resíduo fino do beneficiamento de scheelita conforme visto na Figura 2.5, à esquerda.

Figura 2.5 - Resíduo de scheelita fino (esquerda) e grosso (direita).



Fonte: Autor, 2017.

A scheelita pura é seca ao sol, sendo depois queimada em fornos para eliminação de impurezas, sendo transportada em eletroímãs a fim de separar elementos magnéticos como o ferro para ser ensacada pesada e armazenada para comercialização.

O processo de beneficiamento da scheelita utiliza o princípio da gravidade, uma vez que a densidade da scheelita é bem maior que os demais minérios associados nas rochas. Dessa forma não há reagentes envolvidos em separações químicas para beneficiar o tungstênio que se concentra na scheelita retirada, sendo uma etapa mais onerosa.

O resíduo de scheelita da Mina Brejuí é constituído em maior quantidade por calcita e quartzo, conforme caracterizado por diversos pesquisadores como Gerab (2014), Almeida et al. (2016) e Medeiros (2016) possuindo ainda minerais com alumínio e ferro.

2.2.3 Aplicação do resíduo de scheelita

Analisando esse processo de extração mineral considera-se a scheelita como matéria-prima para a indústria e o rejeito do processo como um resíduo não beneficiado ou utilizável. Porém, vale salientar que o rejeito é obtido diretamente da

natureza, podendo até ser considerado uma matéria-prima, um insumo que ainda pode ser processado e por ter elevados teores de calcita e quartzo, pode ser absorvido pela indústria de cal e de cimento.

Pesquisas de aplicação desse resíduo em materiais de construção têm tido resultados relevantes como nos trabalhos de Machado (2012), Gerab (2014) e Medeiros (2016). Machado (2012) realizou um estudo da adição do resíduo de scheelita em matriz cerâmica, incorporando percentuais de 5% a 50% em argila caulínica, em que ocorreram melhorias na perda ao fogo e retração linear, tendo melhores resultados com 20% do resíduo. Os óxidos de cálcio e magnésio presentes no resíduo são agentes fundentes, diminuindo a refratariedade das peças, e a presença de sílica tende a diminuir a retração e facilitar a secagem.

Gerab (2014) utilizou o resíduo grosso do beneficiamento de scheelita em aplicações rodoviárias, obtendo resultados superiores as normas de referência do DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte) para uso em camadas de sub-base, reforço de subleito e subleito de pavimentos. Isso se deve devido às propriedades do resíduo quanto a granulometria e presença de minerais mais resistentes como o quartzo.

Medeiros (2016) utilizou resíduo de scheelita grosso em substituição parcial e total à areia natural para obtenção de argamassas de revestimento. O resíduo apresenta uma distribuição granulométrica muito próxima à areia natural, com uma quantidade maior de finos, promovendo melhorias nas resistências mecânicas e módulos de elasticidade dinâmicos com melhor trabalhabilidade. Os melhores resultados encontrados foram para argamassas com 100% de substituição ao agregado natural e traço 1:3.

Souza, R. (2019) utilizou resíduo de scheelita para argamassas, aproveitando-se ainda da fração fina, que através da mistura de 25% do resíduo de scheelita fino e 75% do resíduo de scheelita grosso atingiu o melhor empacotamento, obtendo também propriedades mecânicas e trabalhabilidade superiores à argamassa convencional tanto para formulações com cal quanto para cimento, tendo ainda reatividade com a manipueira adicionada em substituição à água em algumas formulações.

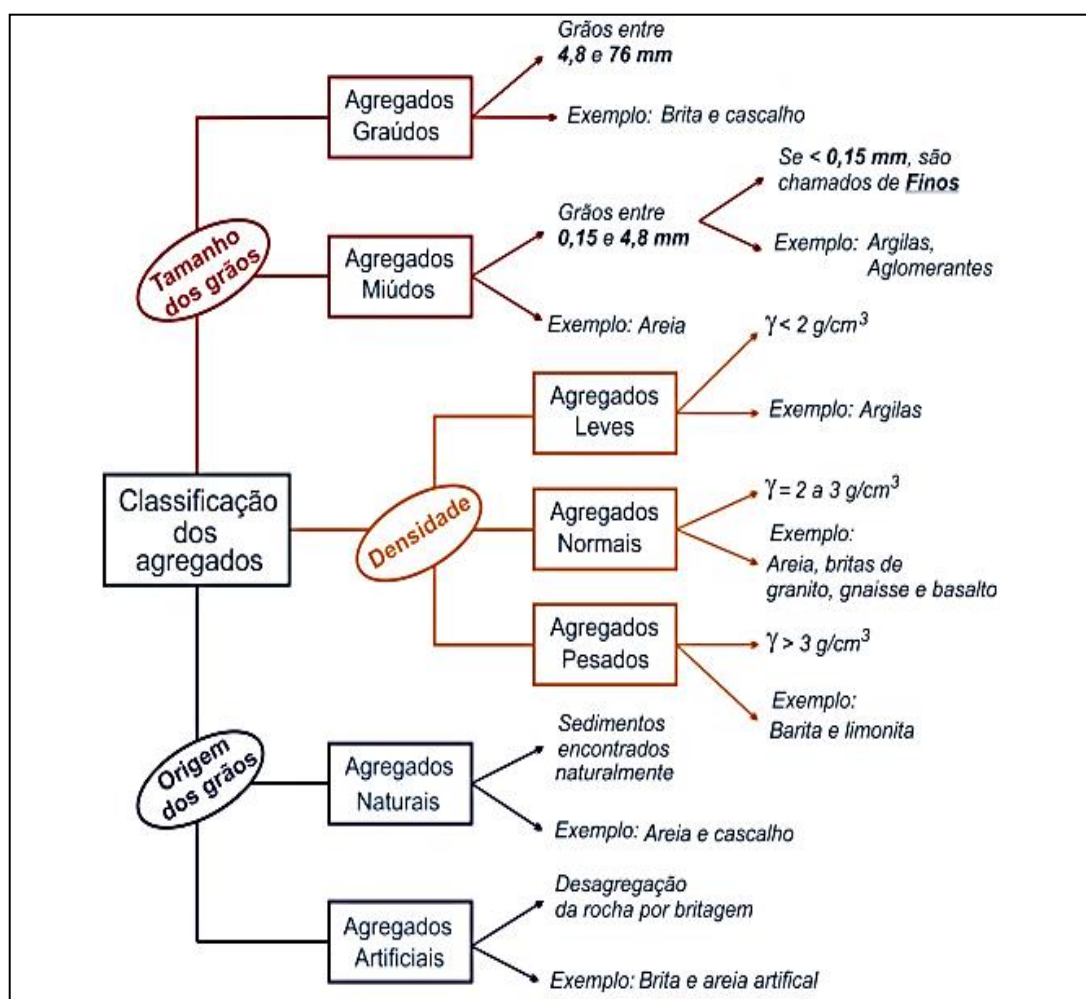
2.3 Pó de pedra

Alguns autores como Andriolo (2005) e Campos (2015) definem pó de pedra como um material de granulometria menor que 0,075 mm obtido após lavagem do resíduo da britagem de rochas. Outros autores como Bauer (1995) e Duarte, J. (2013) consideram o pó de pedra como todo o resíduo da britagem das rochas, desde a granulometria mais grossa, em torno de 4,8 mm, até a mais fina.

O pó de pedra, como chamado comercialmente, é definido como o resíduo gerado pelo processo de quebra de rochas (britagem) por meio de britadores para obtenção de pedra brita constituído pela mesma composição da rocha inicial, uma vez que o beneficiamento ocorre apenas por processos físicos. De acordo com a NBR 9935 (ABNT, 2011) o pó de pedra deve possuir partículas menores que 6,3 mm com 28% de material fino, diferentemente do fíler calcário que não admite partículas maiores que 0,075 mm.

Conforme a classificação dos agregados, visto na Figura 2.6, pode-se definir o pó de pedra como um agregado miúdo, com relação ao tamanho de grão; agregado artificial, por ser oriundo de um beneficiamento e agregado normal, com relação à densidade, por ser derivado de rocha granítica, gnáissica ou basáltica.

Figura 2.6- Formas de classificação dos agregados.



Fonte: Victória, 2020.

2.3.1 Brita

A ABNT define o termo “brita” como sendo o agregado graúdo artificial, gerado a partir da cominuição mecânica de uma rocha, conforme NBR 9935 (ABNT, 2011). A norma Brasileira NBR 7211 (ABNT, 2009) define agregado graúdo como pedregulho ou brita proveniente de rochas estáveis, ou a mistura de ambos, cujos grãos passam por uma peneira de malha quadrada com abertura nominal de 152 mm e ficam retidos na peneira ABNT de 4,8 mm.

Essa matéria-prima é essencial para conferir resistência, durabilidade e trabalhabilidade ao concreto, formando um dos recursos naturais mais utilizados pela humanidade, devido à sua abundância de ocorrência na natureza, baixo valor unitário e relativa facilidade de extração (ANEPAC, 2020).

Como qualquer rocha com alta resistência mecânica pode ser utilizada como brita na construção civil, existem vários tipos de brita com formação geológica diferente. De acordo com Bertolino et al. (2012), em virtude das características geológicas do território brasileiro, existe uma grande diversidade de rochas utilizadas como agregados, dependendo da disponibilidade local ou regional.

No Brasil, tendo como ano base 2015, a representação da pedra brita era de (DNPM, 2018):

- 64% de rochas plutônicas - granitos, gnaisses e gabros;
- 30% de rochas vulcânicas - basaltos e riolitos;
- 4% de rochas calcárias - calcário;
- 2% outros tipos.

Os granitos e gnaisses são encontrados na maioria dos estados brasileiros, o basalto nas regiões sudeste, sul e centro-oeste, calcários e dolomitos em sua maioria em Minas Gerais, Bahia e Norte Fluminense e as lateritas na Região Amazônica e Minas Gerais (DNPM, 2018).

Quanto a composição química e mineralógica do resíduo do beneficiamento da brita depende do tipo de rocha extraída como calcário, granito, basalto, gnaiss, arenito e hematita (MENOSSI, 2004). Nessas rochas encontram-se elementos como cálcio, sílica e alumina, alguns estando em fases de quartzo, calcita, alumina, dentre outras.

O granito constitui-se como uma das rochas mais apropriadas para uso como agregado da construção civil devido a sua resistência e durabilidade, proveniente de sua dureza de 6 a 7 Mohs, baixa porosidade e permeabilidade. Possui massa específica de 2,60 g/cm³ a 2,7 g/cm³, com cores variáveis (cinza, rosa, branco e laranja) e textura farenítica (grãos visíveis a olho nu), uma vez que é obtido a partir do rápido resfriamento do magma na superfície, sendo definido como uma rocha vulcânica ou magmática plutônica. É composto por quartzo, feldspato, biotita, muscovita, dentre outros minerais (KLEIN E DUTROW, 2012).

De acordo com Silva (2016), as rochas de granulação grosseira, ou seja, com grãos relativamente grandes, como os granitos podem produzir material de granulometrias menores que o tamanho do grão, pois durante a britagem há quebra destes, gerando um material de granulometria fina de um mesmo mineral. Isso gera um pó de pedra mais uniforme com relação a sua cristalinidade, podendo influenciar em sua qualidade, uma vez que materiais heterogêneos são de mais difícil confiabilidade.

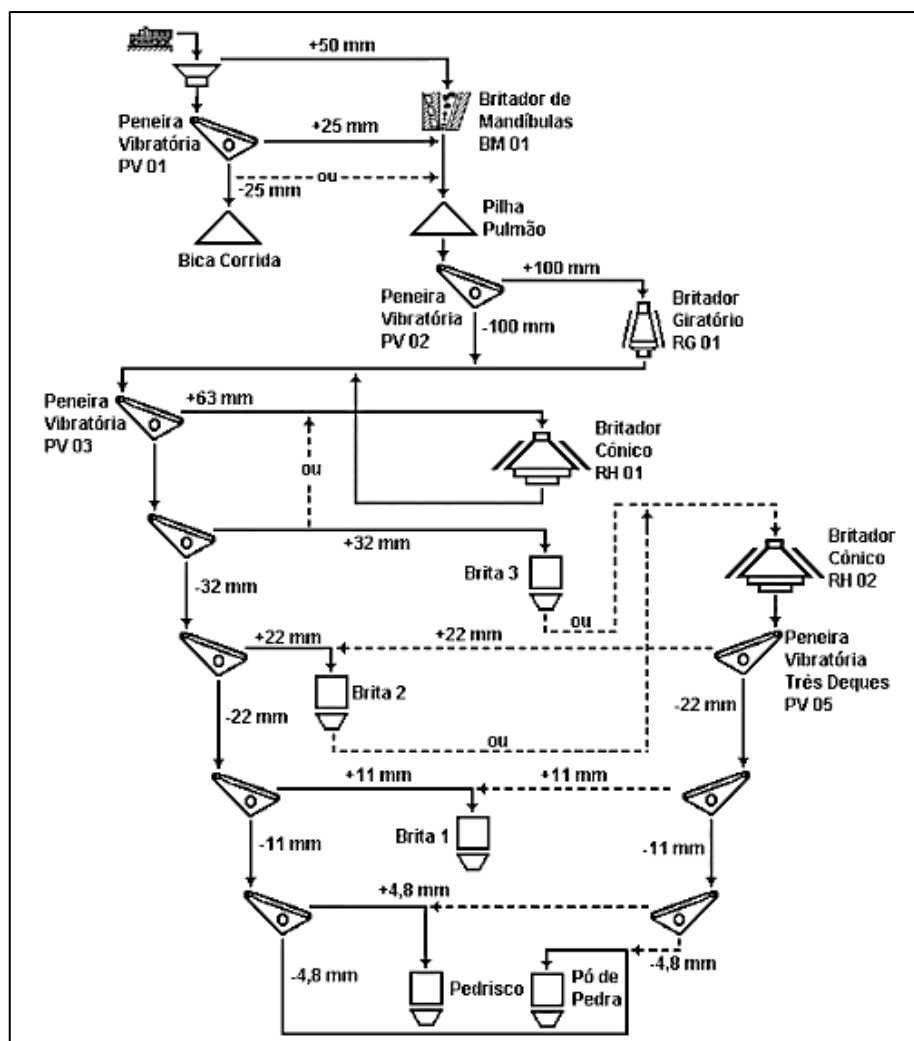
2.3.2 Processo de britagem

O processo de britagem se inicia na decapagem da rocha que é a retirada do solo, sendo perfurada e detonada com o uso de explosivos. Os fragmentos da detonação são destinados a uma unidade primária composta por um britador de mandíbula, que produz pedras de 120 mm iniciando-se com diâmetro máximo de 800 mm. Na britagem secundária, composta por britadores cônicos e peneiras, as pedras de 120 mm são cominuídas para 25 mm. A britagem terciária é composta por um britador de impacto vertical e peneira produzindo pedras com granulometria menores até 4,8 mm. (PEDREIRA TRIÂNGULO, 2019).

Devido à pedra brita ser um material cerâmico, tendo fratura frágil conforme explicado por Acchar (2010), é triturada facilmente pelos britadores, gerando resíduos em cada processo. Os resíduos gerados em cada processo de britagem (primária, secundária e terciária) são reunidos formando o pó de pedra.

Sampaio et al. (2001) descreve um processo de britagem de rocha (Figura 2.7), passando por diversos tipos de britadores e mesas vibratórias até o resíduo final de britagem, o pó de pedra.

Figura 2.7 – Processo de beneficiamento de brita.



Fonte: Sampaio et al., 2001.

2.3.3 Aplicação do pó de pedra

A heterogeneidade na morfologia das partículas do resíduo de britagem ocorre devido às lâminas e formatos dos britadores utilizados para cominuir as rochas, o resíduo decorrente dessa britagem produz um pó com morfologias que podem ser lamelares e esféricas (DUARTE, J. 2013).

Com a utilização de britadores do tipo vertical (Vertical Shaft Impact) ou outros tipos, é possível obter grãos mais esféricos, semelhante a areia, fornecendo um produto chamado areia industrial. Segundo a pesquisa de Campos (2015), na região metropolitana de Curitiba, o pó de pedra é gerado pela lavagem da areia artificial,

sendo composto de uma polpa diluída em água que após secagem forma um pó muito fino, podendo utilizar como substituição parcial ao cimento.

Dessa forma, esse resíduo da britagem de rochas ao passar por outro processo de britagem, normalmente britadores do tipo vertical fornece areia industrial juntamente com material pulverulento. Após ser realizada a lavagem desse material, ocorre suspensão na água. Após seco, forma um pó bem fino, chamado pó de pedra.

Caso a areia de britagem seja dotada de uma grande quantidade de material pulverulento, dentro de certos limites confere maior trabalhabilidade ao cimento, mas em grandes quantidades se torna prejudicial. O excesso de material pulverulento forma uma película envolvendo as partículas maiores, dificultando a aderência da pasta de cimento aos agregados, aumentando a necessidade de água para se manter a mesma trabalhabilidade do concreto (CABRAL, 2007).

No caso do resíduo de britagem possuir algumas partículas lamelares, ocorre dificuldade no empacotamento das partículas, gerando mais vazios, sendo necessário o uso de plastificantes como no trabalho de Duarte, J. (2013) que utilizou resíduos de britagem no concreto em substituição a agregados naturais.

O pó de pedra tem sido comercializado como areia industrial ou areia de brita devido ao baixo valor e disponibilidade quando comparado a areia natural. Porém, em alguns casos, é necessário o uso de aditivos para melhorar a trabalhabilidade, devido a morfologia das partículas, gerando mais custo.

2.4 Manipueira

O nome manipueira (*Manihot esculenta* Crantz), foi incorporado à língua portuguesa, tendo origem de um vocábulo indígena. É um líquido de aspecto leitoso e amarelado que escorre das raízes carnosas da mandioca, conforme visto na Figura 2.8, pela prensagem das mesmas para obtenção da fécula ou farinha de mandioca (PONTE, 2006; FERREIRA et al., 2001).

Figura 2.8 – Manipueira armazenada em um tonel.



Fonte: Autor, 2019.

A mandioca é um alimento muito utilizado no Brasil e no mundo tanto em consumo direto como em produção de farinha, dentre outros produtos para fabricação industrial ou para alimentação familiar. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção brasileira foi cerca de 19 milhões de toneladas em 2020, tendo as regiões norte e nordeste com aproximadamente 59% da produção nacional (IBGE, 2020).

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, a produção mundial alcançou a marca de 277 milhões de toneladas em 2016, tendo a Nigéria, a Tailândia e a Indonésia como as três maiores produtoras. O Brasil está em quarto lugar na produção mundial com 21,08 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2020).

A mandioca é uma espécie de planta tropical lenhosa e perene, conhecida no Brasil por algumas variações regionais como aipim ou macaxeira (SILVA et al., 2018). É definida como uma planta cianogênica por conter cianeto, um componente tóxico aos seres humanos e animais. De acordo com Bayoumi et al. (2010) sua classificação

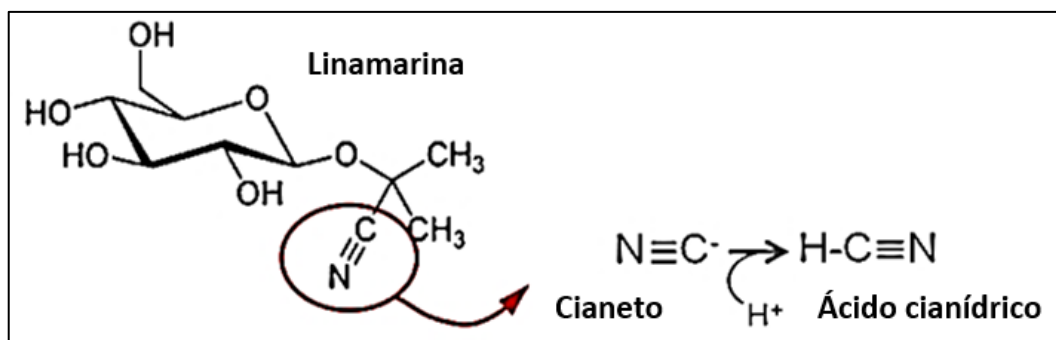
depende do teor de cianeto em miligrama por quilograma de mandioca sem casca, sendo denominadas de:

- Mansa ou doce, com menos de 50 mg de cianeto;
- Moderadamente venenosa, entre 50 e 100mg de cianeto;
- Brava ou venenosa, mais de 100 mg, possui sabor mais amargo que a mandioca doce.

O cianeto (CN) é considerado um veneno perigoso, devido a habilidade em se combinar com o ferro da hemoglobina do sangue, provocando sufocamento a partir de certa dosagem, podendo matar tanto o homem quanto um animal que venha a se alimentar da mandioca. De acordo com estudos realizados por Oliveira, J. et al. (2013), a dose letal de manípueira por quilograma de massa corpórea de um ser humano é na ordem de 1,12 mililitros.

O CN que compõe a molécula de linamarina (Figura 2.9) contida na mandioca, é liberado quando ocorre quebra dessa molécula por trituração em contato com enzimas formando o ácido cianídrico (CAMPOS, 2016).

Figura 2.9 – Formação de ácido cianídrico.



Fonte: Campos (2016), adaptado pelo Autor (2019).

O baixo ponto de ebulição (25,6°C) e alta pressão de vapor do ácido cianídrico (HCN) (742 mg Hg a 25°C) são responsáveis pela elevada volatilidade e alto risco decorrente da exposição inalatória ao composto, mas a densidade de vapor baixa faz com que o HCN se disperse rapidamente na atmosfera, de modo que em um ambiente bem ventilado ou com adequada exaustão o risco de contaminação é diminuído. (ZACARIAS, 2011).

Devido a exposição ao ácido cianídrico pelos trabalhadores das casas de farinha, a norma regulamentadora brasileira NR 15 (BRASIL, 1978) estabelece o limite de ácido cianídrico em 8 ppm ou 9 mg/m³ de ar no ambiente para 8 horas de trabalho. Como os trabalhadores atuam desde o início do processo de beneficiamento da mandioca estão expostos a risco de contaminação pelo cianeto. Portanto, o local de trabalho deve ser bem ventilado ou ter sistemas de exaustão, para que a maior parte do cianeto evapore.

O teor de ácido cianídrico na mandioca diminui durante as etapas de produção de farinha conforme verificado no trabalho de Chisté et al. (2010) com concentração inicial de cianeto na mandioca de cerca de 160 mg HCN/kg para 149 mg HCN/kg após trituração, 68 mg HCN/kg após prensagem, finalizando com 5 mg HCN/kg no produto final após a torração, a farinha.

Na preparação do tucupi, alimento de origem indígena derivado da manipueira, também ocorre diminuição do teor de ácido cianídrico, conforme constatado no trabalho de Chisté et al. (2011), iniciando-se com valores de 227,8 mg HCN/L de cianeto total e 46,6 mg HCN/L de cianeto livre. Após as etapas de fermentação houve decréscimos no teor de HCN apresentando o produto final, o tucupi, com 37,1 mg HCN/L de cianeto total e 8,9 mg HCN/L de cianeto livre.

Para utilização em tijolos ecológicos, conforme pesquisado por Souza, J. (2019) a manipueira foi exposta ao sol e ambiente externo por 48 horas, para ter a eliminação da maior parte do cianeto livre, a amostra recolhida obteve teor de cerca de 8 mg de cianeto livre para cada litro de manipueira, diminuindo o risco de seu manuseio.

A manipueira, por ser o líquido resultante da prensagem de um tubérculo, possui carboidratos, alguns como fécula (5 a 7%), glicose, ácido cianídrico e nutrientes variados, dependendo da cultura e características da região em que é cultivada. Pesquisas mais recentes como no trabalho de Neves, et al. (2014) e Nasu, et al. (2015), destacam as quantidades elevadas de potássio dentre outros elementos como cálcio, fósforo e ferro, conforme visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Comparativo da concentração de elementos da manipueira.

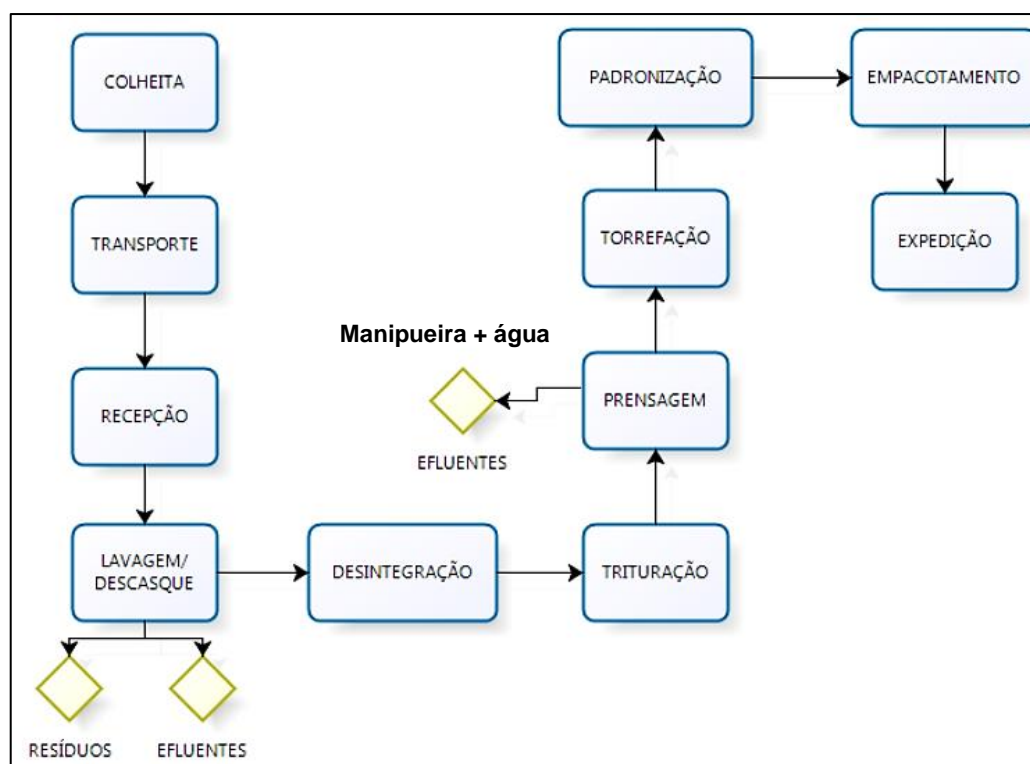
Elemento químico	Nasu et al. (2015) - Valor mg/l	Neves et al. (2014) - Valor mg/l
Potássio (K)	2.498	4.044
Magnésio (Mg)	915	288,4
Fósforo (P)	260	201,5
Ferro (Fe)	42,5	3,6
Cálcio (Ca)	2.738	29,5

Fonte: Autor, 2018.

2.4.1 Processo de beneficiamento da mandioca

O fluxograma na Figura 2.10 apresenta o processo industrial de beneficiamento de farinha branca de uma empresa do Paraná. Depois de trituração, a mandioca pode se transformar em dois subprodutos a farinha ou a goma. A farinha é a massa de mandioca, trituração, lavada, prensada, seca queimada em fornos. A goma é o amido da massa, extraída por um processo de decantação no processo de lavagem da mandioca ralada (STRIOTO, 2013).

Figura 2.10 - Fluxograma de beneficiamento de mandioca.



Fonte: Strioto (2013), adaptado pelo autor (2021).

Após a lavagem e descasque são gerados resíduos da casca, entre-casca e o efluente da lavagem; na etapa da prensagem é extraído o líquido venenoso da mandioca, a manipueira, que é diluída em água. De acordo com Ponte (2006), para cada 3kg de raízes de mandioca prensada são gerados 1 litro de manipueira. Como o consumo de farinha de mandioca é elevado no Brasil, é gerado um grande volume de manipueira que, quando lançado inadequadamente ao meio ambiente, gera impactos ambientais como contaminação de solo, lençol freático e intoxicação de animais.

A carga orgânica da manipueira, por estar em meio ácido, torna-se cerca de 150 vezes mais poluente que a carga orgânica contida em um esgoto sanitário, tendo ainda mais gravidade pelo grande volume gerado pelas indústrias e por se concentrarem, em alguns casos perto dos municípios (SEBRAE, 2015).

2.4.1 Aplicação da manipueira

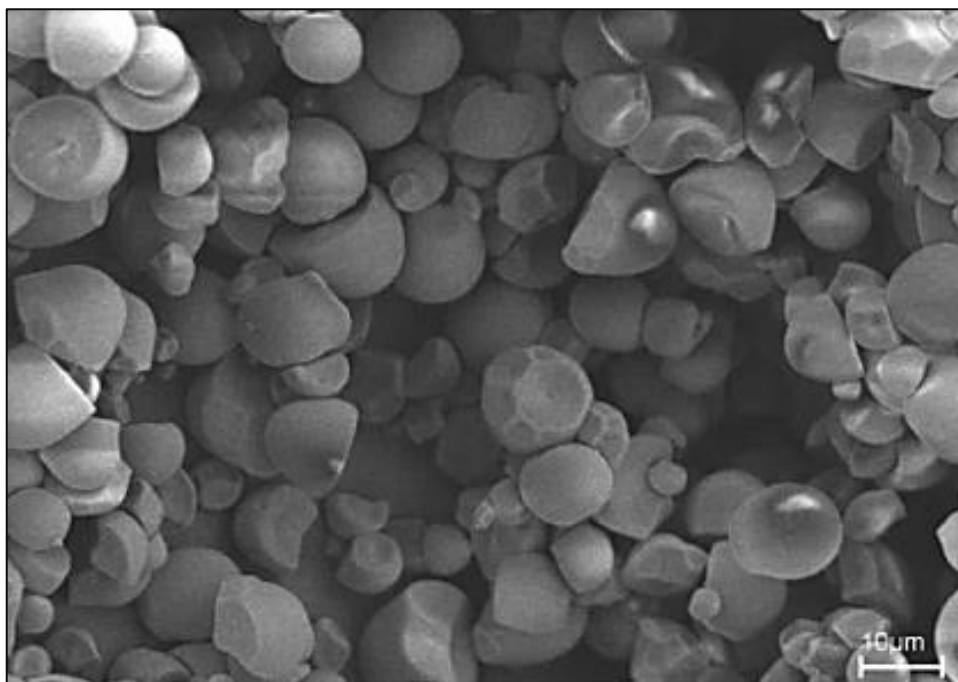
Visando aproveitar o efluente e diminuir os impactos ambientais causados pelo mesmo, tem sido feitas aplicações de manipueira como fertilizante natural, defensivo agrícola, vinagre, álcool, sabão e em materiais de construção civil (SEBRAE, 2015).

Devido à grande quantidade de matéria orgânica em suspensão é possível utilizar o efluente para cultivo de microorganismos aquáticos de grande valor protéico, como realizado no trabalho de Borghetti (2009), que realizou uma avaliação do crescimento de uma microalga em meio de cultura com diferentes concentrações de manipueira, obtendo resultados satisfatórios.

Em materiais de construção civil, como nos trabalhos em tijolo solo-cimento com manipueira de Souza, J. (2019) e em argamassas com resíduos de scheelita e manipueira de Souza, R. (2019), a manipueira tem sido utilizada em substituição à água de hidratação do cimento, não interferindo na hidratação do mesmo, apresentando ainda propriedades aglutinantes devido a presença de partículas de amido, favorecendo a densificação dos materiais e aumento de resistência mecânica.

As partículas de amido provenientes da fécula de mandioca, conforme visto na Figura 2.11, são predominantemente ovais ou esféricas, tendo diferença no tamanho das partículas que varia de 4 a 15 μm , com média de 10 μm (VIEIRA et al. 2010).

Figura 2.11 – MEV de fécula de mandioca.



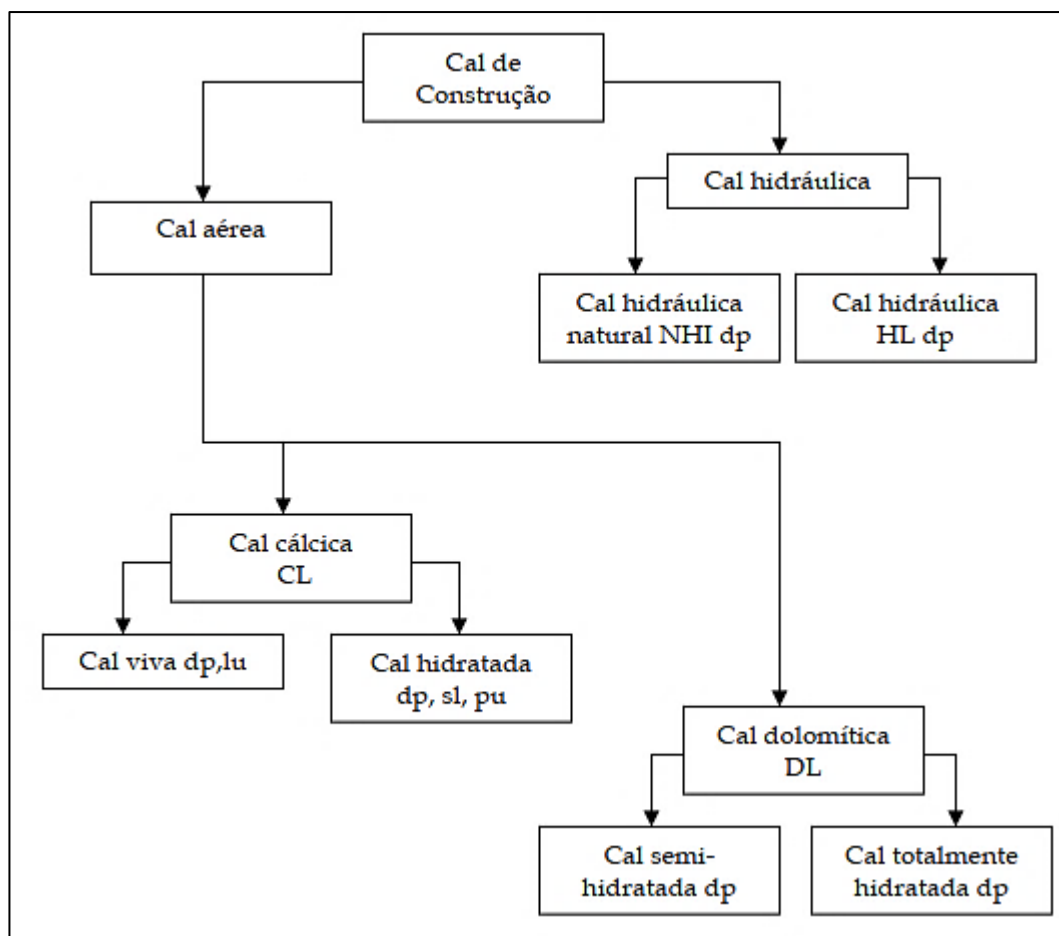
Fonte: Vieira et al. (2010).

2.5 Cal Hidratada

A cal virgem ou óxido de cálcio, também chamada de cal viva, com grande avides pela água é definida como um produto inorgânico branco, com estrutura cristalina cúbica. É produzida a partir da decomposição térmica dos carbonatos de cálcio e magnésio retirados das rochas calcárias. O processo de beneficiamento da cal envolve as etapas de extração do calcário, seleção, moagem e tratamento térmico em fornos à alta temperatura, originando o óxido de cálcio e liberando dióxido de carbono (SILVA, 2013).

Tem como componente majoritário o CaO (SOARES, 2007). Porém, ocorrem com frequência na natureza em calcários com maior ou menor percentagem de dolomita - $MgCO_3$. A Figura 2.12 apresenta os tipos de cal de construção, destacando-se a cal aérea hidratada como a mais utilizada.

Figura 2.12 - Tipos de cal para construção.



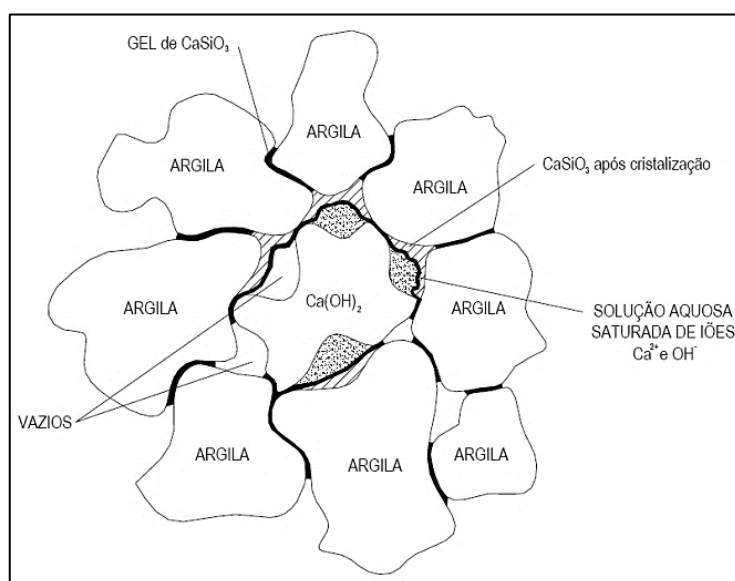
Fonte: Cal (NP EM 459-1:2002) apud Coelho (2009).

A cal hidratada, definida também como cal aérea, é um ligante constituído por óxidos e hidróxidos de cálcio. É um aglomerante hidráulico, geralmente um pó branco e fino, pois quando hidratado os íons de cálcio e oxigênio reagem com a hidroxila da água formando o hidróxido de cálcio, reação exotérmica e com elevada variação de volume (COELHO, 2009).

Essa cal endurece lentamente ao ar, inicialmente por evaporação da umidade em excesso e posteriormente por reação com o dióxido de carbono em que o hidróxido de cálcio se reconverte em carbonato de cálcio, fenômeno conhecido por recarbonatação (SILVA, 2013). De acordo com a norma NBR 7175 (ABNT, 2003), a cal hidratada é dividida em 3 grupos CHI, CHII e CHIII, a diferença entre elas se dá nas composições químicas e físicas.

A cal hidratada quando em contato com material argiloso contendo pozolanas ou mesmo com material pozolânico (com teores de sílica ou aluminatos ativos) reage inicialmente formando íons reativos conforme para depois formar compostos cimentícios (reações pozolânicas) em silicato de cálcio hidratado (SILVA, 2013). Na Figura 2.13 se observa a formação de gel de silicatos de cálcio (silicato de cálcio hidratado – C-S-H) ao redor de partículas de argila e de Ca(OH)_2 .

Figura 2.13 - Formação de C-S-H em solo-cal.



Fonte: Cristelo e Jalali (2008), apud Coelho (2009).

2.6 Cimento

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2020) pode-se definir o cimento Portland como um pó fino composto por partículas angulares de dimensão que varia de 1 a $50\mu\text{m}$, estando em estado seco que ao ser hidratado em água endurece e ao secar não mais se decompõe quando exposto à água novamente, sendo composto por clínquer e adições que variam de um cimento para outro. É um aglomerante hidráulico que funciona tanto como ligante quanto como estabilizante nos compostos em que é adicionado (MEHTA E MONTEIRO, 2014),

O seu processo de fabricação inicia-se com a retirada das matérias-primas extraídas de depósitos naturais de rochas calcárias e argilas contendo silicatos,

alumina e óxido de ferro. Esses produtos passam por um beneficiamento onde são moídos e misturados para serem sinterizados por tratamento térmico, transformando-se em clínquer que saem do forno a temperaturas da ordem de 1000°C (MARQUES, 2015).

Como resultado da sinterização, os compostos de clínquer produzem fases de silicatos, aluminatos de cálcio, ferroaluminatos de cálcio, sendo esta última em menor quantidade (MEHTA E MONTEIRO, 2014):

- Silicatos dicálcio ou alita, de fórmula: $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ - Reage lentamente com a água, liberando baixo calor de hidratação. Apesar de apresentar baixa resistência inicial, contribui de forma significativa com o aumento de resistência ao longo do tempo de cura do cimento, contém de 15% a 30% em massa de cimento;
- Silicatos tricálcio ou belita, de fórmula: $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ - Definido como o principal componente do cimento, fornecendo uma elevação de resistência inicial (1 a 28 dias). Sua hidratação começa em poucas horas, desprende uma quantidade de calor inferior ao aluminato tricálcico. Contém de 45% a 60% em massa de cimento;
- Aluminato tricálcico ou celita, de fórmula: $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$ - Reage rapidamente com a água, cristalizando-se em poucos minutos, apresentando o maior calor de hidratação dentre todos os constituintes do cimento. Controla o tempo de endurecimento da pasta e a pega inicial. Contém de 6% a 12% em massa de cimento;
- Ferroaluminato tetracálcico ou felita, de fórmula: $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}$ - Responsável pela coloração acinzentada do cimento devido à presença do ferro. Libera baixo calor de hidratação, reagindo menos rapidamente que o silicato tricálcico. Contem de 6% a 8% em massa de cimento.

Os outros constituintes do cimento são compostos principalmente de gesso, escória, pozolanas, calcário, além de outras composições para cimentos especiais, destacando-se os constituintes (MEHTA E MONTEIRO, 2014):

- Gesso ou gipsita, de fórmula: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Com função principal de estender o tempo de pega do cimento, melhorando sua trabalhabilidade. É adicionado geralmente em quantidades inferiores a 3% de massa de clínquer;

- Escória - É um subproduto de alto-forno, de reatores que produzem o ferro gusa. Possuem silicatos, apesar de impurezas como outros metais. Como é um subproduto, possui um menor custo em relação ao clínquer;
- Pozolanas - Por conter teores de sílica ativa reagem espontaneamente com o CaO, aumentando a resistência do cimento;
- Calcário (fíler calcário) - É composto basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3). Após ser moído até tornar-se um pó fino é capaz de penetrar nos interstícios das partículas do cimento. É empregado como elemento de preenchimento, fornecendo o chamado efeito fíler.

2.6.1 Classificação

Os cimentos aplicados no Brasil estão normatizados de acordo com a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), sendo classificados em cimentos com uso geral para emprego na construção civil e cimentos especiais como na cimentação de poços de petróleo. A ABNT normaliza o cimento Portland conforme diversos tipos de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018b):

- CP I – Cimento Portland comum, podendo conter até 15% de escória, material pozolânico ou material carbonático;
- CP I-S – Cimento Portland comum, contendo adição de material carbonático de 6% a 10%
- CP II-E – Cimento Portland, contendo escória granulada de alto-forno de 6% a 34% e material carbonático até 15%;
- CP II-Z – Cimento Portland, contendo pozolanas de 6% a 14% e material carbonático de até 15%;
- CP II-F – Cimento Portland, contendo fíler calcário de 11% a 25%;
- CP III – Cimento Portland de alto-forno, com escória granulada de 35% a 75% e 0% a 10% de material carbonático;
- CP IV – Cimento Portland Pozolânico com material pozolânico de 15% a 50% e material carbonático de até 10%
- CP V – Cimento Portland de alta resistência inicial, contendo material carbonático até 10%

- CPB – Cimento Portland Branco, podendo ser estrutural, contendo até 25% de material carbonático ou não estrutural e 26% a 50% de material carbonático.

Para estabilização de solos, a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) recomenda o uso do cimento que contém adições de filer calcário, conforme utilizado nos trabalhos com tijolos solo-cal e solo-cimento de Góis (2012), Silva (2013) e Fonsêca (2018).

O filer calcário é um material pulverizado com teor de finura próximo à granulometria do cimento que visa melhorar as propriedades físicas no material cimentício como densidade, trabalhabilidade, permeabilidade. O termo filer é derivado do inglês: filler, que significa enchimento (CAMBRIDGE, 2020). Nos materiais de construção civil esse termo é designado a materiais finos que são utilizados para enchimento, sendo comum em concretos e argamassas.

Além do calcário, podem ser utilizados o pó de quartzo ou até materiais pozolânicos que também promovem efeito filer como o resíduo de construção civil (RCC), casca de arroz e cinza de bagaço de cana, desde que apresentem a finura próxima à finura do cimento. Conforme a análise de Rocha et al. (2013), a adição de materiais finos inertes ao cimento promove três efeitos físicos principais:

- Diluição do cimento - corresponde a uma menor quantidade de produtos hidratados pela substituição parcial do cimento pelo aditivo mineral que é inerte e de granulometria próxima;
- Empacotamento das partículas - correspondem ao preenchimento de vazios entre as partículas de cimento por partículas mais finas de acordo com a teoria de empacotamento;
- Nucleação heterogênea - ocorre nucleação dos hidratos na parte externa das partículas minerais, conduzindo a uma ativação química e aceleração na hidratação do cimento.

Esses efeitos interferem na hidratação do cimento, tendo, para baixos teores de aditivos em substituição ao cimento, uma aceleração no tempo de hidratação, uma vez que facilita a nucleação heterogênea a partir da superfície das partículas minerais, como no caso do trabalho de Rocha et al. (2013) e Lawrence et al. (2003). Houve diminuição na velocidade de hidratação do cimento no trabalho de Rahhal e Talero

(2005), uma vez que eles estudaram o aumento no teor de minerais em substituição ao cimento, promovendo diluição do aglomerante.

2.6.2 Características das fases cimentícias

Os principais constituintes das fases cimentícias são os silicatos de cálcio hidratados, hidróxido de cálcio, aluminatos e sulfoaluminatos de cálcio, tendo derivações dessas fases em silicatos aluminatos de cálcio (C-A-S-H), silicatos de cálcio hidratados com álcalis, C-(N,K)-S-H em que o álcali pode de sódio (N = Na) ou potássio (K), ou ainda essa mesma fase com alumínio formando o C-(N,K)-A-S-H (MYERS et al., 2015).

De acordo com o modelo de Powers-Brunauer, o silicato de cálcio hidratado tem uma estrutura em camadas com uma elevada área superficial. A resistência do material é atribuída principalmente às forças de Van der Waals. O Modelo de Feldman-Sereda – representa a estrutura de C-S-H como um arranjo irregular dobrado de camadas que são randonicamente dispostas, criando espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos. Ocupa de 50 a 60% dos volumes de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada, a sua hidratação produz silicatos tricálssico hidratado (C₃S) ou silicato dicálssico hidratado (C₂S) e portlandita (CH) (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

A formação do silicato de cálcio hidratado é a partir da dissolução dos silicatos anidros do cimento pela hidratação na água, conforme Equação 2.1:



Onde:

C – CaO₂; S – SiO₂; X – Quantidade de átomos de cálcio, sendo 2 – silicato dicálssico e 3 – silicato tricálssico. Os silicatos de cálcio também podem ser formados pela reação da portlandita com a sílica amorfa (pozolana) de materiais pozolânicos (Equação 2.2):



Onde:

C – CaO₂; S – Sílica amorfa; C-S-H – Silicato de cálcio hidratado.

Existe também a formação de aluminos-silicato de cálcio hidratado, como o C₂ASH₈ – stratlingita ou gelenita hidratada (NITA, 2007), bem como outros compostos de silicatos de cálcio hidratados como a tobermorita e clinotobermorita.

O hidróxido de cálcio possui uma morfologia Prismática hexagonal, tendendo a ser em grandes cristais. Constituem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada. Ao contrário do C-S-H, é um composto com estequiometria definida como Ca(OH)₂. Durante o processo de formação dessa fase um percentual de portlandita cristaliza-se sobre forma de prismas hexagonais e outra ainda fica em solução reagindo com os aluminatos.

Contribui pouco para o aumento da resistência da pasta de cimento e como é bastante solúvel em água em água e ar, é mais propenso a carbonatação, principalmente se exposta a ataques de águas ácidas e sulfatadas (MEHTA E MONTEIRO, 2014). É formado pela hidratação da cal na reação da Equação 2.3:



Onde:

C - CaO₂; H - H₂O; C-H – Ca(OH)₂.

As reações iniciais da hidratação favorecem a formação de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (C₆AS₃H₃₂) também chamado de etringita que forma cristais em parecidos com agulhas, contribuindo para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial da pasta. É considerada mais importante das fases AFt (Al₂O₃ – Fe₂O₃ – tri), resultantes da hidratação dos aluminatos e ferritas de cálcio na presença de sulfatos (MELO, 2010)

. Vale salientar que nas pastas de cimento puro, a etringita eventualmente se transforma em monossulfoaluminato hidratado C₄ASH₁₈ (em que o S representa o enxofre) formando cristais de placas hexagonais (CASH). Isso torna o concreto

vulnerável ao ataque por sulfato. Ocupam de 15 a 20% do volume sólido da pasta de cimento hidratada e possuem, apenas um papel secundário nas propriedades mecânicas (MEHTA E MONTEIRO, 2014). Os aluminatos de cálcio hidratados (sem o enxofre) como por exemplo C_4AH_{19} , assim como os mono-sulfoaluminato de cálcio hidratados, formam placas hexagonais na microestrutura da pasta de cimento (COSTA, 2009).

As reações de formação dos aluminatos e ferroaluminatos de cálcio são semelhantes a formação dos silicatos de cálcio, conforme as Equações 2.1 e 2.2. No caso dos sulfoaluminatos de cálcio ocorre reação com o sulfato presente na gipsita (gesso), conforme apresentado na Equação 2.4:



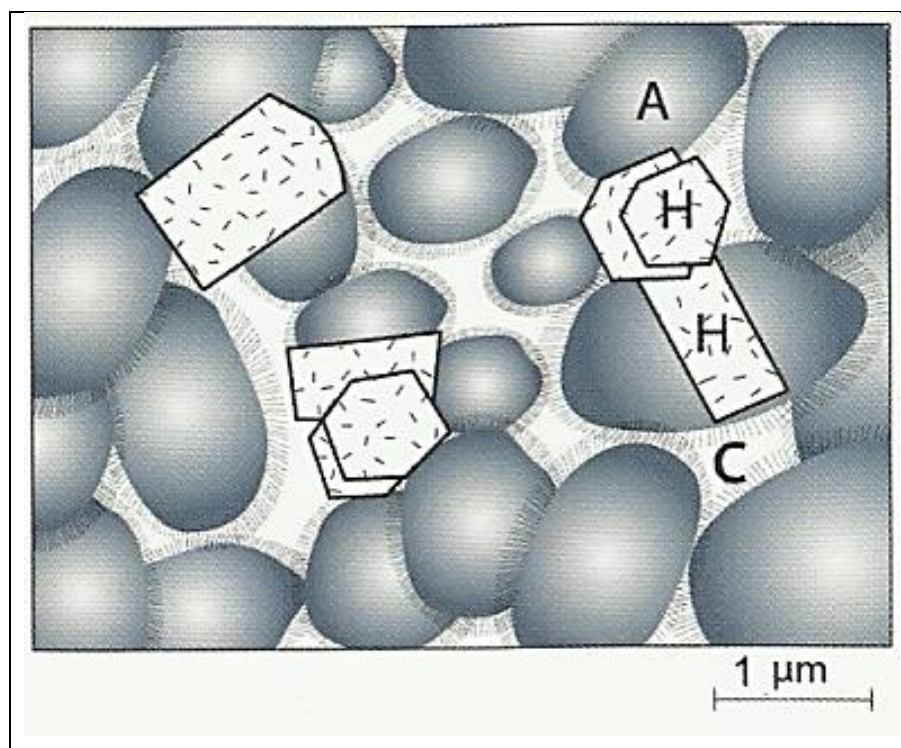
Onde:

\underline{S} – Óxido de enxofre; A – óxido de alumínio; C – óxido de cálcio; C_3A – aluminato tricálcico; $3CSH_2$ – sulfato de cálcio di-hidratado; H – água; $C_6AS_3H_{32}$ – Etringita.

A Figura 2.14 apresenta um modelo de hidratação de várias partículas de cimento, mostrando a agregação de partículas C-S-H, em “A” que possuem uma dimensão coloidal (1 a 100nm) com espaçamento interlamelar entre uma agregação e outra de 0,5 a 3,0nm (em média 1,5nm). Os produtos apresentados por “H” como a portlandita e aluminatos de cálcio e sulfato representam grandes cristais com largura característica de 1 μ m.

As cavidades capilares são representadas pela letra “C”, que existem quando os espaços originariamente ocupados com água não estão totalmente preenchidos com os produtos de hidratação do cimento, possuem dimensão que varia de 10nm a 1 μ m, porém em pastas bem hidratadas, ou seja, com baixa relação água/cimento, podem ser menores que 100nm.

Figura 2.14 - Modelo de uma pasta de cimento Portland.

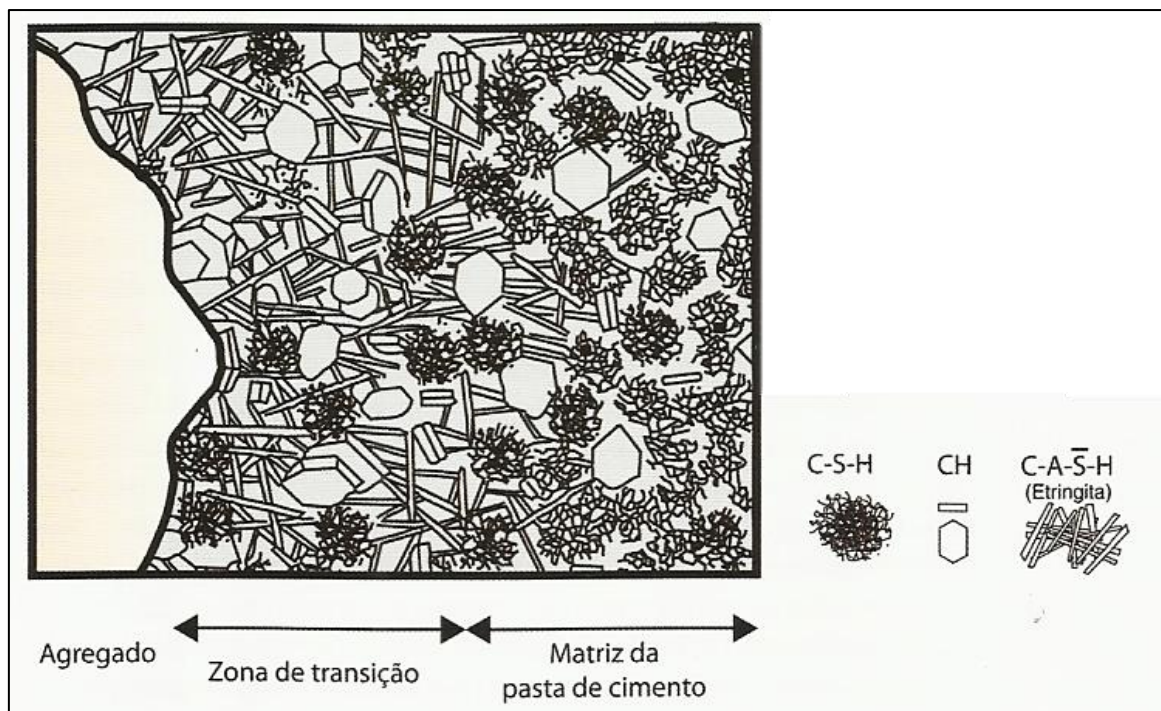


Fonte: Mehta e Monteiro, 2014.

Nota: "A" representa a agregação de partículas de C-S-H. O "H" representa produtos cristalinos hexagonais CH (portlandita), C_4AH_{19} (aluminato de cálcio hidratado) ou $C_4A\bar{S}H_{18}$ (sulfoaluminato de cálcio hidratado). "C" representa cavidades capilares ou vazios.

A Figura 2.15 apresenta uma representação diagramática com o agregado, zona de transição e matriz da pasta de cimento no concreto em que é possível observar além dos silicatos de cálcio hidratados e portlandita, a etringita em forma de agulhas.

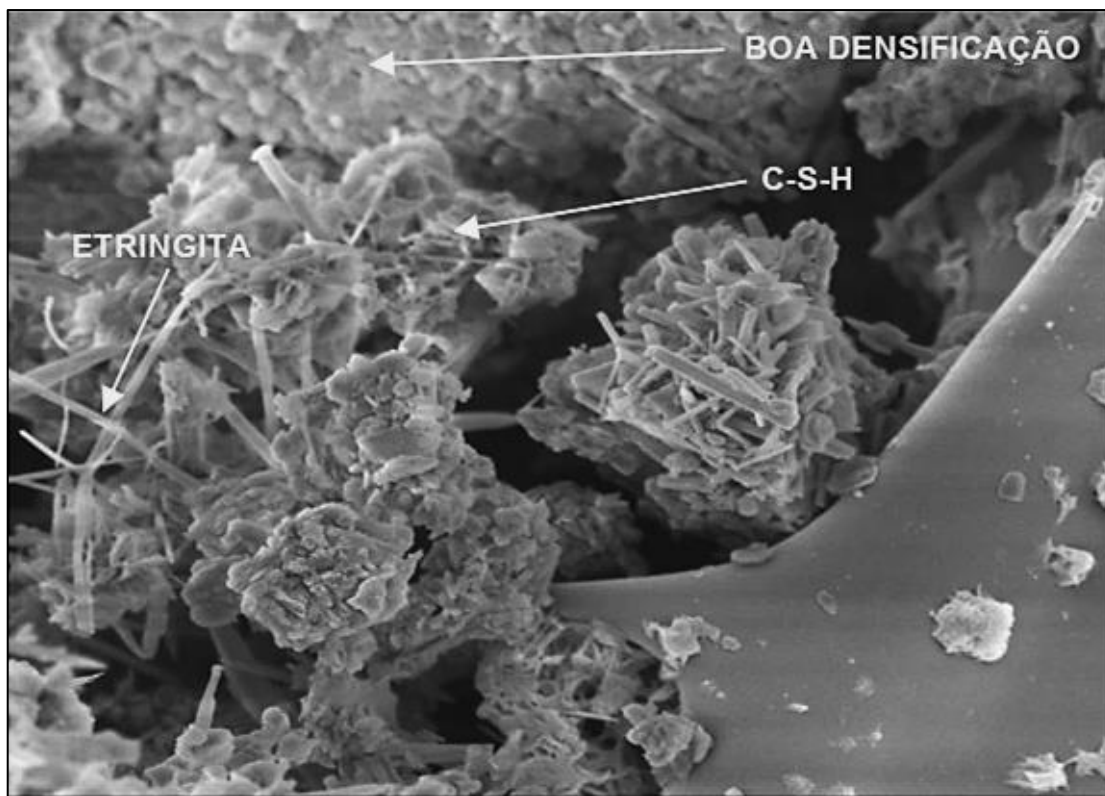
Figura 2.15 - Representação diagramática da interface pasta-agregado.



Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Um exemplo de um MEV com formação de fases cimentícias é mostrado na Figura 2.16 do trabalho de Duarte (2020) que produziu tijolos ecológicos com incorporação de cinza de bagaço-de-cana de açúcar (CBC) e resíduo de cerâmica vermelha. Observa-se na micrografia fases de C-S-H e etringida semelhantes ao esquema apresentado por Mehta e Monteiro da Figura 2.15.

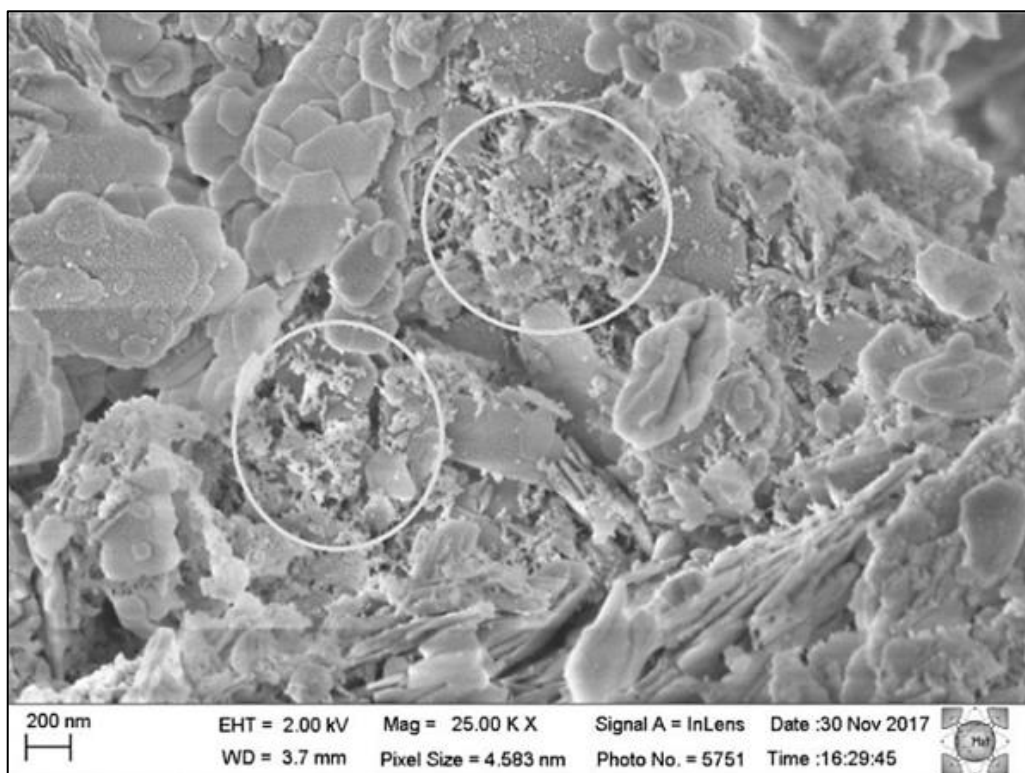
Figura 2.16 - MEV de uma formulação com solo, CBC e cimento em 15 KX.



Fonte: Duarte, 2020.

Na Figura 2.17 do trabalho de Fônsaca (2018) que produziu tijolos ecológicos de solo cal e RC, observa-se além de fases de C-S-H indicadas pelo círculo, provenientes de reações pozolânicas, placas hexagonais acima e à esquerda características da morfologia da portlandita e cristais de quartzo.

Figura 2.17 - MEV de uma formulação com solo, cal e RC em 25 KX.



Fonte: Fonsêca (2018).

2.6.3 Hidratação do cimento Portland

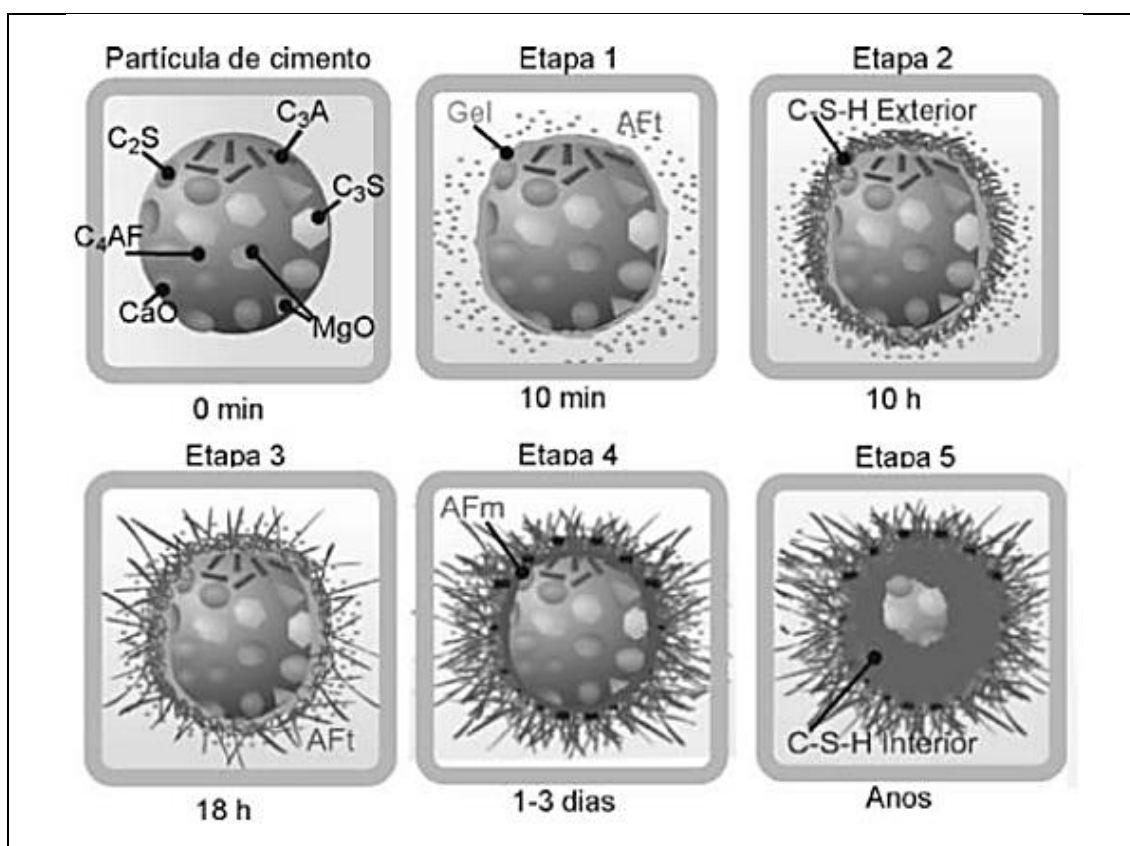
O processo de hidratação do cimento tem predominância do mecanismo dissolução-precipitação, iniciando-se com a dissolução dos anidros em seus constituintes iônicos para a formação de hidratos na solução e uma eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Na Figura 2.18 é possível verificar as etapas da hidratação em uma partícula de cimento, tendo nos primeiros minutos reações químicas da água com (COSTA et al., 2009):

- o aluminato tricálcico (C_3A) e o gesso (CS) que formam cristais curtos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), também chamado de etringita;

- O silicato tricálcico (C_3S) que forma um gel amorfo quando reage com a água, silicato de cálcio hidratado (C-S-H);
- Hidróxido de cálcio que precipita entre as partículas de cimento em uma morfologia hexagonal.

Figura 2.18 - Etapas da hidratação de uma partícula de cimento.



Fonte: Costa et al. (2009).

Nota: C_3S – silicato tricálcico, C_2S silicato dicálcico; C_3A – aluminato tricálcico; C_4AF – aluminoferrato tricálcico; C-S-H – silicato de cálcio hidratado; AFt – tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm – mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado. Dimensões: partícula de cimento – 1 a 90 μm ; C_3S – 25 a 65 μm ; C_2S – 20 a 40 μm ; C_3A – 1 a 60 μm .

Na segunda etapa tem-se a reação com a água, que dura até 10 horas, em que os silicatos de cálcio (C_2S e C_3S) continuam se formando sendo adicionada uma camada de C-S-H em torno da partícula de cimento (C-S-H exterior). Na terceira etapa ocorre uma reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) formando-se compostos aciculares longos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado

(AFt - etringita) e formação de C-S-H dentro das camadas de hidratação (C-S-H interior).

A quarta etapa do processo de hidratação corresponde a reações no estado sólido com diminuição nos espaços entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada. O “C-S-H interior” continua a se formar e surge a fase mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). A quinta e última etapa é a mais lenta e decorre ao longo dos anos com a formação de “C-S-H interior” adicional (COSTA et al., 2009).

As partículas de cimento hidratadas aglutinam-se com outras partículas por efeito de floculação. No decorrer do tempo, a hidratação conduz a um aumento das propriedades mecânicas na resistência e densidade, tem-se a pega e o endurecimento como 2 aspectos da hidratação do cimento, vistos em períodos de tempo distintos (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

2. 7 Empacotamento e dispersão de partículas

O estudo do empacotamento entre as partículas pode ser definido, segundo Oliveira et al. (2000), como o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que haja um preenchimento dos vazios maiores por partículas menores, cujos vazios originados pelo encaixe das mesmas seja preenchido por partículas ainda menores e assim sucessivamente.

Segundo Riva (2010), o empacotamento de partículas foi estudado pela primeira vez em 1611 por Kepler, vindo de diversos campos de conhecimento e o primeiro tratado sobre o empacotamento de partículas em concreto foi publicado em 1892 por Féret, apresentando sobre a possibilidade da seleção de tipos adequados de agregados e a relação entre a porosidade do material quando endurecido e sua resistência à compressão, quando submetidos a cura úmida. Segundo o pesquisador, a resistência máxima é obtida na mínima porosidade inicial da matriz, ou seja, na máxima densidade de empacotamento.

Desde então, tem sido desenvolvidos estudos baseados em duas abordagens básicas: discreta, que considera as partículas individualmente (modelo de Furnas) e contínua, que trata as partículas de uma forma mais ampla (modelo de Andreasen), como uma distribuição. Um terceiro modelo surgiu, o modelo de Alfred, aprimorando

os modelos citados anteriormente, introduzindo o conceito do tamanho mínimo de partículas (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

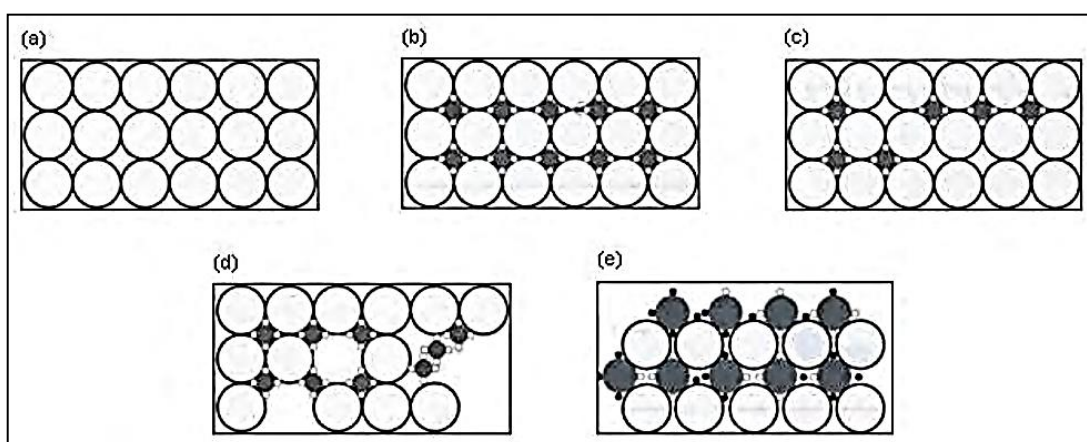
Foram difundidos também vários modelos analíticos, nos quais as equações permitem determinar a concentração de sólidos e, conseqüentemente, o índice de vazios dos conjuntos granulares, considerando desde combinações binárias a várias classes de tamanhos de partículas em um mesmo conjunto.

Analisando os estudos de Oliveira et al. (2000) e outros autores como De Larrad, pelo modelo CPM (do inglês, compressible packing model), que considera os efeitos de interação entre partículas que ocorrem quando há proximidade entre as mesmas, o empacotamento de partículas pode ser influenciado por diversos fatores como: a distribuição granulométrica, estado de dispersão das partículas, porosidade das partículas e técnica de compactação (OLIVEIRA, C. 2013; LONDERO et al. 2017).

Em monodispersões, dispersões com partículas de mesmo tamanho, se forem adicionadas partículas menores de forma que se alojem nos vazios, ocorre diminuição na porosidade e, conseqüentemente, elevação do grau de empacotamento, conforme visto na Figura 2.19.

Caso sejam introduzidas partículas maiores, dependendo do tamanho e quantidade, pode-se promover um maior número de vazios e ocasionar deficiência de partículas pequenas, alterando a densidade das partículas, podendo inclusive promover segregações, fenômeno caracterizado por concentrações heterogêneas de diferentes partículas quando existe diferença de tamanho e/ou densidade entre elas. (RUEDA, 2014).

Figura 2.19 – Efeitos de partículas no empacotamento.



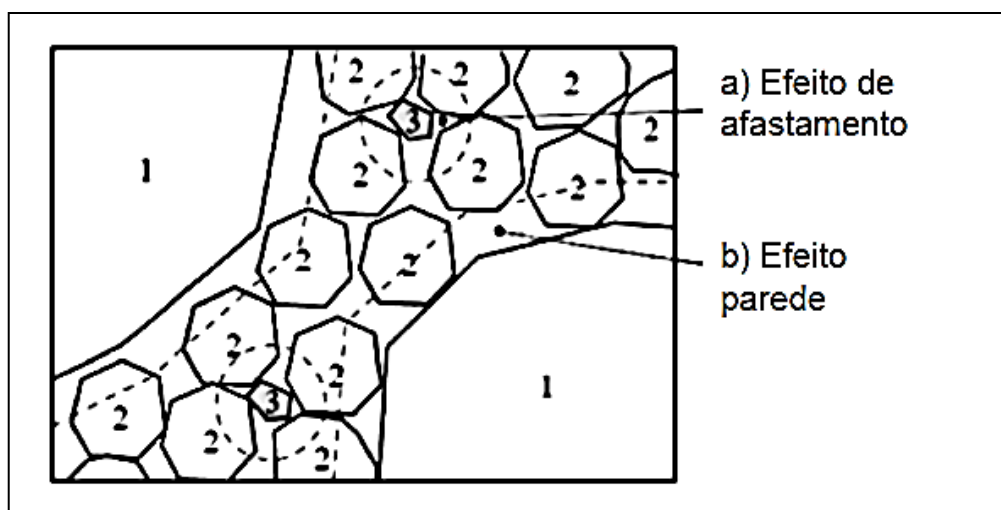
Fonte: Roy, Scheetz e Silsbee (1993) apud Oliveira, C. (2013).

Nota: a) mínima densidade de empacotamento; b) máxima densidade de empacotamento; c) deficiência de partículas pequenas; d) deficiência de partículas grandes; e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.

A distribuição granulométrica pode promover efeitos de distanciamento das partículas como o efeito de parede ou de afastamento. O efeito de parede ocorre quando a relação entre os diâmetros entre as partículas permite uma partícula menor considerar a superfície de contato com uma partícula maior como uma parede, podendo fazer com que o vazio na região próxima à superfície das partículas grandes seja maior que no restante do volume. Este feito também pode ocorrer em regiões próximas à forma e à armadura e deixa de ser considerável quando a razão entre os diâmetros for superior a dez (OLIVEIRA, C. 2013)

O efeito de afastamento é melhor explicado pelo modelo CPM, quando o diâmetro de uma determinada classe de partículas for maior que a dimensão dos vazios deixados pelo arranjo da classe com diâmetro imediatamente superior, ocorre um afastamento de partículas maiores, conforme visto na Figura 2.20.

Figura 2.20 - Efeito de afastamento e efeito de parede.



Fonte: De Larrard (1999), apud Londero et al. (2017).

A dispersão inadequada de partículas pode modificar até a curva de distribuição granulométrica prevista, pois partículas mais finas podem levar a formação de

aglomerados, que podem causar vazios na distribuição granulométrica, diminuindo assim a densidade de empacotamento.

Com relação a forma da partícula, se for esférica facilita o empacotamento entre as partículas, uma vez que não existe arestas que podem ocasionar vazios no encaixe com outras partículas, quanto mais arestas, mais formatos diferentes do esférico, ocorrerá diminuição na densidade de empacotamento.

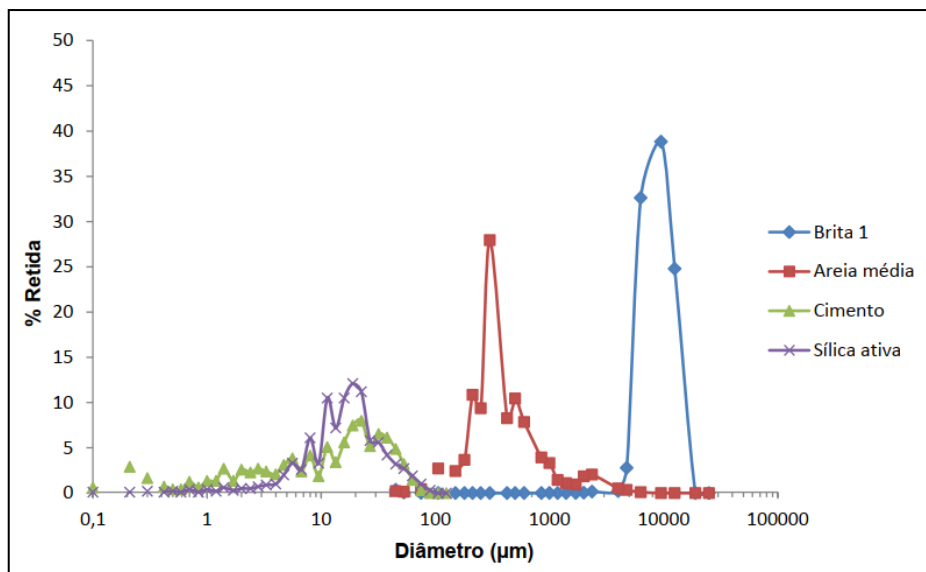
Com relação à porosidade, as partículas que apresentam porosidade aberta, devido ao seu formato irregular, causam mudança na densidade de empacotamento, alterando assim a distribuição granulométrica.

A forma com que as partículas são compactadas vai interferir no preenchimento de vazios, podendo inclusive ocorrer quebra de algumas partículas, facilitando o encaixe entre partículas maiores. Dependendo da energia de compactação e da quantidade de camadas compactadas pode haver valores bem distintos no grau de empacotamento.

Estudos mais aprofundados de empacotamento de partículas são utilizados para concretos auto adensáveis, concretos de alto desempenho dentre outros sistemas compósitos como no trabalho de Barboza (2016) que realizou um estudo sobre o impacto da redução do consumo de cimento no comportamento do concreto autoadensável, obtendo concretos de alta resistência a partir do estudo da melhoria do empacotamento do composto cimentício e Oliveira, C. (2013) que realizou um estudo de dosagens dos concretos de alto desempenho e auto adensável utilizando os conceitos de reologia e de empacotamento de partículas.

A Figura 2.21 apresenta agregados em sua distribuição granulométrica da pesquisa de Oliveira, C. (2013) que realizou uma sequência de composição de agregados de granulometria mais grossa para granulometria mais fina, iniciando com brita, areia média, sílica ativa e cimento.

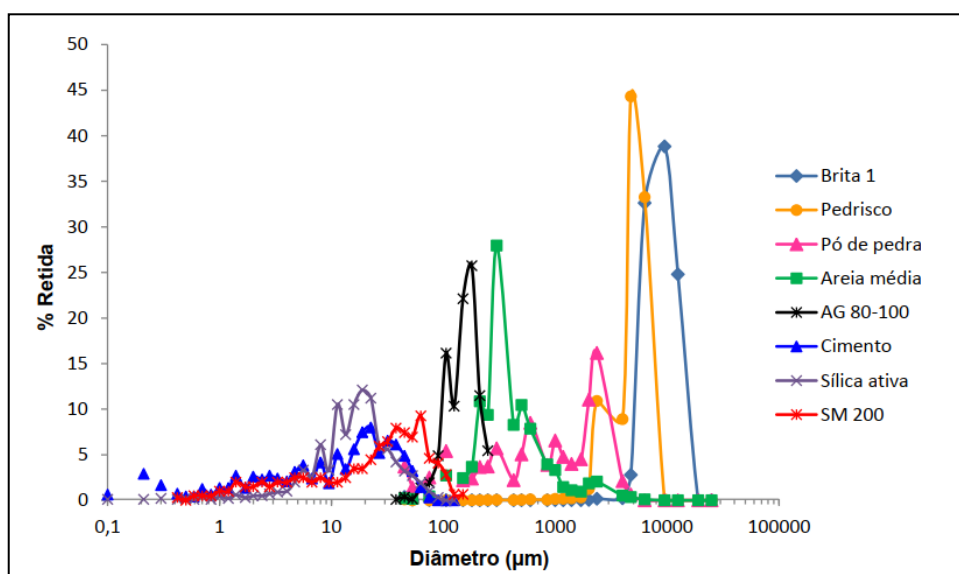
Figura 2.21 – Análise granulométrica em concreto auto-adensável.



Fonte: Oliveira, C. (2013)

Na Figura 2.22 é acrescentado à distribuição granulométrica da Figura 2.19, entre as regiões vazias do gráfico: pedrisco, pó de pedra, AG- 80-100 (um tipo de areia industrial) e SM 200 (sílica moída), que contribuem para uma melhoria substancial na densidade de empacotamento.

Figura 2.22 – Análise granulométrica em concreto auto-adensável com mais agregados.



Fonte: Oliveira, C. (2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi dividido em três etapas, sendo realizada a caracterização de cada matéria-prima na primeira etapa. Na segunda etapa foi realizada a definição das formulações, por meio de análises das características físicas e químicas de cada resíduo e pelo ensaio de compactação, determinando-se a proporção ideal do resíduo de scheelita e do pó de pedra e os teores ideais de água ou manipueira e aglomerantes (cal e cimento). Após definidas as formulações tem-se a moldagem e cura dos corpos de prova cilíndricos e tijolos.

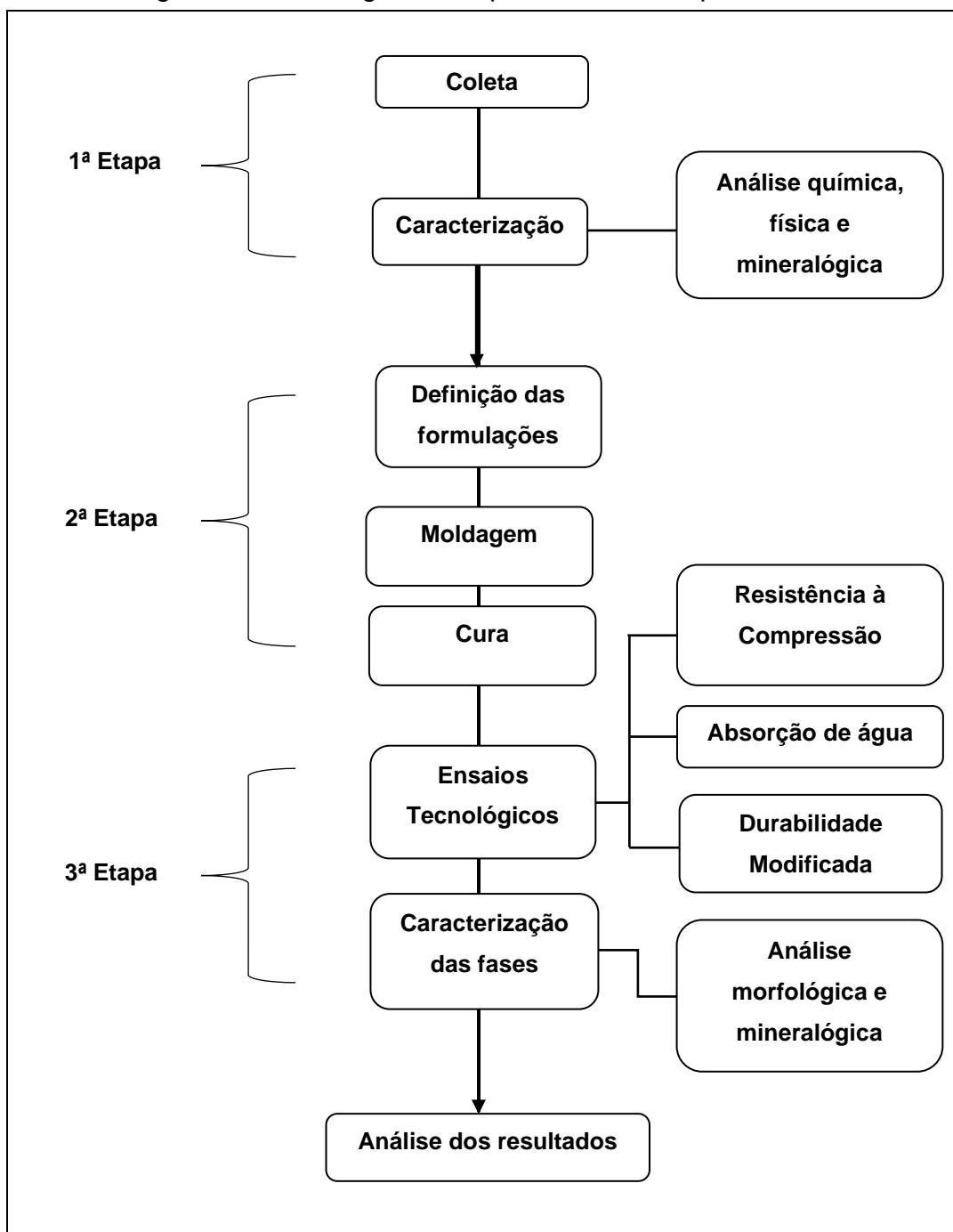
A terceira e última etapa consta da execução dos ensaios tecnológicos para se avaliar as características dos produtos testados por meio dos ensaios de resistência mecânica e absorção de água, correlacionando com a microestrutura das fases formadas a partir da análise de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e DRX (Difração de Raios X).

Os materiais utilizados para estudo e produção dos corpos de prova cilíndricos e tijolos foram:

- Resíduo de scheelita, sendo aplicado apenas o resíduo fino do processo de beneficiamento;
- Pó de pedra, oriundo de rochas graníticas;
- Cimento – CII-F40 que possui adição de calcário em granulometria fina, recomendado pela Associação Brasileira de Cimento Portland para tijolo solo-cimento (ABCP, 2004);
- Cal hidratada – CHII – aplicada para ensaios em corpos de cilíndricos;
- Água – utilizada para ensaios de compactação e produção de corpos de prova cilíndricos;
- Manipueira, adicionada em substituição à água para produção dos tijolos.

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta o procedimento experimental utilizado no trabalho, seguido das respectivas análises, tendo os ensaios realizados para a produção de corpos de prova cilíndricos e tijolos de acordo com procedimentos de laboratório e Normas da ABNT.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor, 2020.

3.1 Coleta e caracterização físico-química

O resíduo de scheelita foi coletado em estoque à céu aberto, conforme visto na Figura 3.2, da Mina Brejuí, RN. BR-427, Currais Novos – RN. O pó de pedra coletado

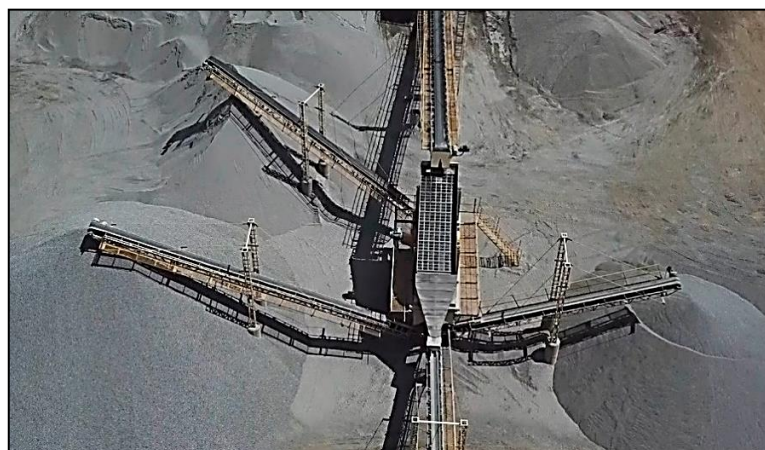
é oriundo de rochas graníticas e foi obtido de uma mineração localizada em Itagimirim, sul da Bahia. A Figura 3.3 apresenta uma parte da britagem das rochas e sua estocagem.

Figura 3.2 – Coleta de resíduo de scheelita.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 3.3 – Britagem da Mineração São Vicente.



Fonte: Mineração São Vicente, 2019.

Após a coleta, os resíduos foram estocados em sacolas e armazenados em depósito do prédio do Laboratório da Física Experimental da UFRN. Para separar os materiais para caracterização foi realizado o método de quarteamento, de acordo com a norma NBR 10007 (ABNT, 2004) – Amostragem de resíduos sólidos, diminuindo

possíveis erros na coleta dos dados para as caracterizações, seguindo o exemplo na tese de Machado (2012). Neste método o material é dividido em 4 partes iguais, sendo recolhido duas partes opostas entre si e descartadas as demais partes, constituindo uma nova amostra que é misturada para o processo de quarteamento se repetir até que se obtenha uma amostra representativa do conjunto avaliado.

O cimento CP-II F 40 foi adquirido em comércio da cidade de Natal, RN. É indicado pela ABCP (2004) para aplicação em pesquisas de tijolo solo-cimento por possuir partículas de calcário. Foi acondicionado em sacolas e armazenado em depósito.

A Cal hidratada CH II está de acordo com a NBR 7175 (ABNT, 2003), conforme recomendação da Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC). Foi adquirida em comércio da Paraíba, tendo em vista sua qualidade na preparação de argamassas e concretos.

Foi utilizada água da cidade de Natal fornecida pela concessionária local, Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN) e a manipueira foi obtida de uma casa de farinha do município de Lagoa Nova / RN, sendo condicionada em um tanque aberto por mais de 48 horas de modo a volatilizar a maior parte do cianeto livre, conforme recomendação de outros trabalhos como o de Souza, J. (2019) e Silva (2016). Após a volatilização do cianeto livre, a manipueira foi armazenada em galões, evitando a degradação bioquímica do produto.

Os resíduos sólidos foram submetidos a ensaios de caracterização de solos e ensaios de determinação de composição química e mineralógica. O resíduo líquido (manipueira) foi submetido a ensaios específicos como ensaio de nutrientes, teor de cianeto, potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica e sólidos em suspensão e totais.

3.1.1 Análise Granulométrica e massa específica dos resíduos sólidos

Foi realizada a análise granulométrica para os resíduos de scheelita e pó de pedra, no Laboratório de Mecânica dos Solos da UFRN, seguindo a norma NBR 6457 (ABNT, 2016a) que especifica o método para a preparação de amostras de solos para

os ensaios de compactação e de caracterização e a norma NBR 7181 (ABNT, 2018a) que estabelece o método para análise granulométrica de solos.

A determinação da massa específica foi realizada para os resíduos de scheelita e de pó de pedra, conforme a norma NBR 6508 (ABNT, 2016e) no laboratório de Mecânica dos solos.

3.1.2 Caracterização química e mineralógica dos resíduos sólidos

Foi realizada análise por Fluorescência de raios X (FRX) que é de grande importância tanto para caracterização de materiais quanto a sua composição química. Foi utilizado o modelo EDX-720 da marca SHIMAZU no Laboratório de Caracterização de Materiais (UFRN), sendo realizado para os resíduos sólidos e a manipueira.

De acordo com informações fornecidas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (UFRN), para esse ensaio é necessário que a granulometria seja de pelo menos 75µm, passante na peneira de #200. No caso dos resíduos utilizados, haviam partículas maiores que 75 µm, sendo necessária uma cominuição por meio de moagem dessas partículas que podem ter uma composição química diferente das partículas menores.

Foi realizado o Ensaio de análise mineralógica por DRX no equipamento modelo XRD 7000 da marca SHIMAZU com radiação de Cu-K α e ângulo de varredura (2θ) de 0° a 80°, sendo feito para os resíduos de scheelita e pó de pedra. A variação no ângulo de varredura teve referência outros trabalhos como de Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019). Da mesma maneira que para o ensaio de FRX, as amostras devem passar pela peneira de 200# e serem secas em estufa, evitando acúmulo de umidade no equipamento.

Para a determinação das fases presentes é necessária a análise do difratograma por meio de softwares específicos, no caso do presente trabalho foi utilizado o X'Pert HighScore Plus versão 8, revendo o banco de dados e comparando com materiais já catalogados.

Para esse ensaio é importante se ter referência da composição química ou origem do material, ainda mais pelo fato dos resíduos terem bastante variabilidade em sua composição química e fases mineralógicas, uma vez que é obtido de diferentes

rochas. Portanto, é recomendado realizar o ensaio de FRX ou algum outro ensaio que determine sua composição química. No caso do presente trabalho, foi necessário também consultar a origem geológica das rochas da região de cada resíduo obtido.

3.1.3 Caracterização físico-química da manipueira

Devido a necessidade do manuseio da manipueira nesse trabalho científico, foi realizado o ensaio de determinação de cianeto, sendo fornecido pelo laboratório de Bioagri em Paulista-PE. Foram realizados também os ensaios de acidez, potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, teores de sólidos na suspensão e coloração no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB) no Laboratório LANANO – Laboratório de nanomateriais. Ensaio de macronutrientes e micronutrientes, cloreto, sulfato e fosfato, foram realizados no laboratório da EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte).

3.2 Definição das formulações

Para definição das composições de cada resíduo na formulação, além da análise da caracterização dos mesmos, foi necessário o ensaio de compactação da mistura do resíduo de scheelita e pó de pedra e a definição do teor de aglomerantes a ser utilizado.

O ensaio de Compactação de Proctor Normal, seguindo a norma NBR 7182, (ABNT, 2016f) possibilita a determinação do teor de umidade, ou seja, a quantidade ideal de água para a mistura, visando o melhor grau de empacotamento entre as partículas, correlacionando a obtenção da massa específica máxima.

O resultado da avaliação dos dados desse ensaio promove uma curva de massa específica aparente seca em gramas por centímetro cúbico e a umidade em porcentagem. À medida em que se adiciona água, ocorre preenchimento dos vazios da massa compactada até chegar ao ponto máximo da curva em que a amostra, saturada de água, começa a diminuir sua massa. A curva apresenta-se de forma parabólica, obtendo-se no ponto máximo a massa específica máxima e o teor de umidade ideal para a confecção de materiais construtivos.

No caso do presente trabalho esse ensaio foi o principal determinante para definição da formulação dos resíduos sólidos de baixa reatividade, pois o melhor grau de empacotamento entre as partículas dos resíduos, indica redução no espaço entre as partículas, diminuindo a porosidade, promovendo aumento de resistência.

Para se determinar o teor de resíduo de scheelita e pó de pedra da formulação foram realizados os ensaios de compactação com resíduos e água na proporção de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Proporção de resíduos nos ensaios de compactação.

Ensaio de compactação	Resíduo de scheelita (%)	Resíduo de britagem (%)
Compactação 1	60	40
Compactação 2	50	50
Compactação 3	40	60

Fonte: Autor, 2020.

Para determinação do teor mínimo de aglomerantes para os corpos de prova cilíndricos e tijolos, levou-se em consideração a recomendação de Sherwood (SHERWOOD, 1993 apud SILVA, 2013) e outros pesquisadores como Silva (2013) e Góis (2012) que recomendaram o uso de cimento no mínimo em 6% no total da mistura com solo. Segundo Sherwood, abaixo desse valor tem-se apenas melhoramento do solo.

Objetivando reduzir o teor de cimento, uma vez que não há solo nas composições do referido trabalho e conseqüentemente um reduzido percentual de argilominerais que poderiam contribuir para a formação de reações pozolânicas, além de cimentícia, optou-se por utilizar adição de 6% de cimento, que equivale a cerca de 5% no total da massa na mistura de resíduos.

Para o teor máximo de cimento, optou-se por utilizar 12%, seguindo o exemplo da pesquisa de Fonsêca (2018) que produziu com esse teor de aglomerante tijolos solo-cimento com incorporação de resíduo cerâmico, obtendo resultados de resistência à compressão simples acima de 1 MPa.

Para os corpos de prova cilíndricos foram produzidas formulações com cal, além das formulações com cimento, com o objetivo de testar possíveis reações com os resíduos. Todos os CPC (Corpos de prova Cilíndricos) e tijolos foram produzidos na mistura de resíduos de 50% do resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra que apresentou os melhores resultados do ensaio de compactação.

A Tabela 3.2 apresenta as nomenclaturas utilizadas para cada formulação para os corpos de prova cilíndricos (CPC), utilizando a formulação identificada pela sigla R (Formulação com teores em massa de 50% de resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra), adicionando teores de cal, identificado pela sigla CH e cimento, identificado pela sigla C e água, não sendo necessário identificar, uma vez que foi utilizada em todas as formulações do CPC em 11,5%.

Tabela 3.2 – Nomenclaturas das formulações para os CPC

Código	Adição de aglomerante	Porcentagem aproximada (massa total)		
		R	Aglomerante	Água
R6CH	6% de cal hidratada	85%	5% de cal	10%
R12CH	12% de cal hidratada	80%	10% de cal	10%
R6CH6C	6% de cal e 6% de cimento	80%	5% de cal e 5% de cimento	10%
R6C	6% de cimento	85%	5% de cimento	10%
R12C	12% de cimento	80%	10% de cimento	10%

Nota: R: Composto de 50% de resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra. CH: Cal hidratada; C: Cimento.

Fonte: Autor, 2020.

Para os tijolos, teve-se como referência os resultados de ensaio de resistência à compressão e absorção de água já realizados com os corpos de prova cilíndricos, sendo então utilizados as composições apenas com cimento, pois apresentaram resultados satisfatórios com as Normas NBR para tijolos solo-cimento. A manípueira foi utilizada em substituição à água devido a melhoria da plasticidade constatada na

mistura dos compostos e na facilidade durante a moldagem e retirada dos tijolos da prensa manual, quando comparado a testes com tijolos da mesma formulação, porém sem manipueira.

Com base na proporção de 50% de cada resíduo sólido, dos teores de manipueira e cimento, foi estabelecida a formulação para cada amostra de tijolo a ser produzido contendo 11% de manipueira, definido no ensaio de compactação, e para se avaliar melhor o gradiente entre os teores máximos e mínimos de cimento, foi realizado um ponto central de 9% de cimento, conforme observado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Nomenclaturas das formulações para os tijolos.

Código	Adição de cimento	Porcentagem aproximada (massa total)		
		R	Cimento	Manipueira
RM6C	6%	85%	5%	10%
RM9C	9%	82%	8%	10%
RM12C	12%	80%	10%	10%

Nota: R: Composto de 50% de resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra. CH: Cal hidratada; C: Cimento.

Fonte: Autor, 2020.

Após a mistura completa dos resíduos da formulação, é necessário ainda um destorroamento para retirada de partículas aglomeradas que podem interferir na prensagem, especialmente do resíduo de scheelita, gerando vazios entre as partículas.

3.2.1 Produção dos corpos de prova cilíndricos

O resíduo de scheelita foi adicionado ao pó de pedra em uma mistura manual para os CPC sendo, em seguida, adicionados os aglomerantes (cimento e cal) e água. Para moldagem dos corpos de prova cilíndricos foi utilizado o molde cilíndrico do próprio equipamento do ensaio de compactação do Proctor Normal de acordo com a

NBR 7182 (ABNT, 2016f), produzindo amostras de 10 cm de diâmetro e 12,73 cm de altura. Para cura dos CPC, procurou-se manter a umidade realizando borrifamento com água e protegendo com um plástico, seguindo a Norma NBR 10833 (ABNT, 2012e).

Como para cada ensaio de resistência à compressão simples e absorção de água foram utilizados 3 corpos de prova, conforme as Normas NBR -13553 (ABNT, 2012a) para solo cimento, utilizando 28 dias para as formulações com cimento e 90 dias para as formulações com cal, foram produzidos 30 corpos de prova cilíndricos.

3.2.2 Produção dos tijolos

A mistura e homogeneização dos resíduos para os tijolos foi realizada em betoneira, iniciando-se com mistura do resíduo de scheelita e pó de pedra para ser adicionada à manipueira e cimento. A prensa utilizada foi o modelo de marca Sahara Hobby para fabricação de tijolos do tipo A (5cm de espessura, 10 cm de largura e 20 cm de comprimento) de acordo com a Norma NBR 8491, Tijolo solo-cimento Requisitos (ABNT, 2012b). Vale ressaltar que essa mesma prensa foi utilizada nos trabalhos de Góis (2012), Silva (2013), Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019) obtendo resultados satisfatórios para os tijolos produzidos.

Para melhor prensagem do composto foram realizados vários testes até se estabelecer a altura de 7cm do molde a ser preenchido com a mistura, sendo compactado até se obter o tijolo com 5cm de espessura. Os tijolos foram moldados e curados de acordo com a norma NBR 12024 (ABNT, 2012d).

Da mesma forma que a recomendação da Norma NBR 13553 (ABNT, 2012a) para CPC, a Norma NBR 8491 (ABNT, 2012b) para tijolo solo-cimento indica 3 corpos de prova para cada ensaio. No caso do ensaio de resistência à compressão simples foram realizados para 7, 14 e 28 dias de cura, já para a absorção de água foram realizados em apenas 7 dias de cura e para durabilidade modificada foram utilizados os mesmos tijolos do ensaio de absorção de água, totalizando 36 tijolos. Para manter a hidratação durante a cura, os tijolos foram borrifados com manipueira, a fim de não haver diluição da mesma com água durante a hidratação.

3.3 Ensaios tecnológicos

Inicialmente foi realizada a separação, tanto das amostras dos CPC quanto dos tijolos, verificando homogeneidade nas mesmas, isentas de rachaduras e deformidades. Foi realizado o Ensaio de Resistência à Compressão Simples (RCS) no Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFRN, na máquina universal AMSLER com célula de carga de 10.000Kg, de acordo com a NBR 8492 (ABNT, 2016c).

Após a fratura dos corpos de prova foram coletadas amostras para análise de MEV e DRX, sendo acondicionadas em recipientes adequados, conservados em álcool etílico de elevada concentração de modo a dificultar reações cimentícias com o tempo de cura, conforme visto no trabalho de Fonsêca (2018). Os valores individuais resultantes do ensaio de RCS para os corpos de prova cilíndricos e tijolos maciços são fornecidos em unidade de força na máquina de ensaios. Para se obter em unidade de tensão, basta dividir o valor da carga máxima atingida pela área da superfície em que a carga foi aplicada, conforme apresentado na Equação 3.1:

$$R_C = \frac{Q}{A} \quad (3.1)$$

Onde:

R_C – Resistência à compressão simples (Kgf/cm²)

A – área em que a carga é submetida (cm²)

Q – Carga aplicada (Kgf)

Para os CPC foi adotada a norma NBR 12025 (ABNT, 2012h) de solo-cimento para o procedimento de preparação das amostras, iniciando-se o capeamento com camada fina de pasta de cimento e água de modo a manter a superfície lisa e reta preparando para o ensaio na máquina de compressão.

Para os tijolos foi utilizada a norma NBR 8492 (ABNT, 2016c) que orienta a preparação das amostras com relação ao corte, posicionamento e capeamento para preparação para o ensaio de resistência à compressão.

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a NBR 13555 (ABNT, 2012f) para os corpos de prova cilíndricos e NBR 8492 (ABNT, 2016c) para os tijolos aos 7 dias após a cura das amostras.

Os CPC e tijolos foram pesados e colocados em estufa retilínea FANEM, até atingirem constância de massa, sendo novamente pesados e imersos em água pelo período de 24h consecutivas, sendo então retirados da imersão e pesados. O cálculo da absorção de água pelas amostras é feito na relação entre a massa seca e massa úmida conforme Equação 3.2:

$$AA = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \quad (3.2)$$

Onde:

M_u – Massa úmida da amostra (g) - corpo de prova saturado;

M_s – Massa seca da amostra (g);

AA = Absorção de água (%).

O ensaio de durabilidade foi realizado apenas para os tijolos de acordo com a norma NBR 13554 (ABNT, 2012g), sendo derivada da norma do Departamento Nacional de Estradas e rodagem (DNER, 1994) que utiliza escovação de corpos de prova cilíndricos, uma vez que a produção é para utilização em estradas, tendo elevado desgaste superficial.

Para Silva (2013), a etapa de escovação não é necessária, uma vez que as solicitações de abrasão superficial para os tijolos de alvenaria são menos rigorosas que as constatadas para fins rodoviários. Esse método de durabilidade seguindo a norma NBR 12024 (ABNT, 2012d) ou DNER-ME 203 (DNER, 1994), mas sem escovação foi realizado em diversos trabalhos de tijolos solo-cimento como no trabalho de Góis (2012), Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019).

O presente trabalho seguiu o método da durabilidade, realizando a modificação sugerida pelos pesquisadores mencionados, ou seja, não sendo realizada a escovação. Nesse ensaio é avaliada a perda de massa por imersão e secagem, tendo início após 7 dias de cura. Foram realizados 6 ciclos com 5h de imersão em um tanque

com água e 42h de secagem em estufa na temperatura de $71\pm 2^{\circ}\text{C}$, tendo duração de 12 dias.

Além do cálculo da perda de massa após os 6 ciclos de imersão em água e secagem, foi avaliada a perda de massa após cada ciclo de forma a perceber melhor o desgaste dos tijolos. A determinação da perda de massa dos tijolos maciços foi determinada pela Equação 3.3:

$$P_m = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \quad (3.3)$$

Onde:

P_m = Percentagem de perda de massa;

M_i = Massa seca inicial;

M_f = Massa seca final.

3.4 Caracterização das fases formadas

Após rompimento dos CPC e tijolos durante o ensaio de resistência à compressão, foram selecionadas amostras de cada formulação com os maiores valores de resistência à compressão para se avaliar a caracterização das fases formadas por meio de MEV e DRX.

A caracterização morfológica da superfície de fratura foi realizada pelo microscópio MEV-FEG do Laboratório de Caracterização de Materiais – UFRN. O ensaio de DRX para caracterização das fases formadas após os períodos de cura foi realizado no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) no equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye na faixa 2-theta:10 - 80°, seguindo referência dos trabalhos de Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

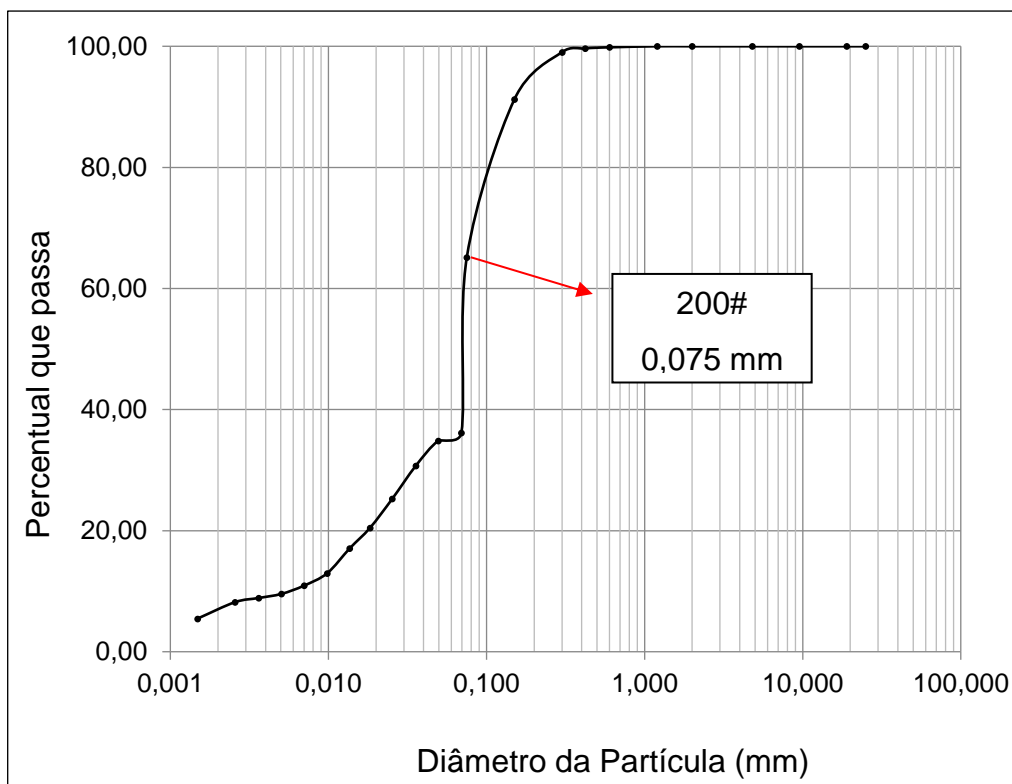
Seguindo o procedimento experimental apresentado no Capítulo 3, tem-se a apresentação e discussão dos resultados dos ensaios, correlacionando as propriedades encontradas com a microestrutura, tendo como referência os ensaios da literatura científica atual.

4.1 Caracterização físico-química do resíduo de scheelita

O resultado do ensaio de massa específica apresentou $2,90 \text{ g/cm}^3$, próximo a massa específica da calcita que é de $2,71 \text{ g/cm}^3$ (KLEIN E DUTROW, 2012), provavelmente pelos elevados teores de calcita encontrados nos resíduos provenientes da extração de scheelita da mina Brejuí, verificados nos trabalhos de Machado (2012), Gerab (2014) e Medeiros (2016).

Na Figura 4.1 tem-se o gráfico da distribuição granulométrica em porcentagem das partículas que passam nas peneiras, expressas em milímetros. Destaca-se na curva, o ponto da peneira de 200# (0,075 mm) em que mais de 65% das partículas passam. De acordo com a norma que define termos de rochas e solos, a Norma NBR 6502 (ABNT, 2016g), o resíduo de scheelita apresenta granulometria semelhante àquela verificada na areia fina (partículas entre 0,06mm e 0,2mm).

Figura 4.1 –Análise granulométrica do resíduo de scheelita.



Fonte: Autor, 2020.

O resultado da elevada quantidade de partículas finas para o resíduo de scheelita condiz com a origem do mesmo, uma vez que esse resíduo está inicialmente em solução com a água utilizada nas mesas vibratórias, sendo obtido após secagem.

A composição química do resíduo de scheelita é mostrada em percentuais dos elementos na Tabela 4.1, de acordo com sua energia por Fluorescência de raios X.

Tabela 4.1 – Percentual dos constituintes do resíduo de scheelita.

Elemento Químico	Porcentagem (%)
Ca	53,37
Fe	17,99
Si	12,25
Al	4,99
Outros	11,4

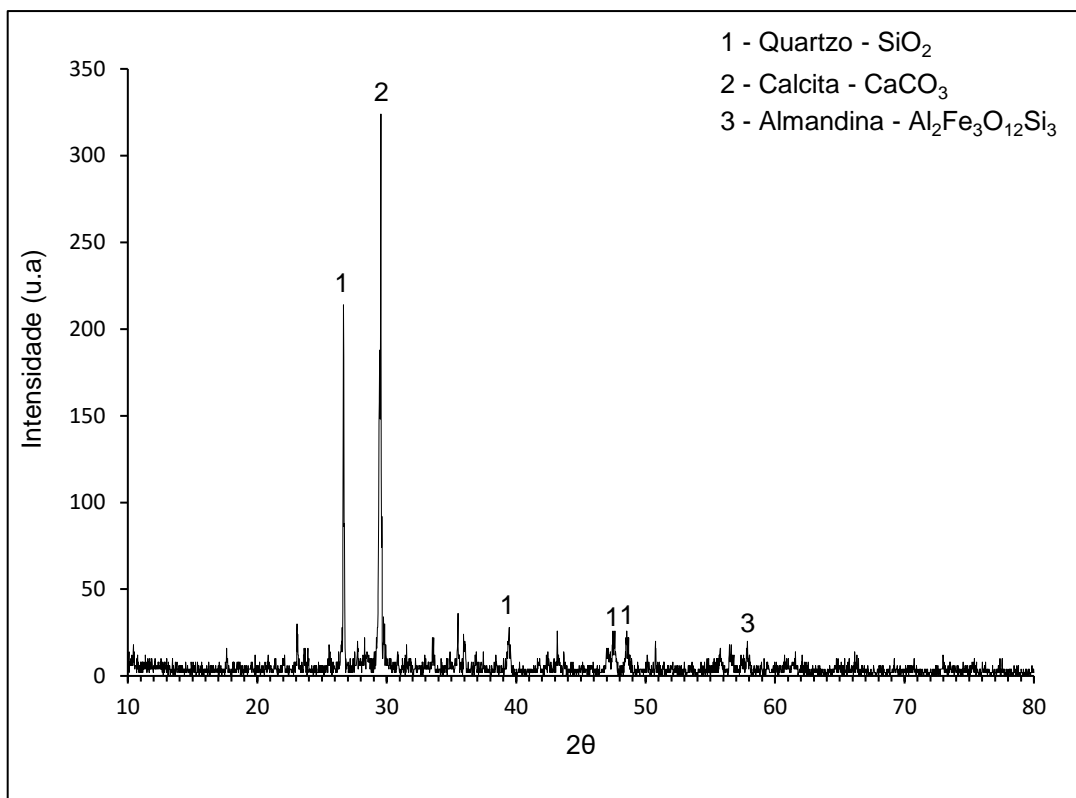
Fonte: Autor, 2020.

Nota-se elevados teores de cálcio, característicos das rochas calcárias, com quantidades relevantes de ferro, silício e alumínio, representando quase 90% do total da amostra coletada. Apesar do resíduo ser da scheelita (CaWO_4) o teor de tungstênio encontrado foi de apenas 2,85%, demonstrando a eficiência do processo de beneficiamento. Os resultados do FRX assemelham-se aos encontrados por Machado (2012), Gerab (2014) e Medeiros (2016), indicando que não houve variação significativa nas rochas extraídas da mina nem no processo de beneficiamento.

Segundo técnicas de estabilização de solo, utilizada na NBR 7175 (ABNT, 2003), a cal é usada para facilitar a aglomeração entre as partículas, conferindo mais plasticidade à mistura. A elevada quantidade de cálcio, contida no resíduo de scheelita, pode estar contribuindo na plasticidade, conforme foi observada aglomeração de partículas quando expostas à umidade, uma vez que pode estar em forma de óxidos como o CaO .

O resultado do ensaio de DRX é mostrado na Figura 4.2, possuindo picos bem definidos, indicando elevada cristalinidade. Observa-se picos mais intensos de calcita e quartzo, decorrentes das rochas de origem calcissilicáticas com algumas fases com ferro e alumínio, como a almandina ($\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Si}_3$).

Figura 4.2 - Resultado do ensaio de DRX do resíduo de scheelita.



Fonte: Autor, 2020.

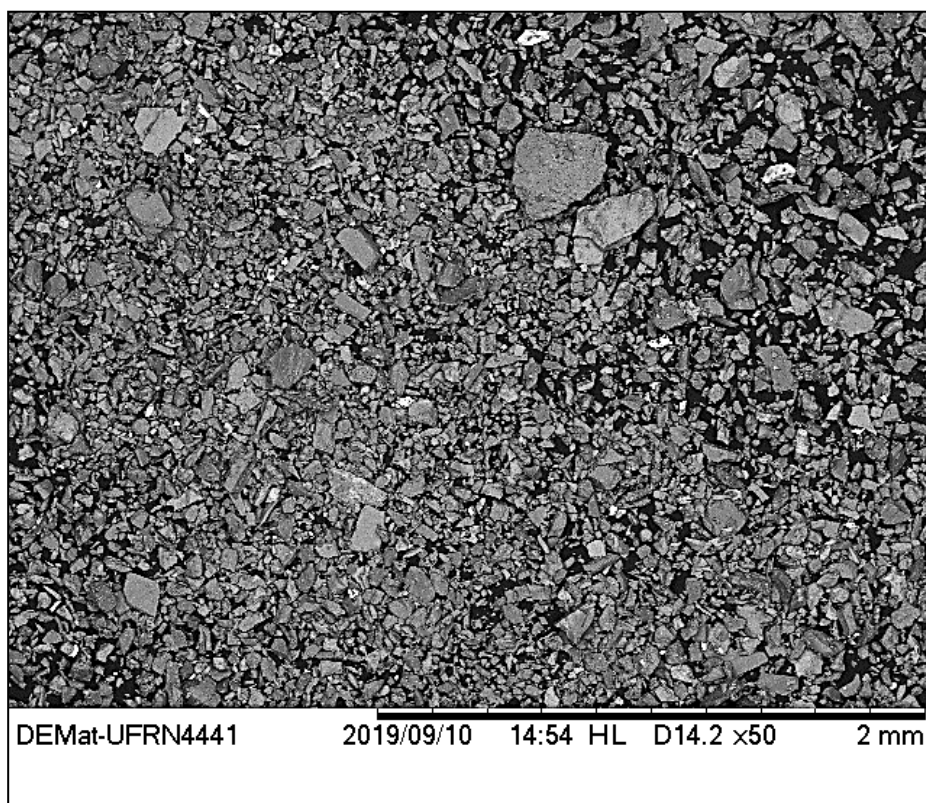
Machado (2012), Gerab (2014) e Medeiros (2016), em seus trabalhos com resíduo de scheelita encontraram como principais fases, através do DRX, calcita e quartzo e outras fases como grossular, dentre outras, contendo ferro, potássio e manganês e até alguns argilominerais como a illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, flogopita $(\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2)$.

Hollanda (2012), analisou dados geológicos na região do Seridó, classificou as amostras das minas de scheelita com teores de quartzo, grossular, almandina, diopsídio, calcário, dentre outros minerais, indicando a variabilidade de minerais aos quais a scheelita pode estar associada.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 é observada a morfologia de partículas do resíduo de scheelita por meio de MEV. Observa-se na Figura 4.3 partículas esféricas de menor diâmetro e aglomerados de partículas bem maiores. Essas partículas maiores são formadas por aglomeração com a umidade presente devido a reatividade com o óxido de cálcio como calcita e aragonita. Com o aumento na magnitude por meio do MEV,

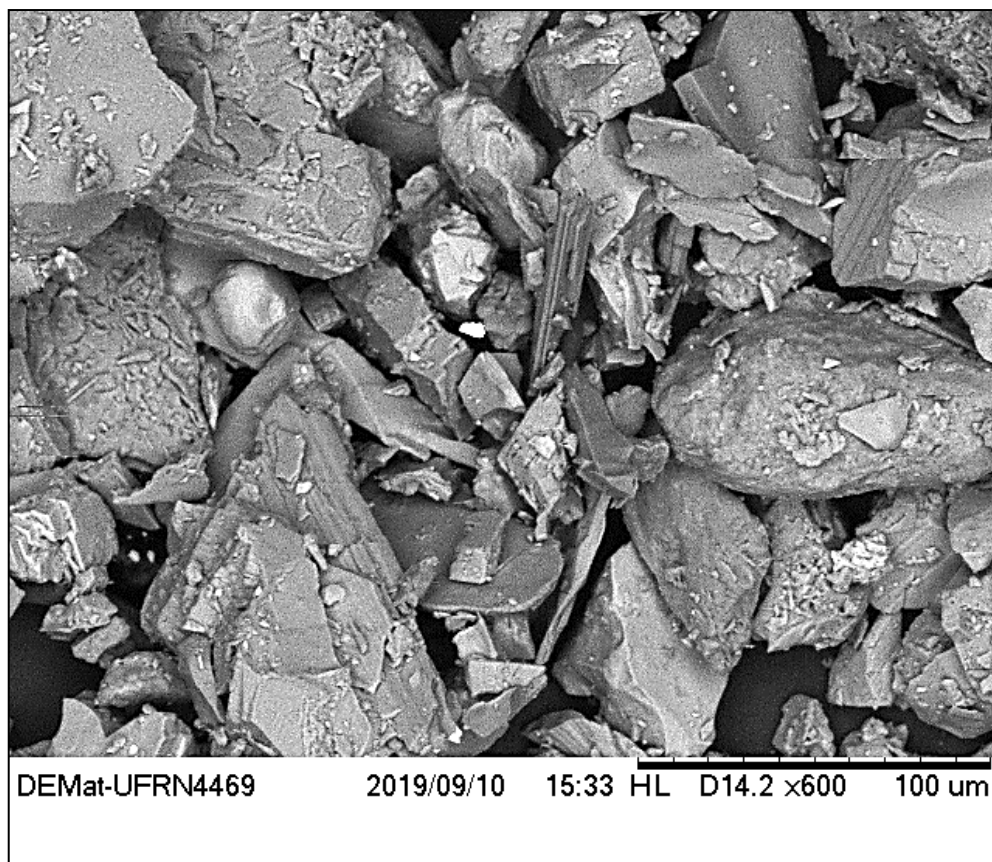
é possível ver algumas partículas lamelares decorrentes do processo de beneficiamento (Figura 4.4).

Figura 4.3 – MEV de resíduo de scheelita em 50X de magnitude.



Fonte: Autor, 2019.

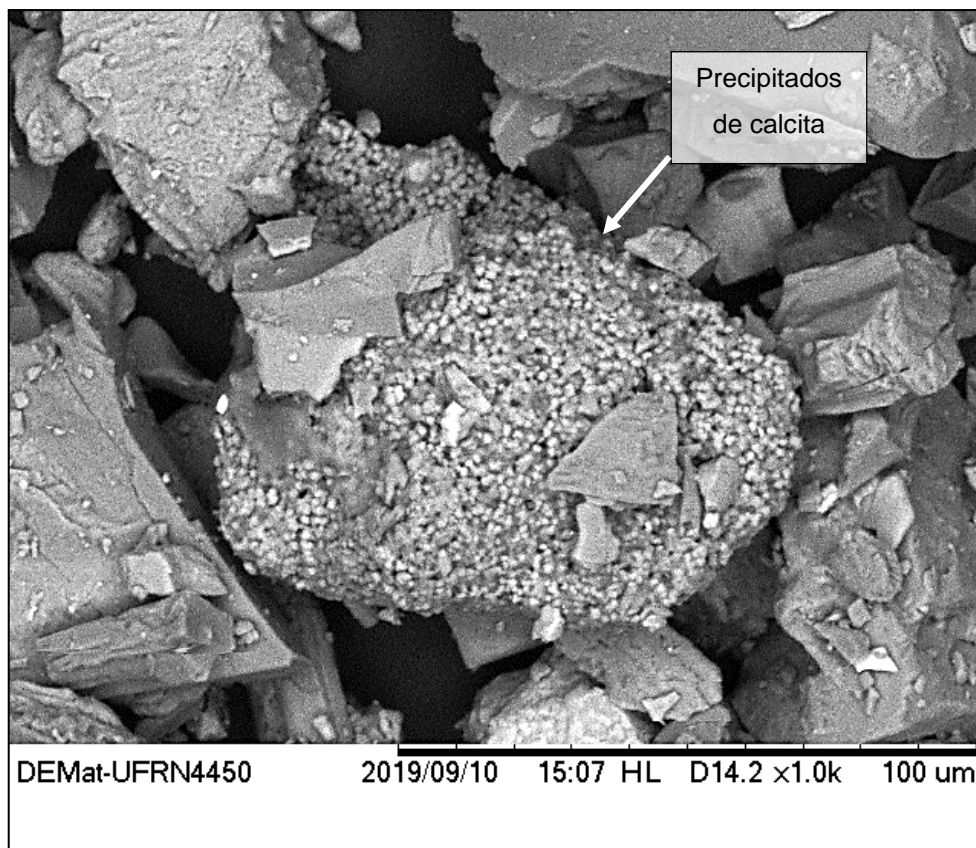
Figura 4.4 – MEV de resíduo de scheelita em 600X de magnitude.



Fonte: Autor, 2019.

As partículas, em sua maioria, estão em formatos de cristais prismáticos, destacando alguns aglomerados esféricos de menor diâmetro, provavelmente partículas de cal ou precipitados de calcita, vistos em uma magnitude de 1.000 vezes (1KX) na Figura 4.5 que são parecidos com o encontrado na cal virgem por Januzzi (2008) e precipitados de calcita encontrados por Garbin (2016).

Figura 4.5 - MEV de resíduo de scheelita em 1.000X de magnitude.



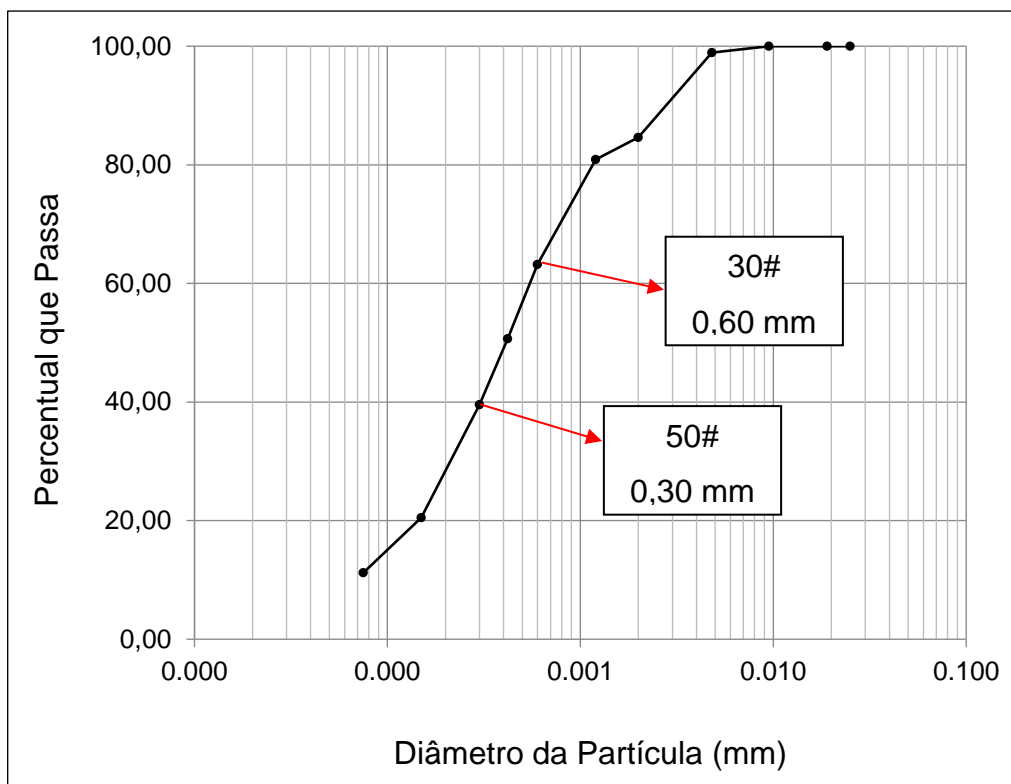
Fonte: Autor, 2019.

4.2 Caracterização físico-química do pó de pedra

A massa específica avaliada foi de $2,65 \text{ g/cm}^3$, similar ao valor do quartzo que é de $2,65 \text{ g/cm}^3$, provavelmente pela elevada quantidade de quartzo contida no resíduo, conforme pesquisado no trabalho de Duarte, J. (2013).

A Figura 4.6 a seguir apresenta o gráfico da distribuição granulométrica em porcentagem das partículas que passam nas peneiras expressas em milímetros. As peneiras de 30# (0,60 mm) até 50# (0,30 mm) estão aonde se distribui a maior parte das partículas. De acordo com a Norma NBR 6502 (ABNT, 2016g) a maior parte desse resíduo possui granulometria semelhante à areia média, que é de 0,20 a 0,60 mm, indicando que há partículas com diâmetros próximos à areia grossa e teores de material pulverulento, calculado em 11%.

Figura 4.6 – Análise granulométrica do pó de pedra.



Fonte: Autor, 2020.

O resultado da análise granulométrica com variação no tamanho das partículas, tendo a maior parte de partículas médias, condiz com o processo de beneficiamento da rocha para produção de brita, pois o corte produz pedaços das rochas e pó fino que são reunidos ao final do processo de britagem formando o resíduo de britagem ou pó de pedra.

A composição química do resíduo de britagem é mostrada em percentuais dos elementos na Tabela 4.2, de acordo com sua energia por fluorescência de raios-X. Notam-se elevados teores de silício, ferro e potássio característicos de rochas graníticas (BERTOLINO et al., 2012).

Tabela 4.2 – Porcentagem dos constituintes do pó de pedra.

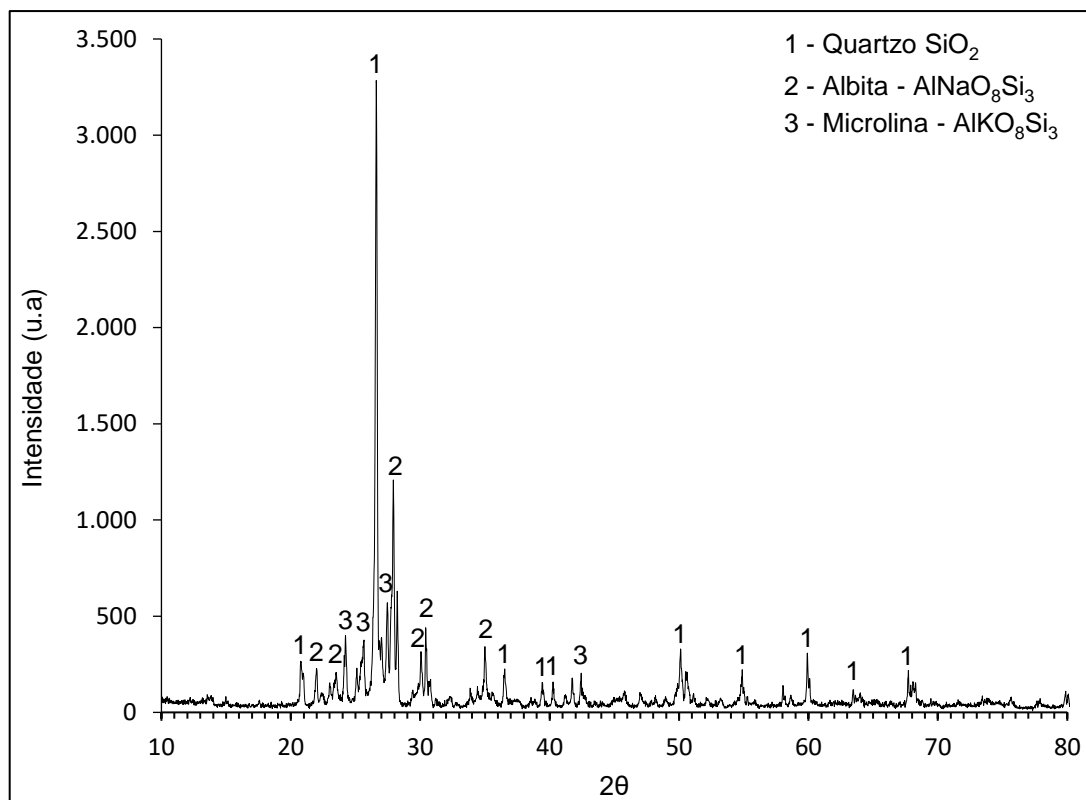
Elemento Químico	Porcentagem (%)
Si	36,34
Fe	26,99
K	13,59
Zr	9,49
Ca	4,87
Outros	8,72

Fonte: Autor, 2020.

O resultado do ensaio de DRX é mostrado na Figura 4.7, em que se observa picos mais intensos de quartzo com algumas fases com ferro, alumínio e zircônio como albita, microlina e zircônia. O gráfico é bem definido, não indicando baixas cristalinidades.

Vários autores, como Machado (2016), caracterizaram o pó de pedra com maiores quantidades de quartzo com alguns outros minerais, como albita, microlina, ilita e alumina. O elevado teor de silício encontrado no FRX e em forma de quartzo é característico de rochas de elevada resistência como as rochas graníticas, juntamente com as basálticas, uma das rochas mais utilizadas para produzir as britas no Brasil (BERTOLINO et al. 2012).

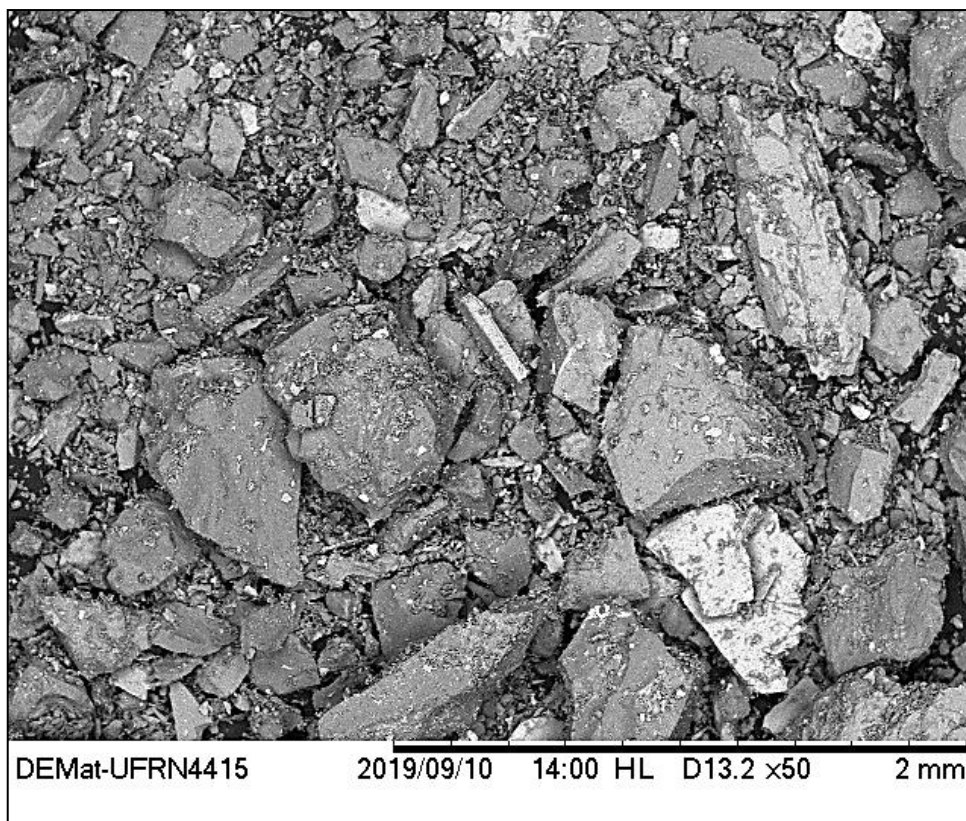
Figura 4.7 - DRX do pó de pedra.



Fonte: Autor, 2020.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 é observada a morfologia de partículas do pó de pedra por meio de MEV. Observa-se na Figura 4.8, em 50X de magnitude, partículas lamelares e com formatos retos e ásperos e algumas partículas bem menores, decorrentes do processo de britagem.

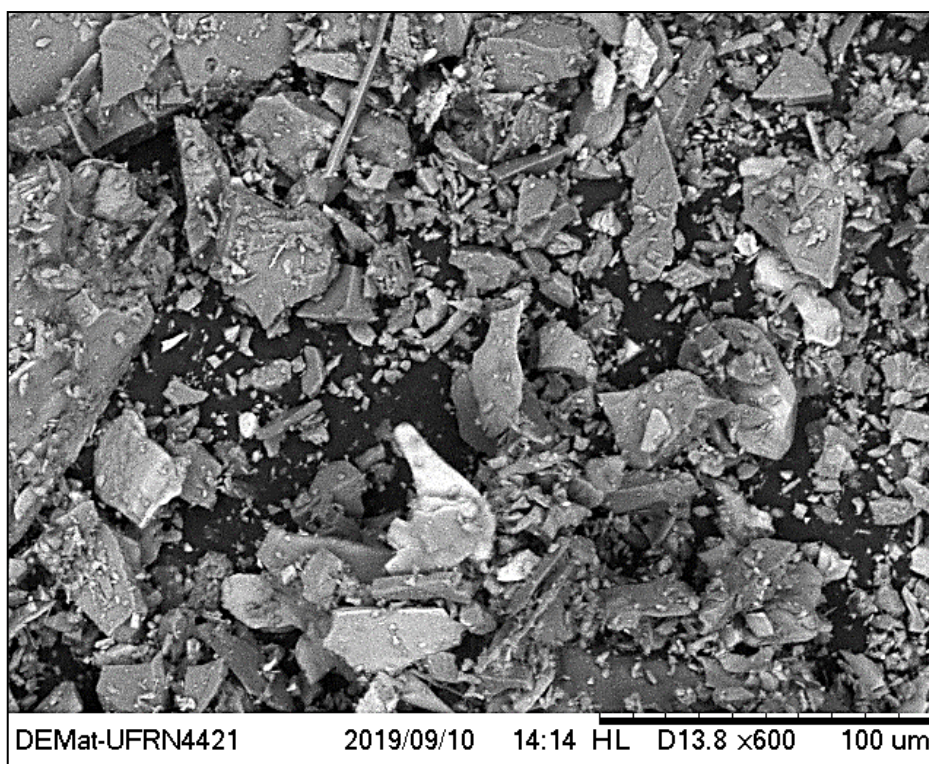
Figura 4.8 – MEV de pó de pedra com 50X de magnitude.



Fonte: Autor, 2019.

Mesmo na magnitude de 600X, visto na Figura 4.9, é possível observar mais partículas pontiagudas e trapezoidais, decorrentes do processo de fratura frágil na britagem das rochas conforme os estudos sobre fratura em materiais cerâmicos (ACCHAR, 2010)

Figura 4.9 – MEV de pó de pedra em 600X de magnitude.



Fonte: Autor, 2019.

4.3 Caracterização físico-química da Manipueira

A manipueira foi classificada como uma solução coloidal de cor amarelada e pH ácido de 4,5. É constituída, conforme observado na Tabela 4.3, em uma solução com elevada quantidade de sólidos totais.

Tabela 4.3 - Análise de sólidos, cianeto e pH da manipueira.

Variável	Valor
Sólidos totais	14.563,00 mg/L
Sólidos em suspensão	2.373,00 mg/L
Cianeto livre	5,62 mg/L
Cianeto Total	8,92mg/L
pH	4,50
Condutividade elétrica	7,62 mS/cm

Fonte: Autor, 2019.

O valor de cianeto livre encontrado (5,62 mg/L) é inclusive menor que o valor obtido no alimento tucupi, de acordo com a pesquisa de Chité et al. (2011) que foi de 8,9 mg HCN/L, ou seja, apresenta baixa toxicidade e pode ser utilizado para trabalhos manuais. Os trabalhos de Souza, J. (2019) e Souza R. (2019) também utilizaram manipueira com teores abaixo de 6 HCN/L em suas formulações com tijolos e argamassas, não identificando problemas com o manuseio do efluente.

Vale ressaltar que mesmo para uma baixa quantidade de cianeto livre, recomenda-se trabalhar em áreas com ventilação ou exaustão, uma vez que o gás (ácido cianídrico) é extremamente volátil (ponto de fusão de 25,6°) e pode se acumular no ambiente.

Os valores constatados nos ensaios variam com os valores encontrados na literatura como, por exemplo, no trabalho de Correia et al. (2018) que encontrou 44.500 mg de sólidos totais em 1 litro de manipueira e Santos (2017) que encontrou 6.329 mg de sólidos totais por litro de manipueira.

Com relação ao pH, segundo Neves et al. (2014), a estabilização do pH da manipueira ocorre por volta dos 80 dias de repouso em condições ambiente, iniciando mais básico, após a retirada da casa de farinha, com ph em torno de 6 e estabilizando em torno de 4.

O valor da condutividade elétrica da manipueira foi semelhante ao valor avaliado no trabalho de Duarte, A. et al. (2013), que foi de 6,8 mS/cm e Barreto et al. (2013), que foi de 7,81 mS/cm. Esses valores de condutividade elétrica indicam presença de íons livres na solução que podem facilitar trocas iônicas com os resíduos e cimento.

Os resultados da análise da composição química da tese é mostrada na Tabela 4.4. Dentre os elementos encontrados destaca-se o potássio com teor de 1.456 mg/L, tendo ainda valores mais elevados que os verificados por Neves et al. (2014) e Nasu et al. (2015).

Tabela 4.4 –Concentração de elementos na manipueira.

Elementos	Valor (mg/l)
Potássio (K)	1.456
Nitrogênio (N)	1.121
Sódio (Na)	351
Magnésio (Mg)	219
Fósforo (P)	132
Ferro (Fe)	117
Cálcio (Ca)	93
Zinco (Zn)	20
Manganês (Mn)	15
Cobre (Cu)	9

Fonte: Autor, 2019.

O ensaio de FRX da manipueira líquida confirma o elevado valor de potássio com mais de 50% do total dos elementos encontrados, destacando-se também o ferro, cobre e cálcio, não sendo identificados alguns outros elementos listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Porcentagem dos constituintes da manipueira.

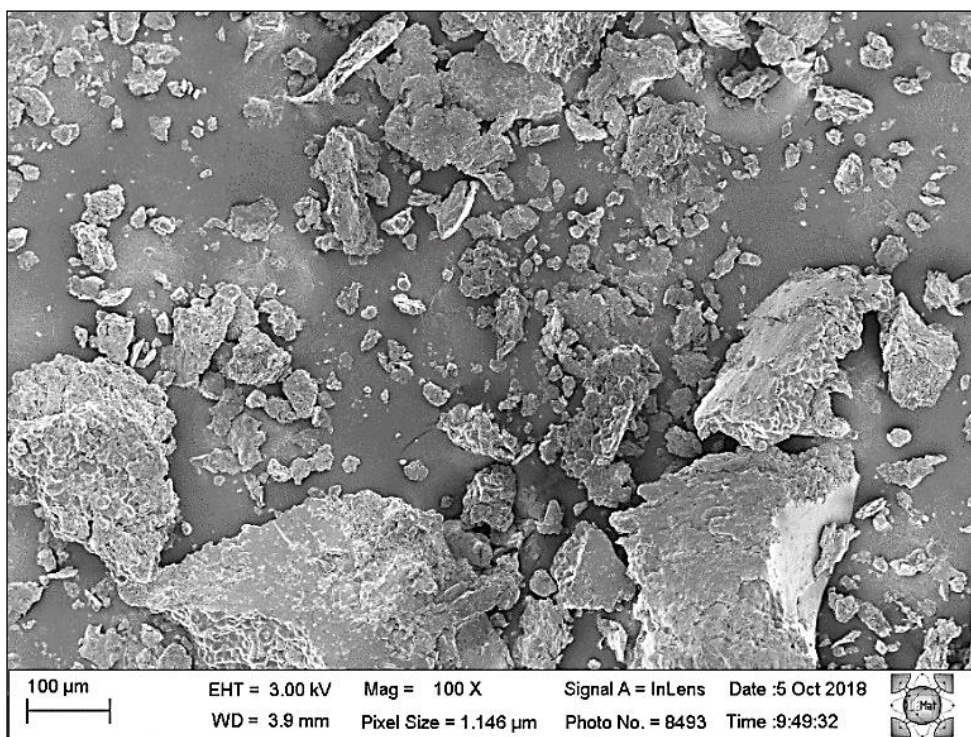
Elemento Químico	Teor %
K	64,34
Fe	18,88
Cu	13,29
Ca	3,49

Fonte: Autor, 2019.

Heydt et al. (2015), em sua pesquisa sobre biodigestão anaeróbica de resíduos de fecularia, encontrou valores diferentes para pelo menos 3 autores, atribuindo que as características da manipueira variam de acordo com o processamento da mandioca, com a qualidade da matéria prima e com a destinação do produto final, tendo como principais características o pH baixo e elevada concentração de matéria orgânica e de cianeto.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 é observada a morfologia de partículas do pó da manipueira por meio de MEV. Observa-se na Figura 4.10, em um aumento de 100X, partículas pequenas e aglomerados de partículas de formatos diversos, diferentemente das partículas dos resíduos de scheelita e de pó de pedra, observa-se que sua geometria se aproxima do formato esférico, uma vez que possui diversos elementos não cristalinos.

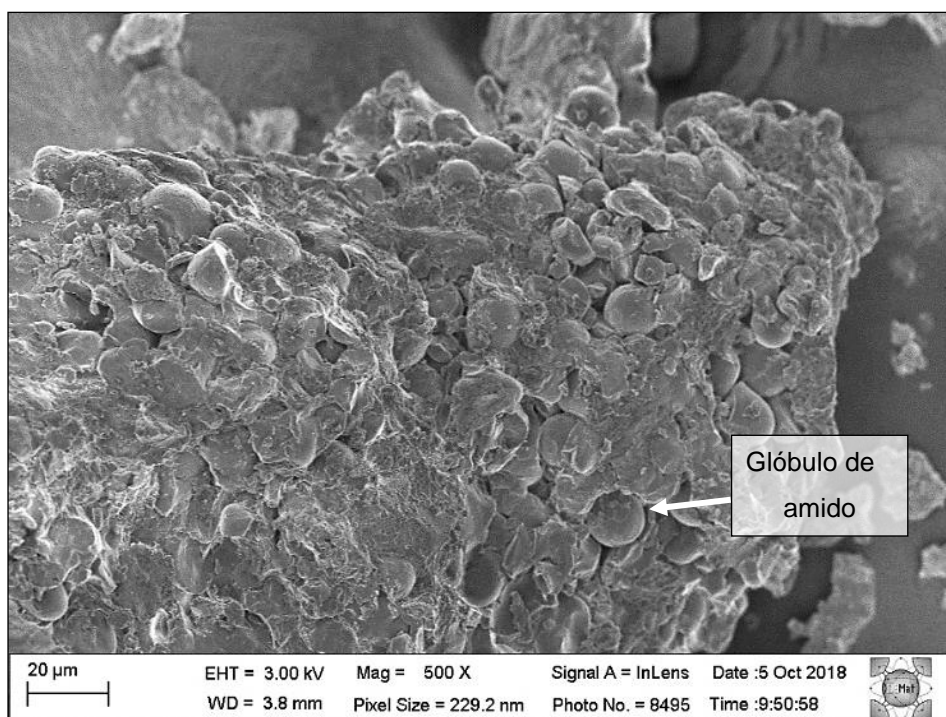
Figura 4.10 - MEV de pó de manipueira em 100X de magnitude.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 4.11, com um aumento de 500X, verifica-se aglomerados esféricos de diversos tamanhos, parecidos com amido, conforme verificado por Vieira et al. (2010) e Garcia et al. (2016) em seu trabalho com amido de mandioca.

Figura 4.11 – MEV de pó de manipueira com 500X de magnitude.



Fonte: Autor, 2018.

4.4 Ensaio de compactação

Os resultados do ensaio de compactação realizado na mistura de resíduo de scheelita e pó de pedra, sem adição de aglomerantes, são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6– Resultados do ensaio de compactação da mistura de resíduos.

Resíduo de scheelita (%)	Pó de pedra (%)	$\gamma_{sm\acute{a}x}$ (g/cm ³)	H _{ot} (%)
60	40	1,8	12,8
50	50	1,94	11,5
40	60	1,89	11,8

Nota: $\gamma_{sm\acute{a}x}$ – massa específica máxima; H_{ot} (%) porcentagem de umidade ótima.

Fonte: Autor, 2019.

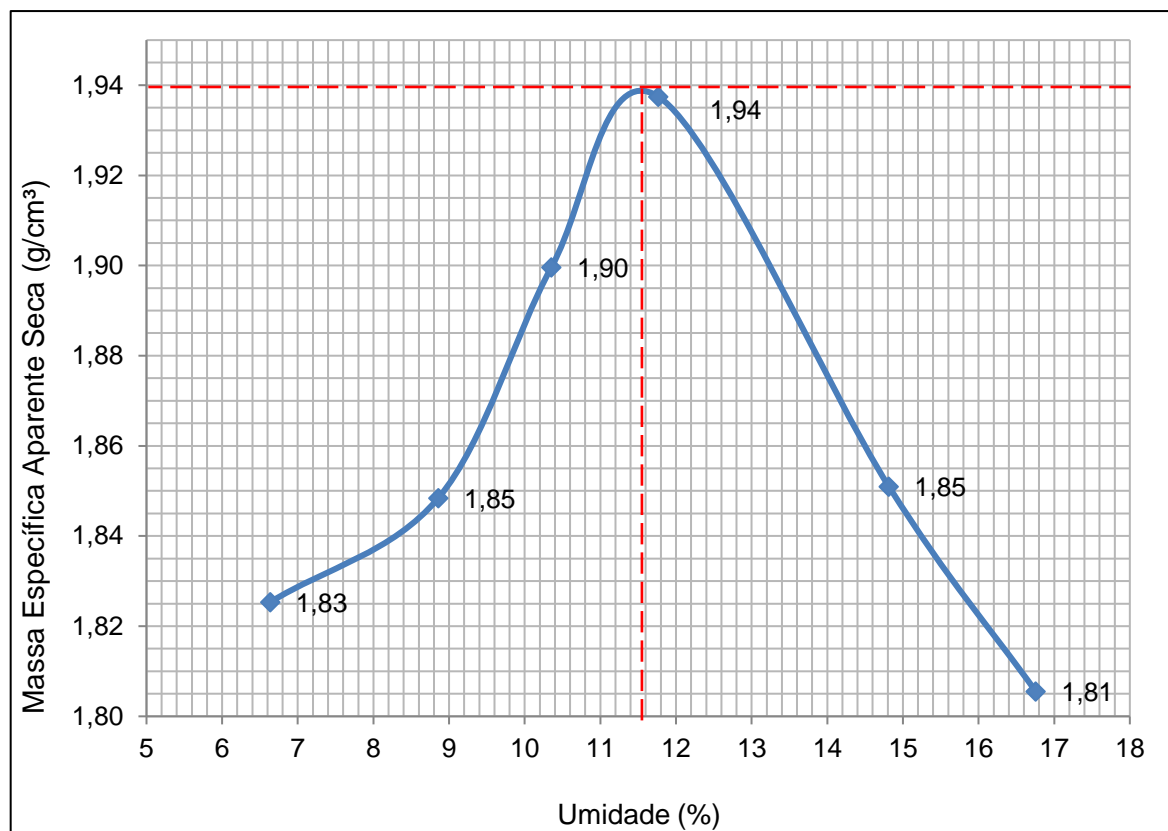
Na formulação com 60% de resíduo de scheelita ocorre o preenchimento dos espaços vazios entre as partículas do pó de pedra, porém alguns espaços vazios entre as partículas do resíduo de scheelita são preenchidos com água, representando menor massa específica e maior umidade ótima que as demais misturas.

De acordo com Silva (2013), em seu estudo com solo-cimento, o aumento da proporção de finos na mistura, promove um aumento médio da superfície específica das partículas presentes, resultando em um acréscimo na quantidade de água necessária para agregação das partículas inertes do solo. No caso do resíduo de scheelita ter mais finos que o resíduo de britagem essa justificativa pode ser aplicada.

Se a quantidade de finos for insuficiente como no caso da formulação de 40% de resíduo de scheelita também ocorre aumento na quantidade de vazios, pois existem espaços vazios entre as partículas maiores do pó de pedra que não serão preenchidos pelas partículas menores do resíduo de scheelita.

A formulação 50% de resíduo de scheelita apresenta valores de massa específica mais elevada e umidade ótima mais baixa, apresentando a curva de compactação simétrica conforme Figura 4.12, com o melhor empacotamento obtido, tendo maior massa específica e menor umidade.

Figura 4.12 – Curva de compactação para 50% de cada resíduo e água.



Fonte: Autor, 2019.

O melhor resultado obtido na compactação entre os resíduos sólidos, permitiu a maior massa específica da mistura, menor umidade e menor índice de vazios, comprovando a tese de que as partículas mais finas e mais esféricas do resíduo de scheelita preencheram os espaços vazios entre as partículas lamelares e maiores do resíduo de britagem.

Vale salientar que essa técnica de compactação (Proctor Normal) promove um arranjo mais denso entre as partículas e conseqüentemente um maior grau de empacotamento quando comparado aquele verificado na prensagem manual dos tijolos maciços (SILVA, 2013).

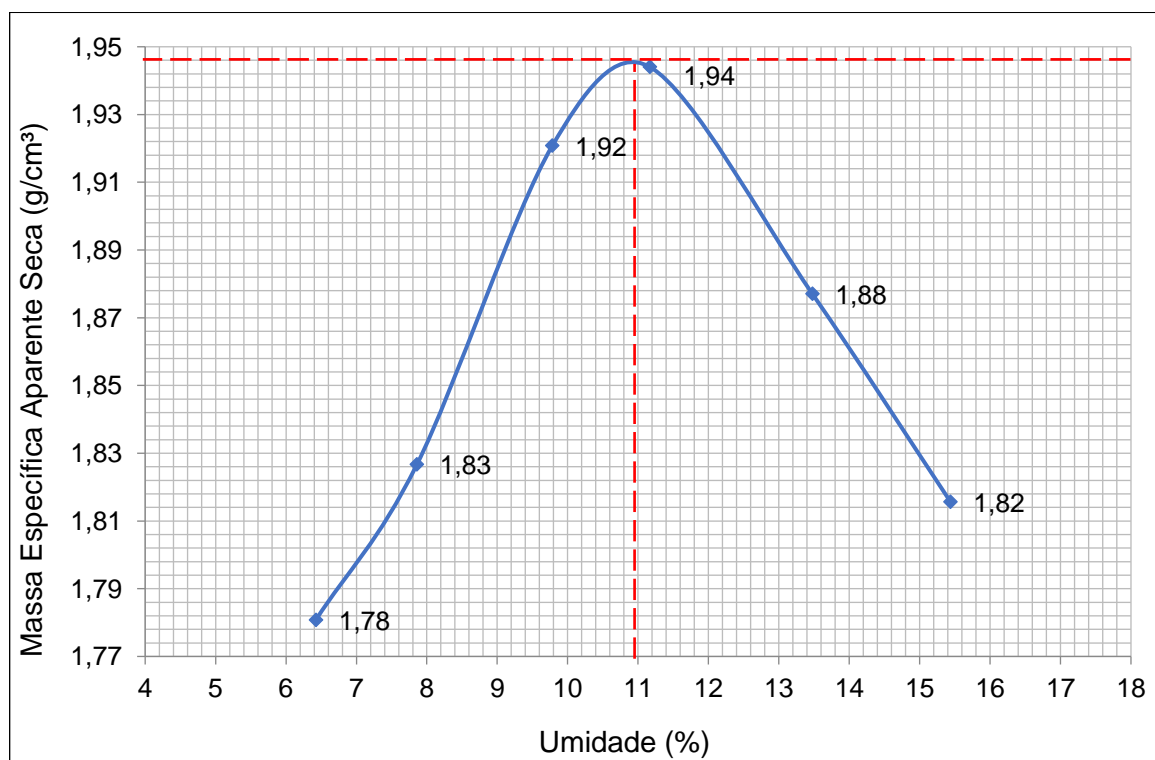
Existem também diversos outros fatores que interferem em dispersão e empacotamento de partículas conforme estudos por Oliveira, C. (2013), promovendo uma variação nas propriedades das amostras possuindo diferentes densidades de empacotamento em algumas regiões que ocorrem por exemplo o efeito de parede, em que uma partícula menor se encontra entre partículas maiores, porém essa

partícula menor é maior do que o vazio, conforme estudado no capítulo 2, além de outros efeitos pela granometria dispersa, principalmente do pó de pedra.

Porém, caso fosse realizado uma seleção mais rígida de distribuição granulométrica entre os resíduos sólidos como nos trabalhos com concreto autoadensável de Barboza (2016), seria necessário mais custo operacional, não fazendo parte do escopo do trabalho que tinha o propósito de utilizar apenas dois resíduos sólidos *in natura*.

A adição da manipueira à mistura em substituição à água promoveu redução na umidade ótima para 11% e aumento da massa específica para 1,945 g/cm³, conforme visto no gráfico da Figura 4.13.

Figura 4.13 – Curva de compactação para 50% de cada resíduo e manipueira.



Fonte: Autor, 2019.

Essa alteração na densidade do corpo de prova pode ser justificada pela quantidade de sólidos na manipueira, especialmente partículas de amido, facilitando o preenchimento de vazios e a aglomeração entre as partículas dos resíduos,

conforme observado nos trabalhos de Akindahunsi, K. (2019) e Abraham e Ransinchung (2018).

As partículas de amido, juntamente com outras partículas sólidas contidas na manipueira com sólidos totais de 14.563,00 mg/L atuam como fíler entre as partículas dos resíduos sólidos, conforme verificado no trabalho de Souza, R. (2019) em argamassas com resíduo de scheelita e manipueira.

4.5 Ensaio de Absorção de água

Para o ensaio de Absorção de água são apresentados apenas os resultados dos corpos de prova cilíndricos de resíduos com cimento, uma vez que as formulações com cal hidratada não resistiram à pressão hidrostática e sofreram um processo de desagregação de seus componentes, devido aos efeitos de recarbonatação da interação da cal com o gás carbônico presentes no ar e na água. Os CPC e tijolos apresentam os resultados do Ensaio de Absorção de Água para 7 dias de cura.

4.5.1 Ensaio de Absorção de água para CPC

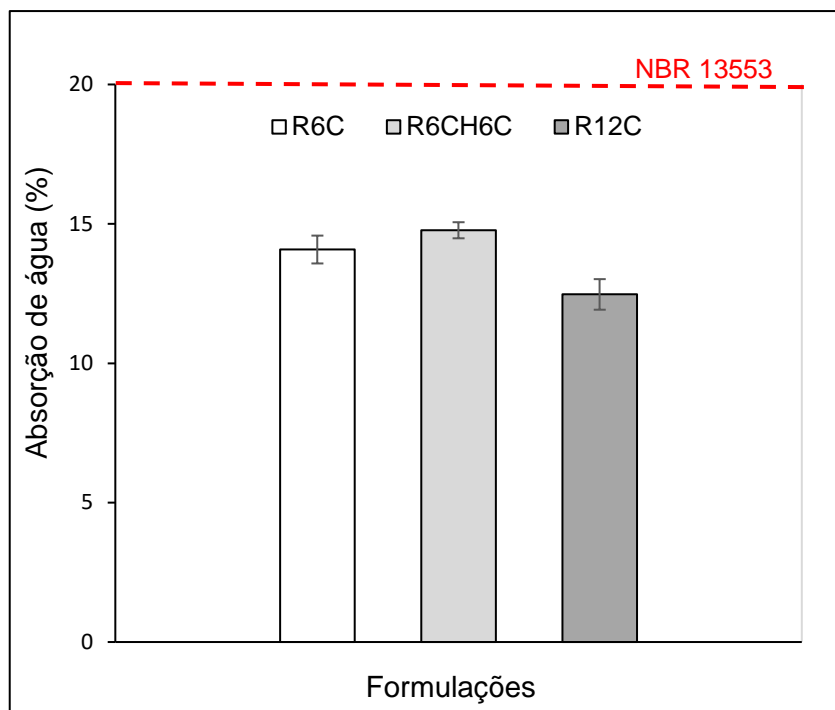
A Tabela 4.7 e o gráfico da Figura 4.14 apresentam os resultados do ensaio de absorção de água para os corpos de prova cilíndricos na proporção de 50% de resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra com adição de aglomerantes nos teores de 6% de cimento (R6C), 6% de cimento e 6% de cal (R6C6CH) e 12% de cimento (R12C).

Tabela 4.7– Resultado da absorção de água para CPC.

Formulação	Valores médios da absorção de água (%)
R6C	14,08 ± 0,50
R6CH6C	14,77 ± 0,29
R12C	12,47 ± 0,55

Fonte: Autor, 2019.

Figura 4.14 – Gráfico da absorção de água para os CPC.



Fonte: Autor, 2019.

Todos os valores se encontram abaixo do valor recomendado pela Norma para ensaios em corpos de prova cilíndricos a NBR 13555 (ABNT, 2012f) que estabelece o máximo de 20% de absorção de água, indicando elevado empacotamento entre as partículas obtido na compactação de 50% do resíduo de scheelita e 50% de pó de pedra, podendo estar relacionado ao fenômeno físico de refinamento de poros resultante do efeito filler devido às partículas menores dos resíduos preencherem os vazios entre as partículas do cimento.

Outro fator que pode estar contribuindo para a redução da porosidade é a possibilidade das partículas da calcita (carbonato de cálcio) reagirem com o aluminatos de cálcio formando carboaluminato de cálcio hidratado conforme apresentado nas pesquisas de Bonavetti et al. (2001), Chatterjee (2002), Ipavec et al. (2010).

Nota-se que não houve variação significativa na adição de 6% de cal da formulação R6CH6C com relação a formulação R6C, reforçando a pouca influência da cal como aglomerante no composto do resíduo de scheelita e pó de pedra.

Houve redução de 1,61% na absorção de água da formulação com 6% de cimento para 12% de cimento, indicando que o aumento no teor de cimento, promoveu mais fases cimentícias, diminuindo a porosidade do corpo de prova.

O corpo de prova cilíndrico com composição de solo e 12% de cimento da pesquisa de Silva (2013) apresentou 13,84 % de absorção de água, sendo maior do que a formulação R12C, reforçando a contribuição do elevado grau de empacotamento da combinação de 50% de cada resíduo para a diminuição da porosidade dos CPC de resíduos.

4.5.2 Ensaio de Absorção de água para os tijolos

De acordo com a Tabela 4.8 e Figura 4.15 todos os valores de absorção de água para os tijolos de resíduos sólidos com manipueira (RM) ficaram abaixo do valor máximo recomendado pela Norma NBR 8491 (ABNT, 2012a) que é de 20%.

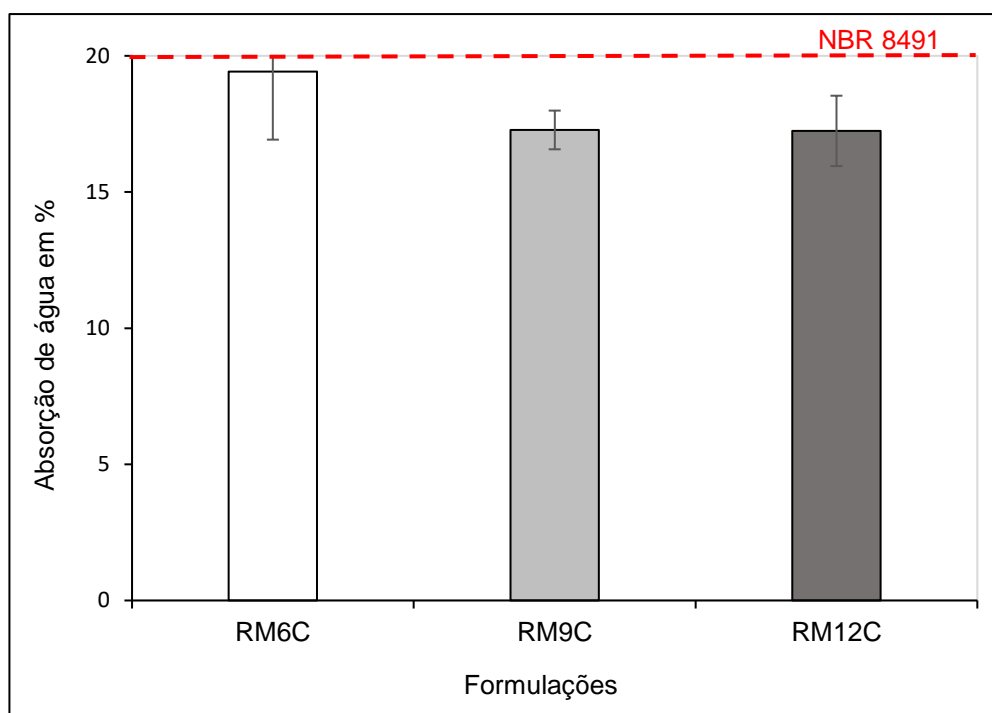
Observa-se que os valores de absorção de água para os tijolos maciços são maiores que aqueles apresentados pelos corpos de prova cilíndricos. Isso está relacionado à energia de compactação utilizada, e por ser em 3 camadas, densificando mais o material.

Tabela 4.8 - Ensaio de absorção de água para os tijolos.

Formulação	Valores médios de Absorção de água (%)
RM6C	16,66 ± 0,76
RM9C	16,33 ± 0,75
RM12C	16,40 ± 0,64

Fonte: Autor, 2019.

Figura 4.15 - Gráfico da absorção de água para os tijolos.



Fonte: Autor, 2019.

Percebe-se que para formulações com tijolos não há diferença considerável nos valores médios de absorção de água entre as formulações de 6% a 12% de cimento, diferentemente do que se observa com os CPC. No caso dos tijolos deve estar ocorrendo uma densificação pelas reações químicas promovidas pela manipueira e pela quantidade de soluto, especialmente por amido, promovendo o efeito fíler, conforme verificado no ensaio de compactação.

A manipueira também atua como biopolímero, conforme visto na pesquisa de Souza, R. (2019) em argamassas de resíduo de scheelita e manipueira, uma vez que possui várias partículas de amido que tem moléculas de comportamento higroscópico, contribuindo para uma menor absorção de água, controlando a umidade presente no material.

Como referência dessa análise, pode-se citar o trabalho de Souza, J. (2019) que utilizou tijolos solo-cimento com e sem manipueira: a diferença de absorção de água entre as formulações de 6% e 12% de cimento é maior sem manipueira do que com manipueira. Segundo esse autor, essa menor absorção de água em formulações com manipueira está relacionada com uma maior troca catiônica promovida pelos íons

da manipueira na solução ácida, formando novas fases que promovem maior densificação no tijolo. Essa troca catiônica também é confirmada pela detecção de condutividade elétrica na manipueira, pela presença de íons livres.

4.6 Resistência à compressão simples

São apresentados os resultados do ensaio de resistência à compressão simples para corpos de prova cilíndricos nos tempos de cura de 28 dias para as formulações com cimento e 90 dias para as formulações com cal e para os tijolos em 7, 14 e 28 dias de cura.

4.6.1 Resistência à compressão simples em corpos de prova cilíndricos

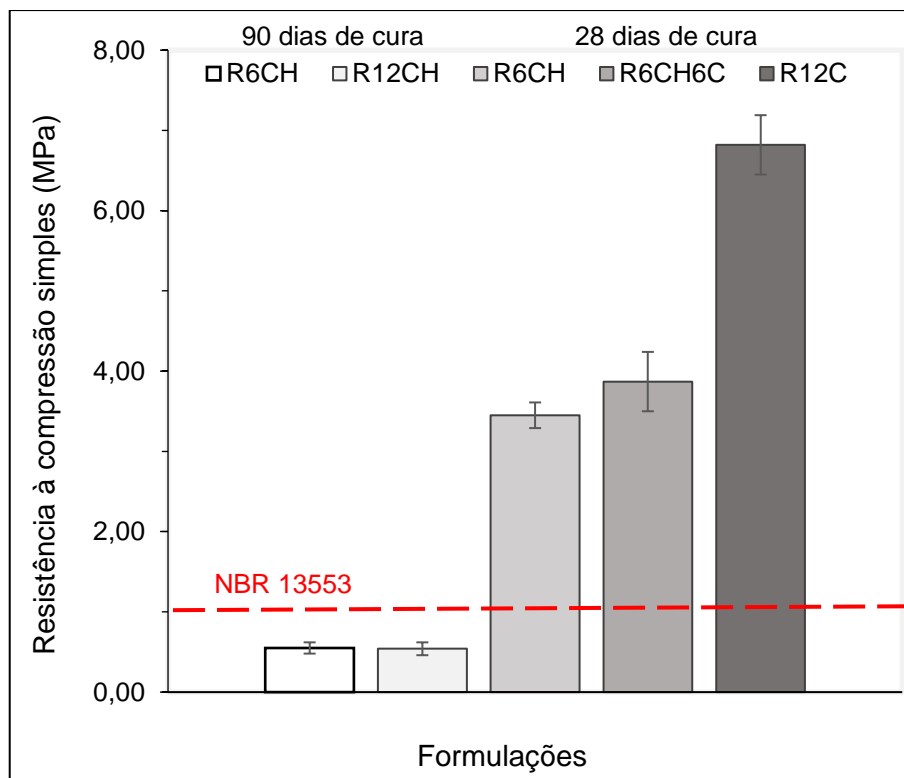
Os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples para os corpos de prova cilíndricos que foram realizados aos 90 dias para as formulações com cal e aos 28 dias para as formulações com cimento são apresentados na Tabela 4.9 e gráfico da Figura 4.16.

Tabela 4.9– Resistência à compressão simples para os CPC.

Formulação	Valores médios RCS (MPa)
R6CH	0,55 ± 0,07
R12CH	0,54 ± 0,08
R6C	3,45 ± 0,16
R6CH6C	3,87 ± 0,37
R12C	6,82 ± 0,37

Fonte: Autor, 2019.

Figura 4.16– Resistência à compressão simples para os CPC.



Fonte: Autor, 2019.

No presente trabalho, as formulações com cal, R6CH e R12CH, apresentaram baixos resultados de resistência à compressão, em torno da metade recomendada pela Norma da NBR 13553 (ABNT, 2012a) que exige 1 MPa para blocos de vedação em paredes monolíticas. Isso pode ser justificado pela pouca aglomeração da cal com os resíduos e pela recarbonatação da cal em contato com o gás carbônico da atmosfera e pela água na moldagem, formando carbonato de cálcio. Outro fator que justifica a resistência à compressão simples reduzida para os CPC com cal, mesmo com 90 dias de cura é a presença de baixos teores de pozolanas.

Segundo Medeiros (2016), que realizou ensaios de atividade pozolânica com a cal aos sete dias conforme a norma NBR 5751 (ABNT, 2015), o resíduo de scheelita não obteve atividade pozolânica satisfatória ao longo do tempo de cura.

O resíduo de pó de pedra, sendo originário de rocha granítica apresenta poucos argilominerais conforme pesquisado por Duarte, J. (2013) e Campos (2015) e

apresentado no ensaio de caracterização desse trabalho, proporcionando também baixa atividade pozolânica.

Para formulações com cimento (R6C, R6CH6C e R12C), foram obtidos valores acima de 1 MPa, com aumento proporcional nos valores de resistência mecânica para as composições R6C até R12C. Essa última formulação (R12C) apresentou resultado de RCS em 6,82 MPa bem superior à formulação com mesmo teor de cimento de Silva (2013) para solo (S12C) que foi de 1,73 MPa, destacando, reforçando a influência do elevado empacotamento entre as partículas na resistência do CPC.

Os resultados da resistência para a composição 6CH6C quando comparados aos valores apresentados pelo 6C, não mostraram variações significativas, apesar da inclusão da cal na formulação para permitir um aumento no pH, facilitando a solubilização dos elementos existentes na combinação de scheelita e pó de pedra, melhorando a plasticidade do CPC, o que facilitou sua retirada do molde.

Sobre a formação de fases cimentícias que tenham promovido o aumento de resistência, é possível que haja alguma reação entre o óxido de cálcio contido no resíduo de scheelita com os anidros do cimento formando silicatos de cálcio hidratados. Podem haver também reações entre alguma fase amorfa dos resíduos contendo argilominerais ou matéria orgânica com a cal do cimento, formando silicatos de cálcio hidratados conforme observado nos trabalhos de Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019).

Medeiros (2016) verificou através de ensaios do Índice de Desempenho com o cimento Portland aos 28 dias para o resíduo de scheelita, conforme NBR 12653 (ABNT, 2014), que o resíduo de scheelita apresenta resultados de baixa pozolanicidade, porém à medida em que foram realizados ensaios com diminuição da granulometria do resíduo, ocorria aumento no índice de desempenho, indicando aumento na pozolanicidade. Outra reação que pode contribuir para o aumento de resistência é pela formação do carboaluminato de cálcio hidratado, promovida pela reação entre partículas de calcita e aluminatos de cálcio do cimento (IPAVEC et al, 2010).

4.6.2 Resistência à compressão simples em tijolos

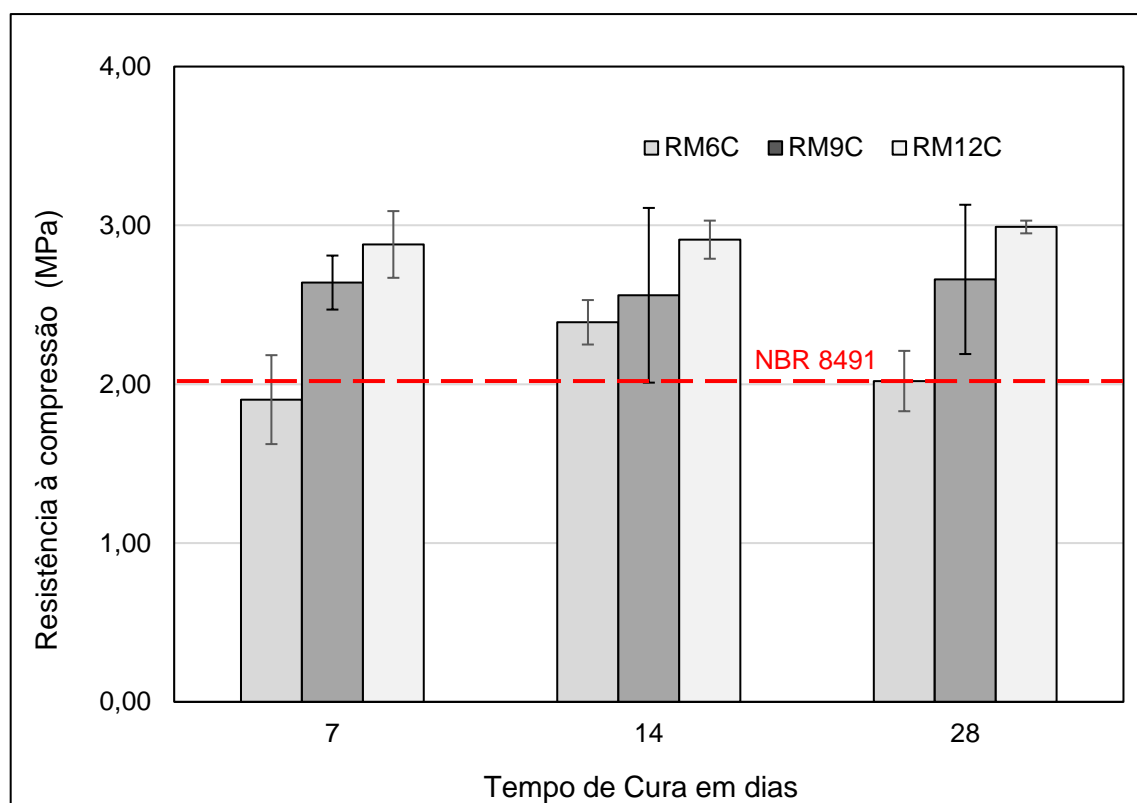
A Figura 4.17 abaixo apresenta os dados de resistência à compressão simples das amostras das formulações contendo 50% de cada resíduo sólido, manipueira e cimento nos teores de 6%, 9% e 12% (RM6C, RM9C e RM12C) para os tempos de cura de 7, 14 e 28 dias.

Tabela 4.10 – Resistência à compressão simples para os tijolos.

Formulação	Valores médios RCS (MPa)		
	7 dias	14 dias	28 dias
RM6C	1,90 ± 0,28	2,34 ± 0,14	2,02 ± 0,19
RM9C	2,64 ± 0,17	2,56 ± 0,55	2,66 ± 0,47
RM12C	2,88 ± 0,21	2,91 ± 0,12	2,99 ± 0,04

Fonte: Autor, 2019.

Figura 4.17 – Resistência à compressão simples dos tijolos.



Fonte: Autor, 2019.

Os valores satisfatórios para as formulações são justificados pelo elevado empacotamento entre as partículas dos resíduos sólidos e manipueira como também pelas reações cimentícias promovidas. Um exemplo dessa análise é feito com o comparativo da formulação RM12C (2,99 MPa) com a formulação de Silva (2013) de solo com o mesmo teor de cimento, formulação S12C (1,43 MPa), utilizando a mesma prensa de tijolos, obtendo-se ainda o resultado maior do que o dobro do valor.

Os valores da resistência à compressão são menores nos tijolos do que para os corpos de prova cilíndricos, devido a energia de compactação, formato do corpo de prova, sendo o CPC mais homogêneo, facilitando a distribuição de tensões. Esse efeito também se observa na pesquisa de Silva (2013) com valores de resistência à compressão dos CPC maiores do que os valores de resistência dos tijolos para um mesmo teor de cimento.

O valor mínimo verificado nas formulações foi de 1,90 MPa da formulação com adição de 6%, porém vale salientar que a norma NBR 8491 (ABNT, 2016c) é mais rigorosa que a norma NBR 13555 (ABNT, 2012f) que estabelece a resistência à

compressão mínima de 1 MPa em corpos de prova cilíndricos para utilização em paredes monolíticas sem função estrutural.

Como foi observado que todas as formulações dos CPC, mesmo com 5% de cimento obtiveram resultados satisfatórios (acima de 1 MPa) de acordo com a Norma NBR 13553 (ABNT, 2012e) e essa formulação é a mesma para o tijolo (com acréscimo de manipueira), pode-se afirmar que esse tijolo pode ser utilizado em alvenaria sem fins estruturais.

Como referência de pesquisadores que trabalharam com tijolos solo-resíduos-cimento e que obtiveram resultados de resistência à compressão simples próximos a 2 MPa é dos autores Paschoalin Filho et al. (2016) que incorporaram PET (poli tereftalato de etileno), proveniente de garrafas PET, ao solo. Os mesmos consideraram os resultados satisfatórios para uso de alvenaria de vedação.

Nota-se na Figura 4.17 que houve elevação de resistência da formulação RM6C para RM9C em todos os tempos de cura, porém de RM9C para RM12C houve mudança menos significativa. Isso pode ser devido a composição RM6C estar com o teor de cimento estequiometricamente baixo para promover reações cimentícias em todo o conjunto conforme estudado por Sherwood (SHERWOOD, 1993 apud SILVA, 2013) que recomendou o uso de 6% como teor mínimo de cimento a ser adotado para tijolos solo-cimento.

Comparando os tempos de cura de 7, 14 e 28 dias observa-se que não houve variações significativas nas formulações, o que normalmente deve ocorrer na hidratação de tijolos solo-cimento com o aumento de cura, conforme visto na pesquisa de Fonsêca (2018). Sendo assim, é provável que tenha ocorrido aceleração no tempo de hidratação com formação de fases mais resistentes devido às propriedades da manipueira, promovendo reações com os resíduos e cimento. Essa aceleração também pode ter sido promovida pelo efeito fíler, com favorecimento de nucleação heterogênea de fases cimentícias devido a presença de partículas finas como a calcita e partículas de cálcio conforme verificado nos trabalhos de Rocha et al (2013) e Irassar et al. (2015).

A pasta de cimento em hidratação é composta de cátions de cálcio e ânions de silicato e aluminato. Portanto, um aditivo acelerador deve promover a dissolução dos componentes catiônicos ou aniônicos do cimento, com preferência à dissolução do

constituente que tem a menor velocidade de dissolução durante o período da hidratação inicial (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Existem influências promovidas pela manipueira tanto na aceleração quanto no retardo do tempo de hidratação do cimento como verificado no trabalho de Singh et al. (2003) sobre os efeitos da hidroxietilcelulose e do ácido oxálico em que avaliaram as alterações na hidratação do cimento, tanto na aceleração quanto no atraso do tempo de cura, devido à influência do pH nas reações com o cimento anidro.

a. Efeito retardante do tempo de hidratação

Segundo Cody et al. (2004), o efeito retardador dos amidos sobre a hidratação do cimento pode ser devida à blindagem das superfícies da portlandita que atrasam a sua dissolução e, conseqüentemente as taxa de reações de endurecimento do cimento. Smith et al (2012) avaliou reações e interações na superfície de sacarídeos em pasta de cimento, verificando que ocorre adsorção de espécies dos sacarídeos através de interações na superfície de silicatos e aluminatos.

Kochova et al (2017), avaliou o efeito de sacarídeos na hidratação de cimento Portland devido a reações com açúcares de fibras naturais, obtendo impacto significativo na hidratação do cimento desacelerando a hidratação por até 2 dias. Segundo os autores, o açúcar diminui a concentração de íons Ca^{2+} na solução cimentícia, atrasando a formação de produtos de hidratação. Além disso, os açúcares adsorvem na superfície de grãos do cimento retardando a taxa de adsorção dos íons H_3O^+ , podendo inibir o crescimento do cristal e precipitação do C-S-H. Altas concentrações de sucrose, K^+ e Na^+ podem formar fases de precipitados como Singenita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e arcanita K_2SO_4 .

b. Efeito acelerador do tempo de hidratação

Além dos cátions de cálcio fornecidos pela manipueira é provável que haja cátions de cálcio da decomposição do carbonato de cálcio em meio ácido como ocorre na indústria de beneficiamento de algumas mineradoras em que é usado um processo de depressão da calcita (separação da molécula através de algum meio, normalmente

ácido). Como depressores dos carbonatos são utilizados ácidos cítricos e outros constituintes como silicatos de sódio conforme observado no trabalho de Louzad (2008).

A grande variabilidade de espécies químicas faz com que o ataque ácido da matriz de cimento por ácidos orgânicos seja diferente dos ataques clássicos de ácidos inorgânicos fortes (WINDT et al, 2015). Esses ataques de ácidos ocorrem desde o contato da manipueira com os resíduos sólidos, especialmente o resíduo de scheelita, provocando dissolução da calcita CaCO_3 e formação de íons Ca^{2+} e CO_3^{3-} .

Há ainda íons de diversos elementos como potássio, sódio e ferro. A presença de cátions na solução, tanto da manipueira como da dissolução de íons dos resíduos sólidos tendem a promover reações com íons silicato e aluminato, acelerando a hidratação do cimento.

c. Influência na resistência à compressão pela manipueira

Esse efeito de aceleração para formação de fases cimentícias pode ser mais acentuado que o efeito retardante promovido pelos teores de amido e açúcares, uma vez que as pesquisas referentes ao retardo da aceleração da hidratação do cimento foram realizadas em amido puro e a manipueira é uma solução ácida que contém partículas de amido.

Segundo Souza, R. (2019), que utilizou manipueira em argamassa de resíduo de scheelita, conclui-se que a manipueira não comprometeu a hidratação do cimento. Além disso, apresentou comportamento modificador da plasticidade da argamassa, com menores relação líquido/materiais secos, contribuindo para a incorporação de ar. Os sólidos totais presentes na manipueira, assim como o amido, demonstraram indicativos de contribuição na resistência das argamassas.

Com relação a influência do amido na resistência de uma mistura cimentícia tem-se os trabalhos de Abd et al (2018) que obteve aumento na densidade e resistência de uma mistura de concreto com 1% de amido de milho e Akindahunsi e Schmidt (2017) que estudaram o efeito do amido de mandioca nas propriedades de contração do concreto e obtiveram diminuição na retração com o aumento do uso de amido de mandioca em até 2% em massa.

Na pesquisa de Souza, J. (2019) que utilizou tijolos solo-cimento com e sem manipueira, ocorreu aumento na resistência à compressão simples com uso de manipueira em todas as formulações devido à reatividade da manipueira com o solo, aumentando a troca catiônica com maiores formações de produtos cimentícios.

Pode-se concluir que a manipueira contribui no aumento da resistência à compressão dos tijolos de resíduos sólidos por sua atuação como biopolímero e contribuição em reações químicas, porém deve-se realizar pesquisas com pasta de manipueira e cimento para avaliar melhor o efeito de acelerador do tempo de hidratação.

4.7 Durabilidade modificada nos tijolos

Os resultados do teste de durabilidade, mostrado na Tabela 4.11, com a perda de massa equivalente aos resultados de Silva (2014), que realizaram a durabilidade modificada em tijolos de cimento no solo sem escovação. A formulação com adição de 12% de cimento ao solo por Silva et al. (2014) apresentaram 0,45% de perda de massa próxima ao valor da formulação RM9C (adição de 9% de cimento), indicando que a mistura de resíduos, juntamente com o empacotamento das partículas, contribui para a durabilidade do tijolo.

Tabela 4.11 – Valores médios de perda de massa.

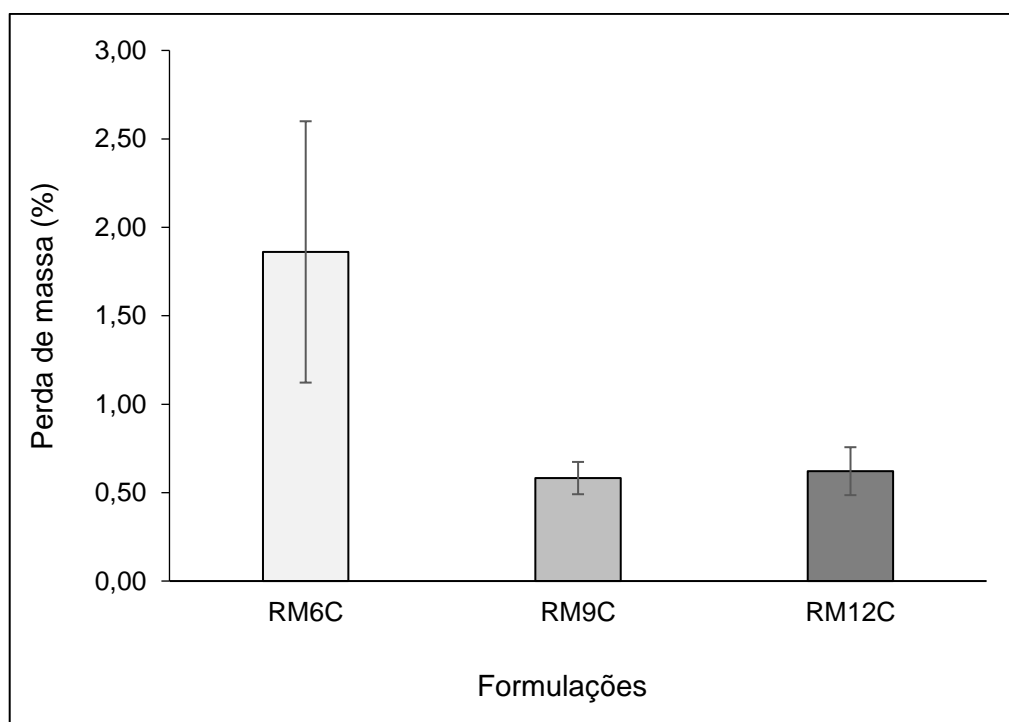
Nomenclaturas	Perda de massa (%)
RM6C	1,86 ± 0,74
RM9C	0,58 ± 0,09
RM12C	0,62 ± 0,13

Fonte: Autor, 2019.

No gráfico da Figura 4.18, é possível perceber a diferença na perda de massa entre a composição com 6% de adição de cimento (RM6C) e com 12% de adição de

cimento (RM12C), inclusive com maior desvio padrão, confirmando o que foi observado visualmente nos tijolos, uma vez que os tijolos da formulação RM6C desagregavam mais facilmente.

Figura 4.18 – Gráfico da perda de massa das formulações.



Fonte: Autor, 2019.

A formulação RM9C apresenta pouca diferença quando comparada a formulação RM12C e maior diferença com a formulação RM6C, assim como nas propriedades de resistência à compressão e absorção de água, indicando que essa formulação promove uma melhor relação a/c (água cimento, no caso manipueira/cimento) fornecendo uma quantidade suficiente de reações cimentícias à mistura evitando fissuras pela baixa quantidade de formação de fases resistência do composto cimentício (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

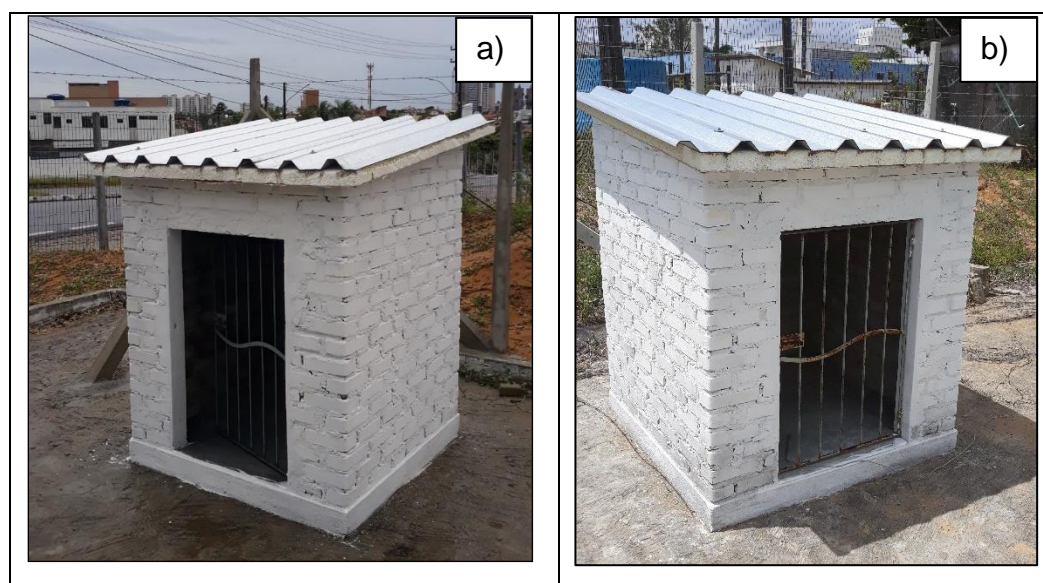
Assim como observado na pesquisa de Souza, J. (2019) em seu trabalho com tijolos solo-cimento com e sem manipueira, os baixos valores de perda de massa devem estar relacionados com a prensagem que por meio da compactação permite melhor empacotamento entre as partículas, podendo facilitar inclusive as reações cimentícias, conforme verificado por Silva et al. (2014).

Souza, J. (2019) observou também que os tijolos solo-cimento com manipueira quando comparados aos tijolos solo-cimento sem manipueira apresentaram menor perda de massa pelo ensaio de durabilidade, o que já foi previsto, uma vez que a durabilidade está relacionada com a resistência à compressão e porosidade, verificada pelo ensaio de absorção de água.

Para esta tese, da mesma forma que a manipueira contribuiu com a mistura de resíduos para melhoria na resistência à compressão simples e absorção de água, deve contribuir também na maior durabilidade. Para se ter esse resultado de modo mais efetivo foi construída uma casa protótipo da formulação RM9C, sendo finalizada em outubro de 2019 (Figura 4.19a), mesmo após 1 ano e 2 meses não se observou patologias como fissuras, rachaduras ou infiltrações, apenas manchas em tijolos mais próximos ao piso (Figura 4.19b).

Figura 4.19 – Casa de tijolo resíduos-cimento com manipueira.

a) fotografia de outubro de 2019; b) fotografia de dezembro de 2020.



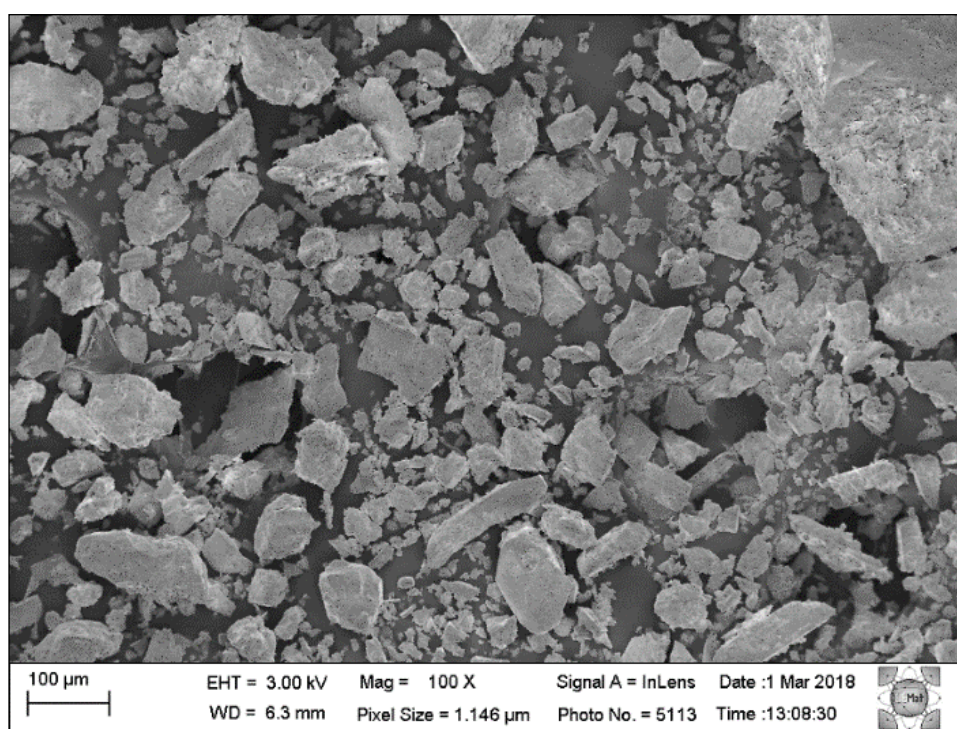
Fonte: Autor, 2020.

A construção da casa protótipo de resíduos fez parte do projeto de pesquisa de um sistema construtivo em terra ensacada com incorporação de manipueira em substituição à água da pesquisadora Sampaio (2020) que comparou seu protótipo com uma construção convencional.

4.8 Análise morfológica e química MEV/EDS

As morfologias microscópicas das fases formadas das formulações dos CPC com adição de 6% de cal (R6CH) e 12% (R12CH) de cal são semelhantes, sendo apresentadas as micrografias da formulação R6CH após 28 dias de cura. Na Figura 4.20 se observa partículas na magnitude 100X, sendo possível identificar partículas lamelares e esféricas semelhantes às de resíduo de scheelita e pó de pedra. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), ocorre reação dos aglomerantes com a superfície das partículas dos agregados, mas a essa magnitude não é possível identificá-las facilmente, visualizando-se apenas as partículas dos resíduos.

Figura 4.20 – MEV da formulação R6CH na magnitude de 100X.

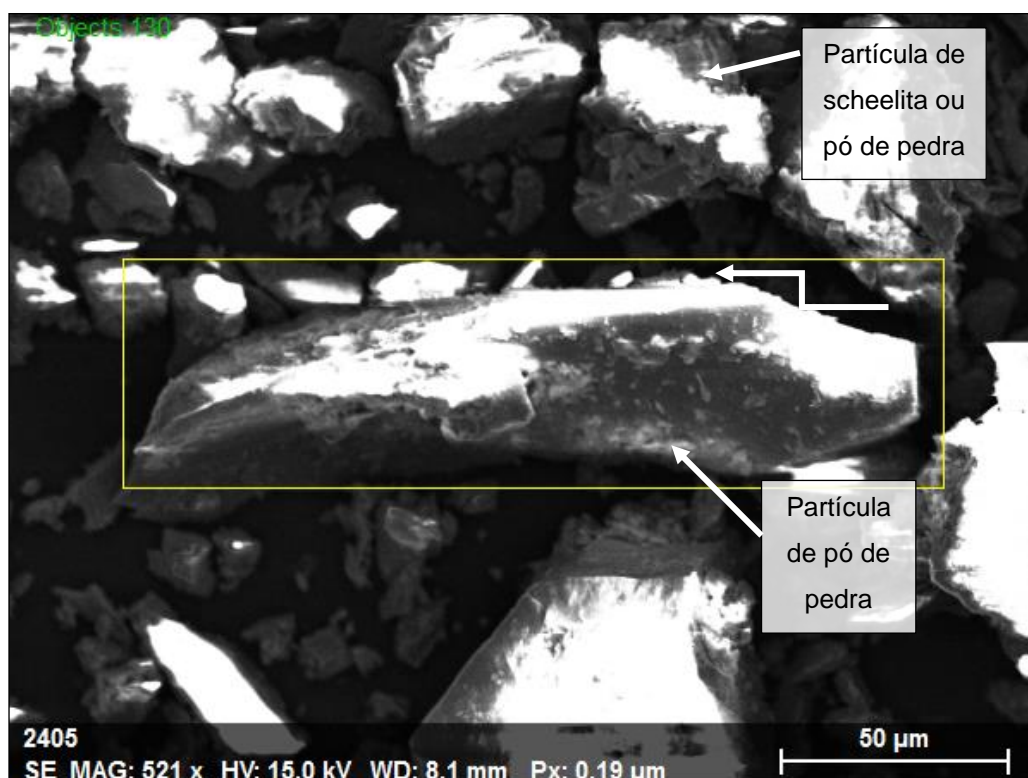


Fonte – Autor, 2019.

É possível visualizar na Figura 4.21, na magnitude de 500X, o empacotamento entre as partículas do resíduo de scheelita e pó de pedra de uma amostra da formulação R6CH, em que se tem uma partícula no centro, de aproximadamente 250 µm de comprimento, cercada de partículas esféricas menores. Pela dimensão e

formato, essa partícula deve ser de pó de pedra, uma vez que a maior parte das partículas de resíduo de scheelita encontra-se abaixo de 100 μm e apresentam-se esféricas nessa dimensão. Esse satisfatório empacotamento entre as partículas é devido a dois fatores principais como a dimensão e formato das mesmas conforme estudado por Oliveira (2000).

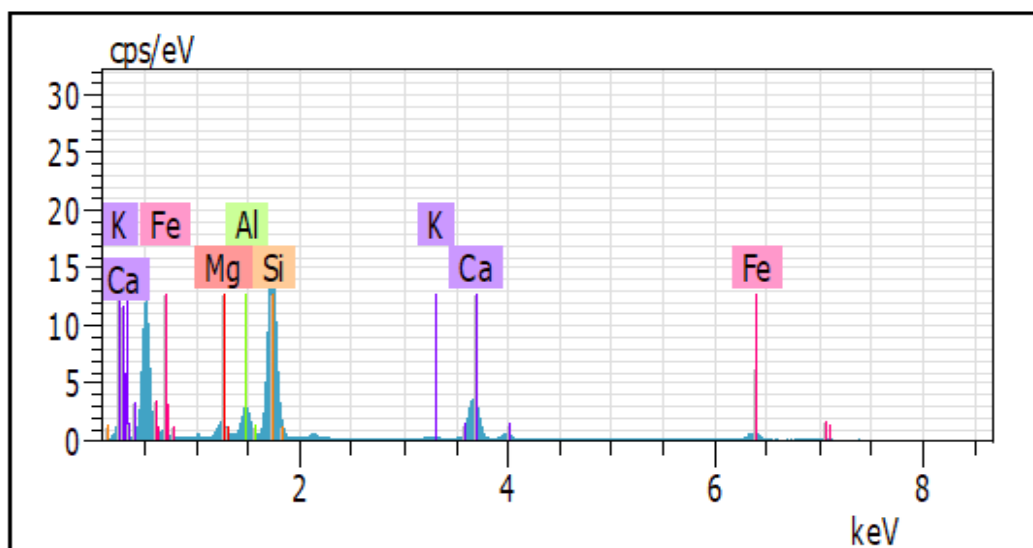
Figura 4.21 – MEV com visualização das partículas dos resíduos.



Fonte: Autor, 2018.

A Figura 4.22 mostra o gráfico de energia emitida pelos elementos químicos através do ensaio de EDS. O ensaio foi realizado na região marcada pelo retângulo visto na Figura anterior, procurando contornar toda a região da partícula lamelar.

Figura 4.22 - Resultado do ensaio de EDS da partícula lamelar.

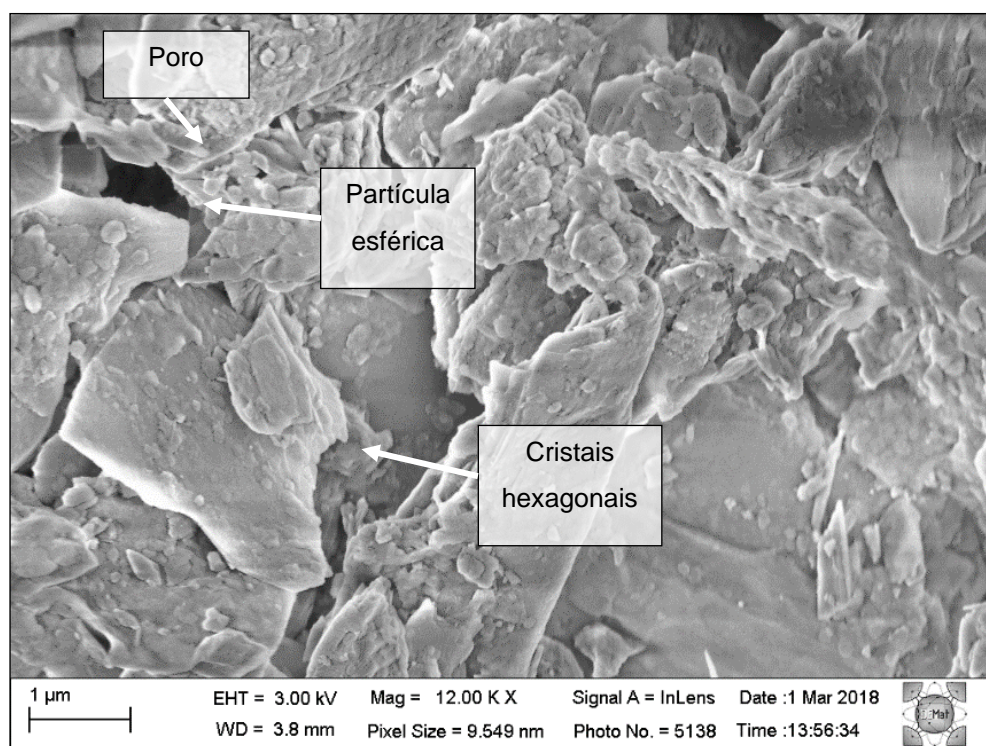


Fonte: Autor, 2018.

Percebe-se no gráfico da Figura 4.22 teores consideráveis de silício e cálcio, que também são encontrados no resíduo de scheelita, porém com percentual de potássio e alumínio, encontrado em quantidades mais elevadas no pó de pedra, confirmando que trata-se de uma partícula de pó de pedra tendo seu espaço ao redor preenchido por partículas de scheelita e partículas menores de pó de pedra.

A Figura 4.23 exhibe a amostra da formulação R6CH na magnitude de 12.000X, em que é possível ver cristais hexagonais semelhantes ao quartzo e hidróxido de cálcio (portlandita), conforme verificados na pesquisa de Fonsêca (2018), poros com cerca de 1 μ m e alguns glóbulos porosos, que podem ser de óxidos como óxido de cálcio, conforme verificado na pesquisa de Januzzi (2008).

Figura 4.23 - MEV da formulação R6CH com magnitude de 12.000X.

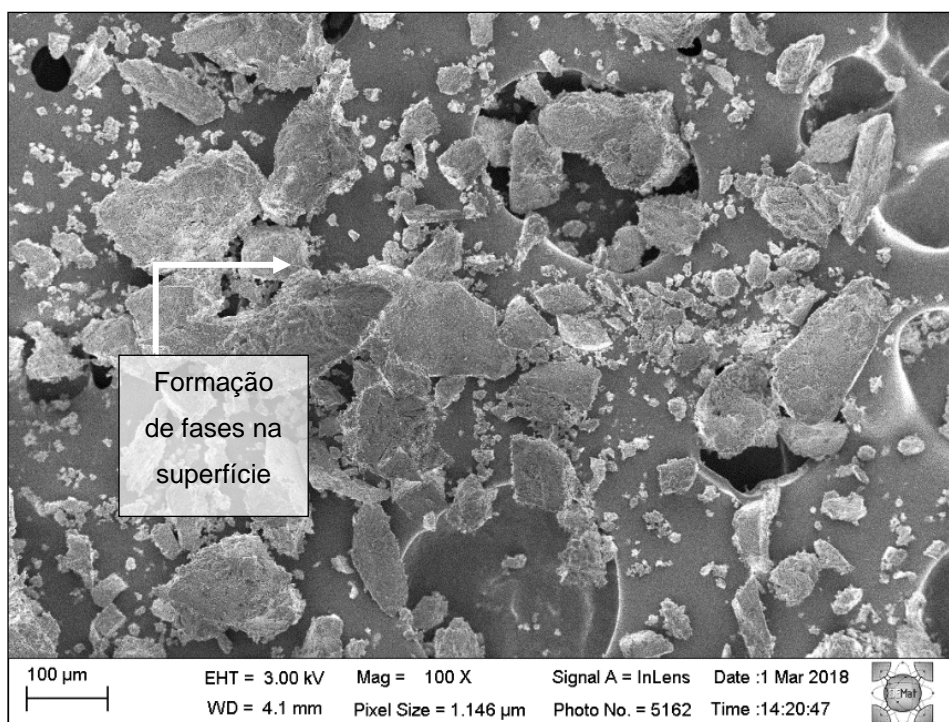


Fonte: Autor, 2018.

As micrografias eletrônicas de varredura para as formulações dos CPC de resíduos com adição de cimento após 28 dias de cura são apresentados nas Figuras 4.24 até a Figura 4.27, não havendo variação significativa na morfologia das partículas e fases formadas entre as formulações com 6% e 12% de adição de cimento.

A Figura 4.24 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de formulação R6C na ampliação 100X. Assim como na formulação R6CH é possível identificar as partículas lamelares e esféricas decorrentes do resíduo de scheelita e pó de pedra na formulação R6C. Nota-se mais aspereza na superfície de algumas partículas, diferentemente da formulação R6CH em que as partículas se apresentam com superfície mais lisa, podendo indicar fases cimentícias formadas.

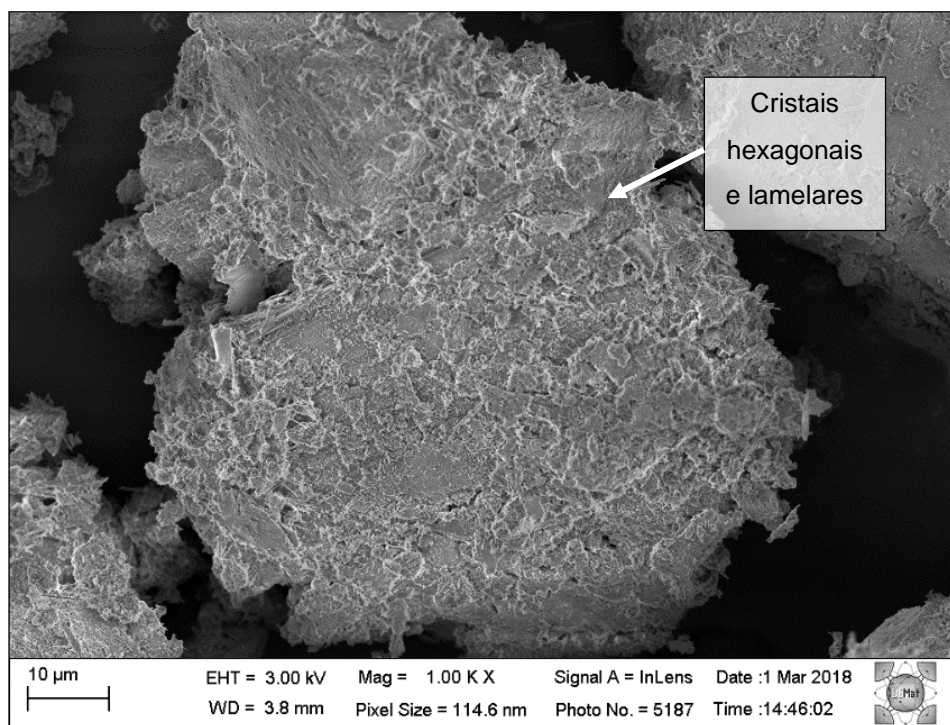
Figura 4.24– MEV da formulação R6C na magnitude de 100X.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 4.25 é possível verificar várias formações como cristais de formas hexagonais e lamelares na superfície de uma partícula na magnitude de 1000X para a formulação com 12% de cimento (R12C), que ocorrem pela formação das fases cimentícias na superfície das partículas dos minerais ou agregados, como no estudo de Mehta e Monteiro (2014).

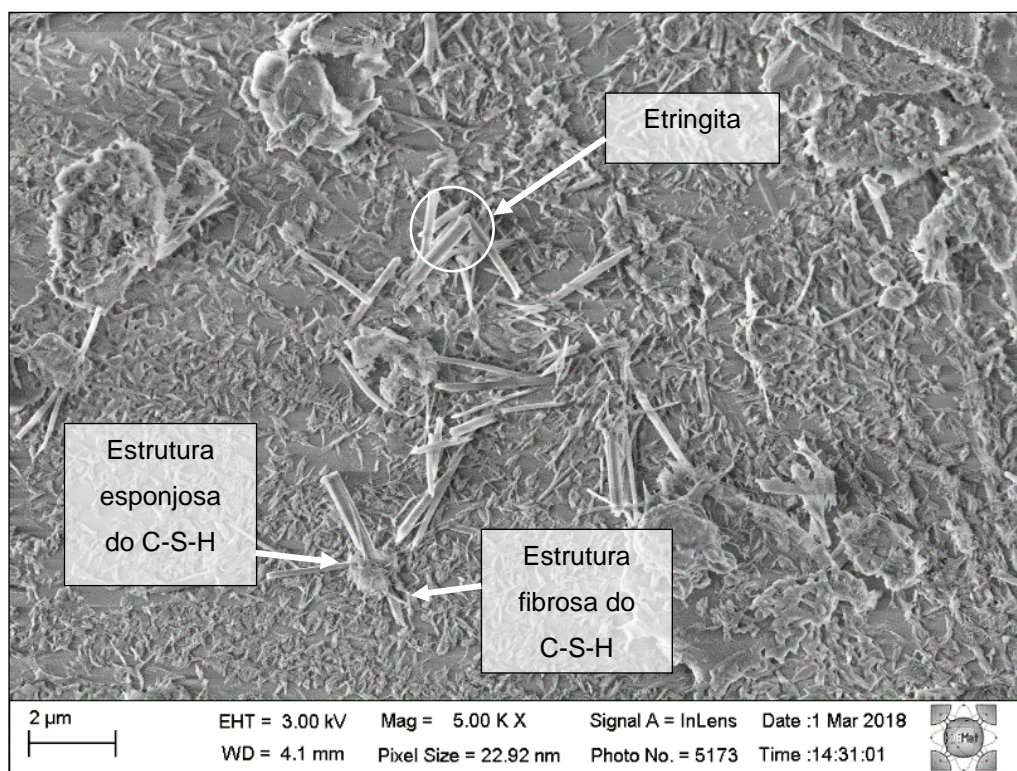
Figura 4.25 – MEV da formulação R12C na magnitude de 1000X.



Fonte: Autor, 2018.

A Figura 4.26 apresenta o MEV da formulação R6C, em que é possível observar na magnitude de 5.000X, as formas esponjosas e fibrosas do silicato de cálcio hidratado como visto nos trabalhos de Fonsêca (2018) e Souza, J. (2019), sendo visualizado também concentrados de formas lamelares semelhantes a etringita, conforme visto na pesquisa de Mehta e Monteiro (2014) e Souza, R. (2019). A microestrutura apresenta-se mais densa do que a microestrutura observada para a formulação com cal (R6CH) indicando que as reações cimentícias promoveram densificação, diminuindo a porosidade.

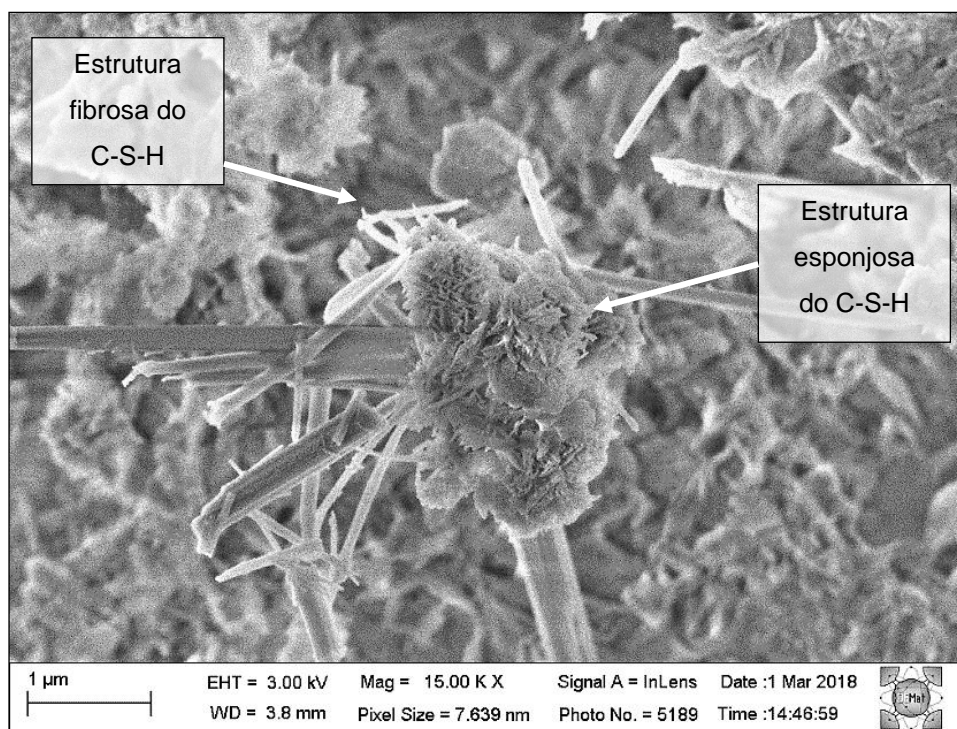
Figura 4.26 – MEV da formulação R6C na magnitude de 5.000X.



Fonte: Autor, 2018.

A Figura 4.27 apresenta o MEV da formulação R12C, em que se destaca ao centro uma partícula semelhante ao C-S-H com estruturas esponjosas e fibrosas de tamanho manométrico. Ocorreu diminuição na nitidez da imagem devido à alta energia dos elétrons para a resolução de 15.000 X.

Figura 4.27 – MEV da formulação R12C na magnitude de 15.000X

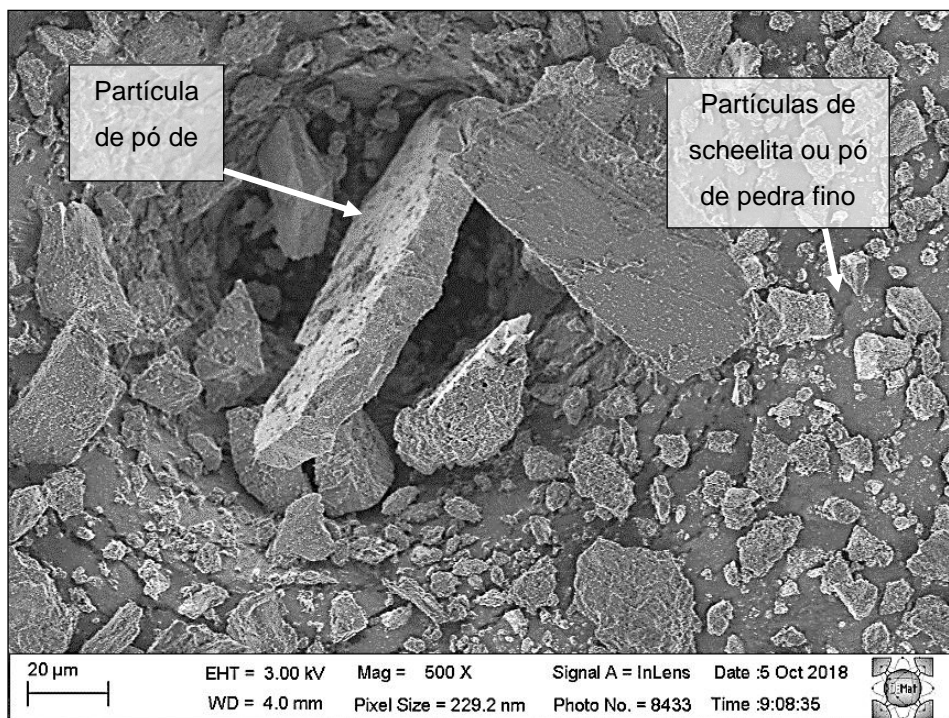


Fonte: Autor, 2018.

As micrografias eletrônicas de varredura para as formulações dos tijolos são apresentadas desde a Figura 4.28 até a Figura 4.31, não havendo variação significativas na morfologia das partículas e fases formadas entre as formulações com adição de 6% a 12% de cimento e de 7 até 28 dias de cura.

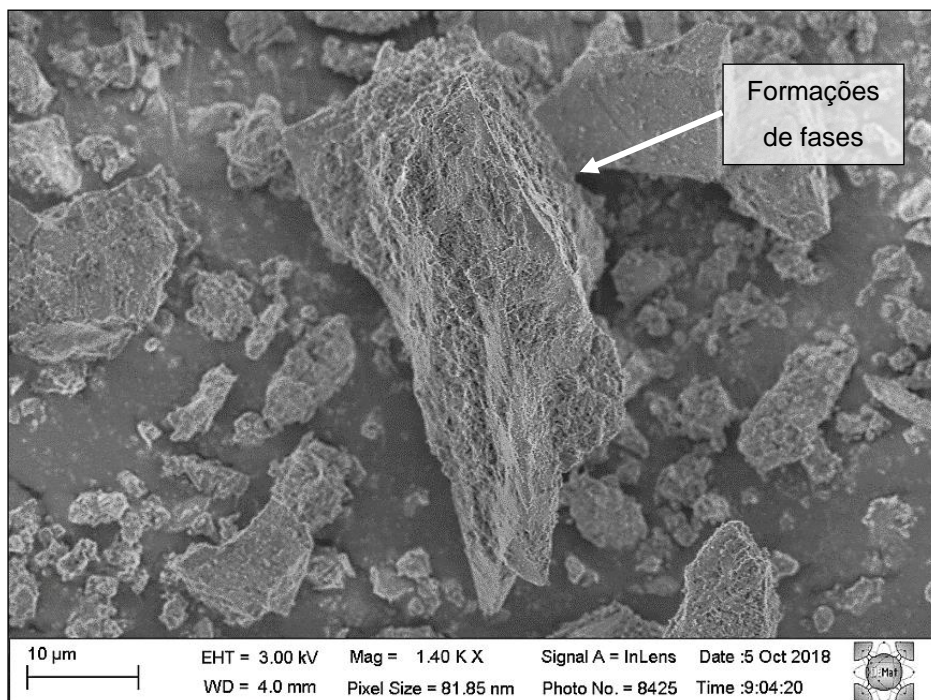
A Figura 4.28 apresenta o MEV da formulação RM6C para 28 dias de cura em que é possível visualizar, na ampliação de 500X, partículas lamelares de cerca de 100 µm e outras menores esféricas. Notam-se formações na superfície de várias partículas advindas de reações cimentícias e/ou pela ação da manipueira conforme estudado por Mehta e Monteiro (2014) com a precipitação de fases cimentícias na superfície de agregados. Na formulação RM6C na magnitude de 500X (Figura 4.29) é possível visualizar melhor formações de novas fases na superfície da partícula lamelar ao centro.

Figura 4.28 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 500X.



Fonte: Autor, 2018.

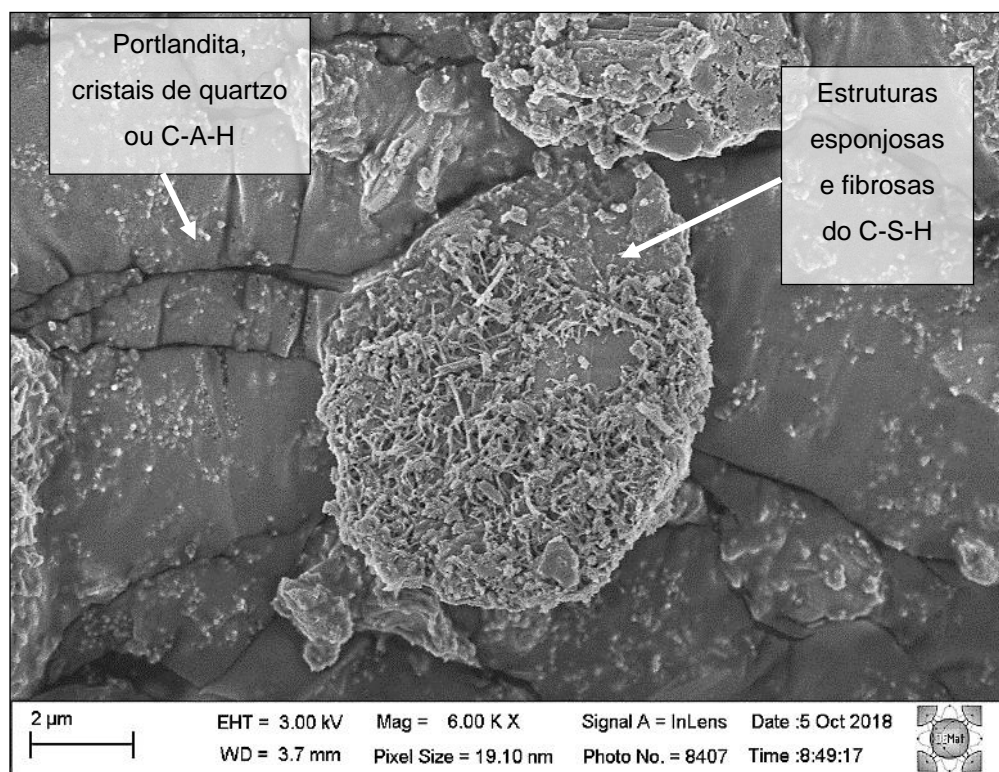
Figura 4.29 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 500X.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 4.30 com magnitude de 6.000X é possível verificar estruturas esponjosas e fibrosas características do C-S-H e partículas semelhantes aos cristais de quartzo, portlandita ou C-A-H (aluminatos de cálcio hidratados), conforme identificado no trabalho de Fonsêca (2018) e Duarte (2020).

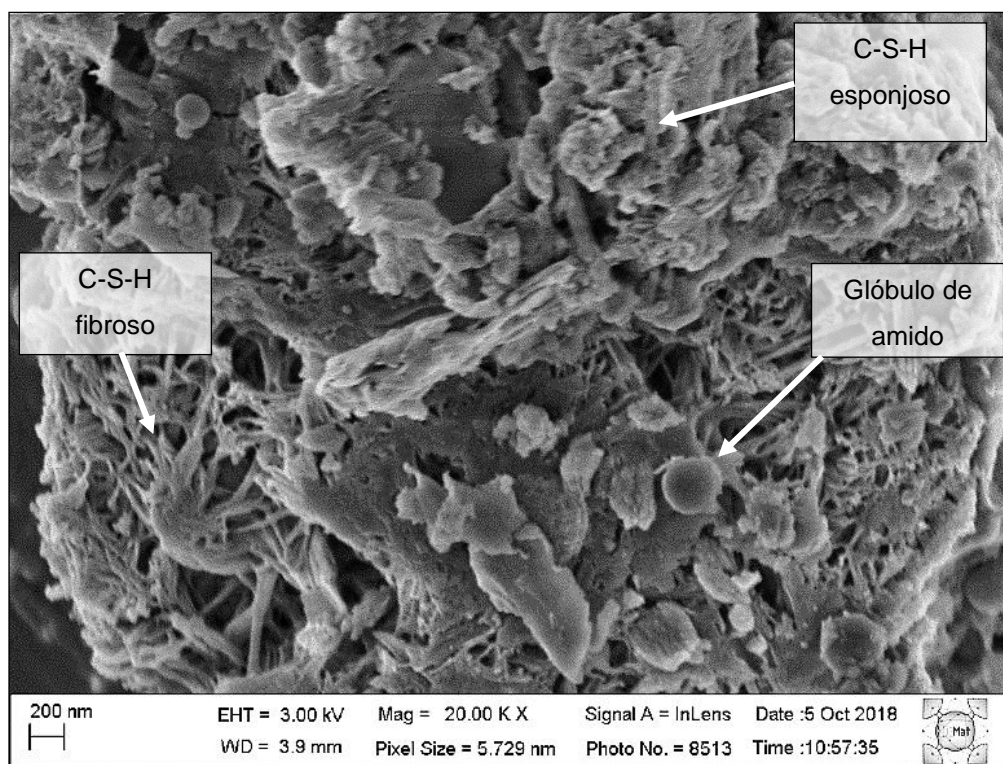
A Figura 4.30 - MEV da formulação RM6C para 28 dias em 6.000X.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 4.31 com magnitude de 20.000X para a formulação RM12C para 7 dias de cura é possível verificar além da morfologia característica de silicatos de cálcio hidratados, glóbulos esféricos densos semelhantes aos glóbulos de amido verificados no MEV da manipueira neste trabalho. Os trabalhos de Andrade et al. (2018) e Travalini (2019) apresentam estudos com nanopartículas de amido semelhantes à formação encontrada no MEV da manipueira (Figura 4.11) só que com dimensão bem menor.

Figura 4.31 - MEV da formulação RM12C para 7 dias em 20.000X.



Fonte: Autor, 2018.

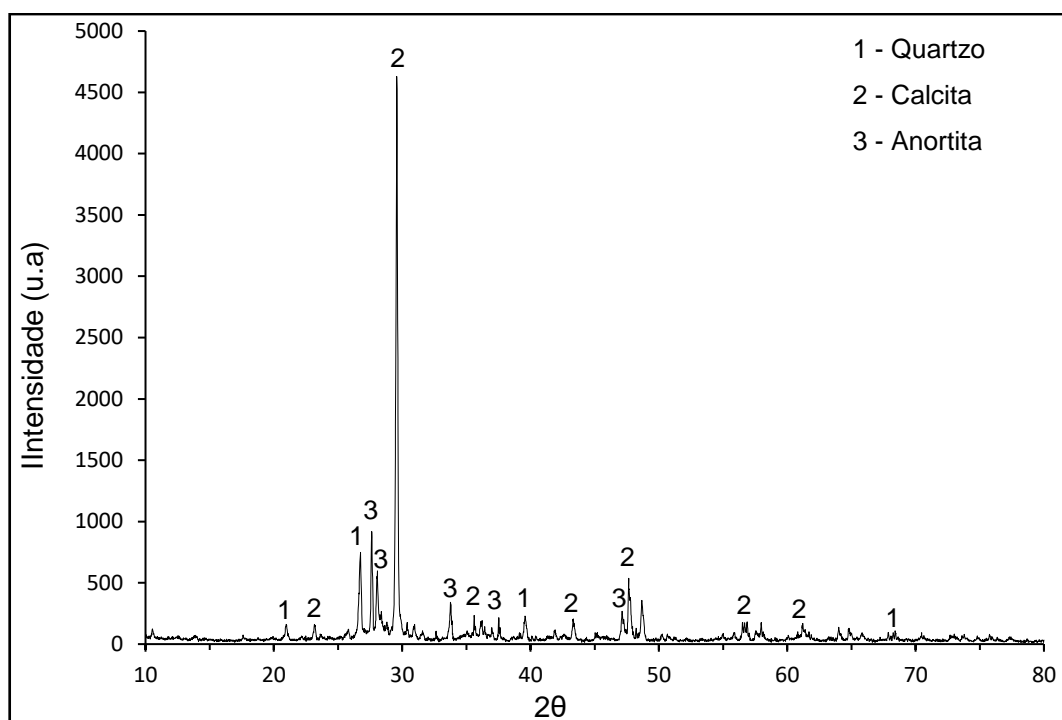
4.9 Análise das fases formadas por DRX

A Figura 4.32 apresenta o difratograma de raios X da amostra de corpo de prova cilíndrico de resíduos da formulação R6CH. É interessante observar que esse difratograma apresenta as fases calcita e quartzo encontrados nos resíduos de scheelita e pó de pedra, destacando o pico de maior intensidade da calcita em cerca de 29° e o pico de maior intensidade do quartzo em cerca de 26°.

Nota-se que o pico maior de quartzo diminuiu sua intensidade quando comparado com o pico de quartzo do DRX do pó de pedra, mas isso pode ser devido a identificação de outra fase de quartzo de intensidade mais baixa, observadas no programa X'Pert.

Com relação a formação de calcita, tem-se o exemplo da pesquisa de Costa e Pachêco (2018) que verificaram a carbonatação da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em pasta de cálcio para vários tempos de cura, indicando a facilidade da formação de calcita (CaCO_3) devido ao contato da portlandita com o ar.

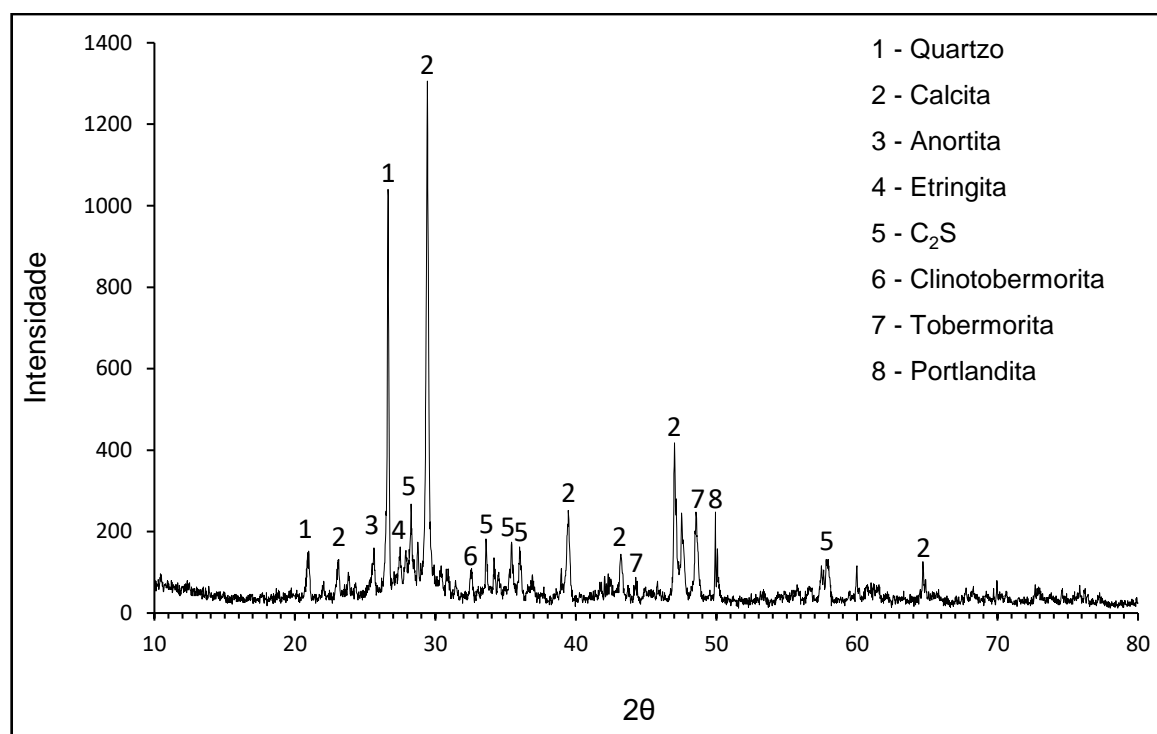
Figura 4.32 – DRX de uma amostra da formulação R6CH.



Fonte: Autor, 2019.

É possível observar a presença de diversos picos, indicando novas fases, na Figura 4.33 que apresenta o DRX de uma amostra de corpo de prova cilíndrico com 6% de cimento (R6C) para 28 dias de cura, sendo encontradas além das fases dos minerais, quartzo e calcita, as fases cimentícias de etringita, portlandita e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), conforme indicado no MEV.

Figura 4.33 – DRX de uma amostra da formulação R6C.



Fonte: Autor, 2019.

As fases de silicato de cálcio encontradas foram silicatos dicálcio hidratado (C₂S), proveniente da belita e fases semelhantes aos minerais tobermorita e clinotobermorita de fórmula Ca₅(Si₆O₁₆)(OH)₂.

As fases dos minerais tobermorita e clinotobermorita foram encontradas por diversos autores que estudaram formação de fases cimentícias como Braz et al. (2018) que utilizou resíduos de reciclagem de alumínio, cinza do bagaço de cana e zeólita em argamassas; Souza, J. (2019) em sua pesquisa sobre tijolo solo-cimento e tijolo solo-cimento-manipueira; Fernández et al. (2015) em seu estudo sobre betonita em concreto e Cuesta et al. (2018) que analisou em multiescala as reações de silicato tricálcio hidratado.

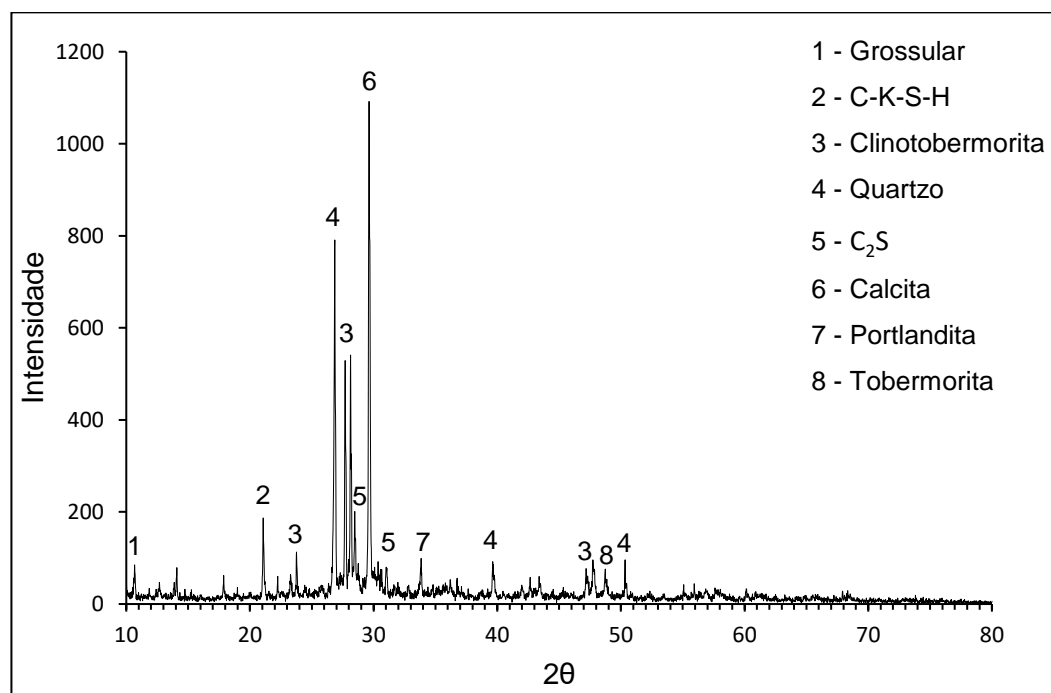
De acordo com Kihara (1991) química do processo de formação de tobermorita fundamenta-se na reação entre o cálcio e a sílica provenientes da hidratação dos silicatos cálcicos do cimento, complementada pela adição de cal e material silicioso (quartzo, cinzas volantes, etc.).

A cinética das reações para formação da tobermorita depende da finura dos materiais de partida, da natureza dos materiais silicosos, das condições de cura hidrotermal e da relação molar CaO/SiO_2 . (KALOUSEK, 1968 apud KIHARA, 1991)

É possível então, que a elevada quantidade de íons de cálcio, proveniente do óxido de cálcio da scheelita e de alguma outra fase presente nos resíduos tenham contribuído para formação da tobermorita pela reação com silicatos do cimento.

Todas as formulações dos tijolos para 7 dias de cura, apresentaram fases decorrentes da hidratação cimentícia como C-S-H e cristais provenientes dos resíduos como quartzo e calcita, ficando parecidos com o difratograma da formulação R6CM apresentado na Figura 4.34.

Figura 4.34 – DRX de amostras dos tijolos nas formulações RM6C.



Fonte: autor, 2019.

Comparando o DRX da formulação de tijolo (com manipueira) com a formulação do CPC (sem manipueira) para a mesma quantidade de cimento (6%) destaca-se que a formulação com manipueira apresenta os picos de 27° a 28° mais intensos, indicando uma melhor as fases de C-S-H. Além disso, há mais picos de C-

H-S, indicando que podem haver maiores formações dessas fases pela influência da manipueira, tanto em sua acidez quanto pela presença de vários íons em solução.

A fase C-S-K-H de nome Calcium Potassium Silicon Oxide Hydrate ($\text{CaK}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Si}_{16}\text{O}_{38}$), foi verificada também na formulação RM9C, que deve representar a reação do íon potássio (K^+) presente na manipueira ácida com os constituintes aniônicos do cimento e Ca^{2+} em meio aquoso. Essa fase é comum em compostos cimentícios que contenham álcalis (Na, K), possuindo estrutura análoga à tobermorita. O C-(N, K)-S-H (N representa o sódio, NaO_2 e K o potássio K_2O) pode incorporar um teor de álcalis de até 20%, que diminui em função direta da relação Ca/Si. (Myers et al. 2015).

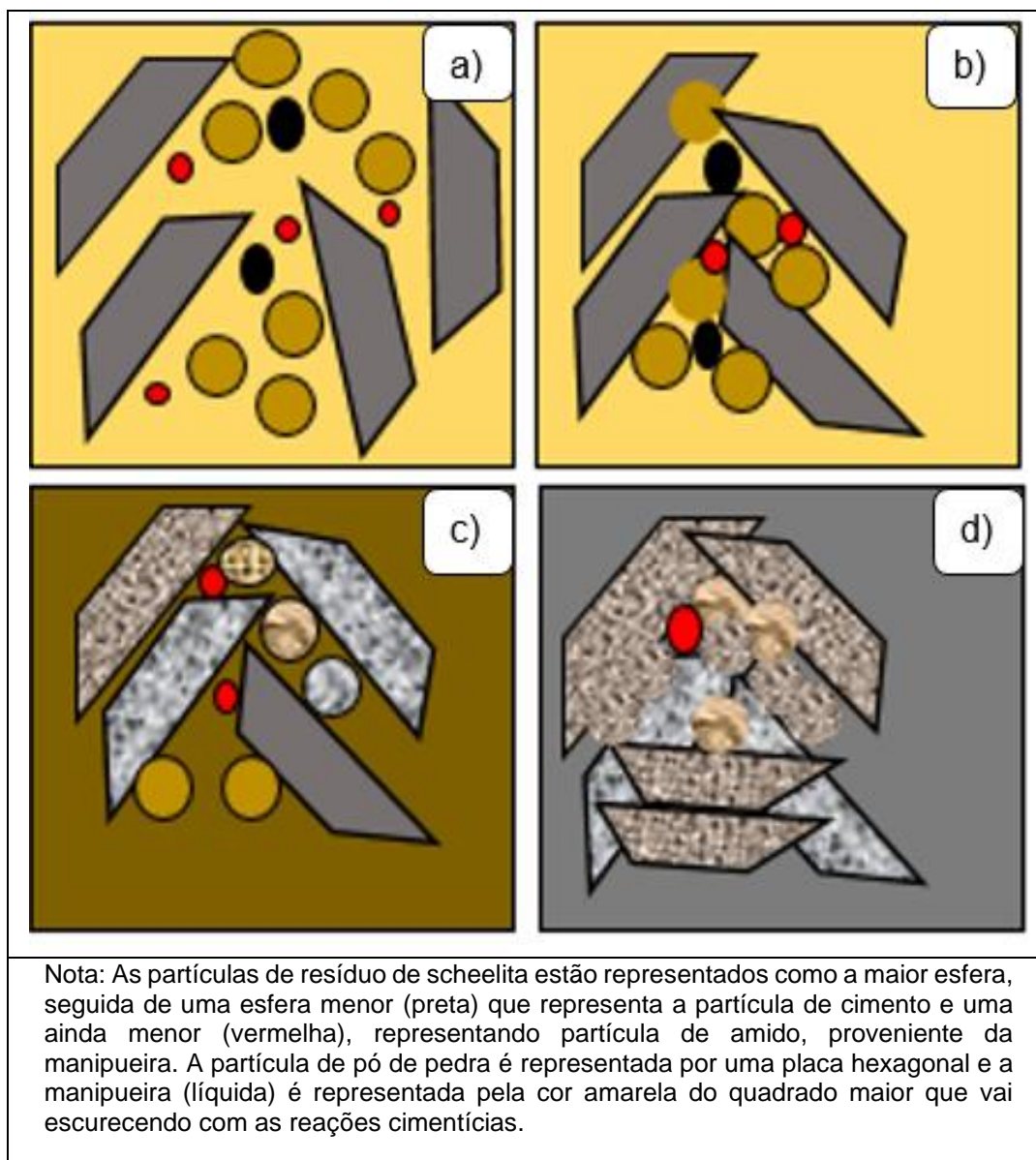
Foram identificadas também várias fases próximas aos picos encontrados dos silicatos de cálcio hidratado como compostos orgânicos com potássio, porém em estudos da formação de compostos cimentícios essas fases não foram encontradas, não sendo possível confirmar sua indicação.

É possível que algumas dessas fases tenham maior reatividade para serem formadas do que a portlandita e possam ser mais resistentes que a mesma, tornando o composto de resíduos com manipueira mais resistente mecanicamente que o composto sem manipueira.

4.10 Análise da combinação resíduos sólidos-manipueira-cimento

Inicialmente tem-se a mistura dos resíduos de scheelita e de britagem de rochas que são considerados inertes à temperatura ambiente, porém pode ocorrer reação entre os óxidos presentes nos resíduos, como o óxido de cálcio e a umidade formando aglomerados de partículas. Em seguida, é adicionado o cimento seco e misturado bem para ser adicionada a manipueira aos poucos de modo a hidratar totalmente a mistura. A Figura 4.35 apresenta uma representação esquemática dos processos químicos e físicos que ocorrem no sistema de resíduos-cimento.

- Figura 4.35 - Processos químicos na mistura de resíduos-cimento.
- a) Mistura dos resíduos sem compactação; b) Mistura após prensagem;
 c) Início das reações cimentícias e químicas com a manipueira;
 d) Aumento de fases cimentícias com maior densificação do composto.



Fonte: Autor, 2020.

No processo de prensagem, ocorre melhoria no empacotamento entre as partículas, facilitando o preenchimento de poros (Figura 4.35 b) e a hidratação das fases cimentícias. A atuação da manipueira como aglutinante deve facilitar também a precipitação dos compostos cimentícios entre as partículas de resíduos, ocorrendo

também o efeito fíler pela atuação dos compostos como o amido da manipueira e os resíduos mais finos de scheelita e pó de pedra.

Os ácidos presentes na manipueira podem promover a dissolução da calcita aumentando a quantidade de Ca^{2+} . A nível macroscópico é possível observar a formação de uma maior quantidade de aglomerados, tornando a mistura mais plástica conforme avaliado no trabalho de Souza, R. (2019).

A presença de amido na manipueira pode promover um retardo na hidratação de algumas fases do cimento conforme estudado por Cody et al. (2004), mas a sua acidez promove a quebra de compostos, fornecendo mais íons na solução como K^+ e Ca^{2+} , que deve favorecer a hidratação do cimento pela formação de compostos cimentícios e, conseqüente, o endurecimento da pasta, conforme o efeito de aditivos aceleradores de acordo com Mehta e Monteiro (2014).

Após a adição de cimento, iniciam-se as reações químicas entre íons, provenientes dos resíduos e das partículas de cimento dissolvidas, de cálcio, silicatos, ferroaluminatos, sulfatos (proveniente do cimento) dentre outros compostos como carboaluminato de cálcio hidratado conforme pesquisa por Ipavec et al. (2010).

Conforme visto, na Figura 4.35 c, as reações químicas promovem mudança na superfície das partículas e algumas com mudança na morfologia. Esses compostos hidratam com a hidroxila da água formando portlandita, etringita, silicatos ou aluminatos de cálcio hidratados que podem estar junto com outros compostos provenientes dos resíduos.

Como na formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados ocorre também a formação de portlandita, que pode se dissociar novamente, formando novos compostos cimentícios com pozolanas contidas nos resíduos, mesmo em baixos teores, formando novos silicatos ou aluminatos de cálcio hidratados correspondendo ao efeito pozolânico.

À medida que ocorre a cura do composto cimentício ocorre a difusão de elementos e formação de novas fases cimentícias, densificando e promovendo o endurecimento do material o tijolo é então hidratado pelo tempo de cura com manipueira durante 7 dias, evitando perdas da umidade por evaporação. Na Figura 4.35 d é possível notar a presença de partícula de amido com os cristais dos resíduos mais compactos e com mais fases formadas.

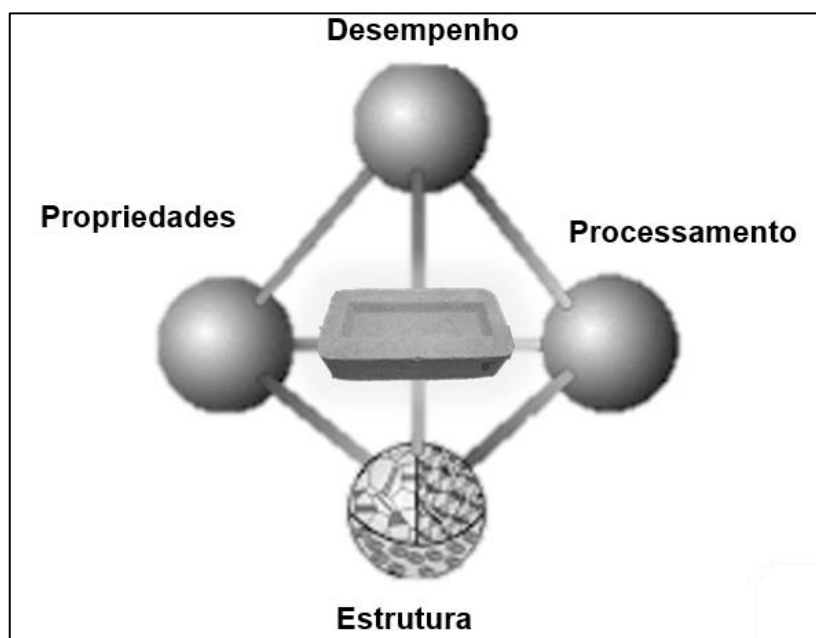
Assim as propriedades mecânicas do tijolo produzido estão diretamente relacionadas à microestrutura, devido a formação de fases de alta resistência e densificação, com diminuição do número de vazios.

Com relação ao desgaste que possa comprometer a durabilidade, proveniente dos ácidos contidos na manipueira conforme estudos de ataque ácido em matriz cimentícia (MEHTA E MONTEIRO, 2014), não se observa relevância, uma vez que o ensaio de durabilidade apresenta baixa perda de massa, indicando que a acidez da manipueira, por ser no início da hidratação do cimento, não deve afetar essa propriedade.

4.11 Correlação entre propriedades, desempenho, processamento e estrutura

A Figura 4.35 apresenta um tetraedro utilizado para explicar o estudo da ciência e engenharia de materiais da influência entre a estrutura, propriedades e processamento para se desenvolver um produto, mostrando que são fatores interdependentes (PADILHA, 1997).

Figura 4.35 -Tetraedro da engenharia de materiais.



Fonte: Padilha, 1997, adaptado pelo Autor (2020)

Para utilizar um produto para determinada aplicação, é necessário que ele possua propriedades específicas. Para obter essas propriedades, o material deve ter determinado tipo de estrutura, o que se consegue produzindo-o por uma determinada rota de processamento. Fazendo essa análise para o produto obtido (tijolo ecológico de resíduos) tem-se:

- Estrutura - Estrutura cristalina composta por cristais de minerais e fases cimentícias de elevada resistência mecânica como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados;
- Processamento - Mistura manual e com betoneira, com posterior prensagem. Iniciam-se as reações químicas durante o processamento e após (período de cura do cimento);
- Propriedades - Resistência mecânica à compressão satisfatória, baixa porosidade, adequada durabilidade;
- Desempenho - Utilização para alvenaria de vedação como tijolo vazado ou maciço.

Para se obter propriedades satisfatórias no tijolo é necessário avaliar a microestrutura dos materiais constituintes. No caso desta tese, pode-se citar três fatores que contribuem para essas propriedades:

- Resistência dos materiais constituintes do tijolo;
- Elevado grau de empacotamento entre as partículas;
- Formação de fases de alta resistência.

Os resíduos de britagem possuem elevada resistência à compressão devido a serem originários de rochas graníticas, por possuir elevados teores de quartzo de dureza 7 na escala Mohs (KLEIN E DUTROW, 2012) e possuem fortes ligações em sua estrutura cristalina cerâmica (ACCHAR, 2010). O resíduo de scheelita possui menos resistência mecânica que o pó de pedra, mas ainda assim possui teores de quartzo que contribuem com a resistência.

O elevado grau de empacotamento como demonstrado nos resultados contribui para o aumento da resistência mecânica, uma vez que com a diminuição do número de vazios a área de contato com as tensões no material é maior, exigindo maiores tensões para rompimento do mesmo. Além disso, alguns vazios podem atuar como

concentradores de tensões, podendo gerar propagação de trincas, fragilizando o material (CALLISTER, 2015).

Além do C-S-H ser de elevada contribuição à resistência de uma pasta cimentícia, compõe de 40% a 50% do volume de sólidos na pasta completamente hidratada (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

O motivo da resistência elevada do C-S-H é a existência das forças de atração Van der Waals entre suas moléculas que promovem a aderência entre as mesmas como também aos sólidos de área superficial reduzida como o hidróxido de cálcio, grãos de clínquer anidro e partículas de agregado miúdo e graúdo (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Esse efeito de aderência somado com a aderência do amido e resistência dos minerais presentes, especialmente o quartzo, promovem elevada resistência mecânica no conjunto resíduos-cimento.

4.12 Sistema Construtivo

Foi elaborado um pedido de patente de invenção solicitado ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) registrado no número BR 10 2019 019143 0, com o nome: “Tijolos produzidos a partir da combinação de resíduos de scheelita e da britagem de rochas, manipueira e cimento”. Assim, o produto estudado nesta tese pode ser utilizado na sociedade como tijolo ecológico para alvenaria de vedação, desde que sejam utilizadas as especificações da patente, que possui uma faixa de teores nas combinações dos resíduos sólidos, podendo ser aplicado sem manipueira e também variando o teor de manipueira e cimento.

À nível comercial, destaca-se que o tijolo possui vantagens, uma vez que os resíduos são recolhidos *in natura*, não sendo necessário tratamento posterior, tendo ainda facilidade na produção e custo reduzido, considerando apenas o custo do pó de pedra, vendido a R\$ 14,00 por tonelada na região de Macaíba, RN. O resíduo de scheelita e a manipueira foram retirados sem custo, uma vez que as respectivas empresas precisam diminuir sua quantidade de resíduos, ou seja, o fato de diminuir esse estoque gera benefícios às empresas.

Por enquanto, tem-se que o maior custo para produção do tijolo de resíduos e cimento seja a logística para reunir os insumos, mas isso pode ser amenizado realizando as produções próxima a fonte dos resíduos. A região de Currais Novos possui além de grande quantidade de resíduo de scheelita, unidades de produção de brita próximo bem como produtores de farinha, gerando o pó de pedra e manipueira.

Para a construção da casa protótipo que tem 1 metro para cada dimensão (largura, comprimento e altura), apresentada na Figura 4.19, foram necessários cerca de 350 tijolos empilhados de modo horizontal, sendo cada tijolo nas dimensões de 5 cm de espessura por 10 cm de largura e 21 cm de comprimento. Os tijolos foram produzidos na formulação de 50% de resíduo de scheelita 50% de pó de pedra com adição de 9% de cimento e 11% de manipueira. Á nível de produção industrial, trabalhando-se em volumes, recomenda-se utilizar o traço de 10:1:1, sendo 10 latas de resíduos para 1 lata de cimento e 1 lata de manipueira.

O processo de fabricação utilizado foi o mesmo apresentado na metodologia desta tese, iniciando-se o destorroamento dos resíduos, desagregando as partículas aglomeradas, seguido da mistura com betoneira, sendo acrescentado o cimento e a manipueira. Após a completa homogeneização é realizada a moldagem e cura. Para a cura é utilizado o borrifamento com manipueira que após 7 dias já é possível iniciar a construção.

Para a construção do protótipo, conforme observado na Figura 4.37, foi necessário inicialmente estabelecer um nivelamento do piso, fazendo uma fundação com tijolos convencionais e argamassa, apenas para assentamento. Os tijolos resíduo-cimento foram enfileirados um a um e umedecidos para evitar a retenção de água da argamassa convencional utilizada.

Figura 4.37 – Construção da casa protótipo de tijolos resíduo-cimento.

a) Fundação da construção; b) Paredes levantadas.



Fonte: Autor, 2019.

4.13 Análise do custo-benefício do tijolo ecológico produzido

Conforme apresentado nos resultados, o tijolo ecológico com adição de 9% de cimento (8% na massa total) apresentou melhor custo benefício para utilização em alvenaria de vedação, sendo utilizado para a construção da casa protótipo e escolhido para a análise de custo-benefício, comparando com o tijolo cerâmico convencional.

Como os tijolos são vendidos no mercado em milheiro (a cada mil peças) e para se ter um transporte que compensasse o custo, foi avaliada a produção de 1.000 tijolos, levando os resíduos para Natal. A Tabela 4.11 apresenta o cálculo de cada material para produção de um tijolo, calculando-se para 1.000 tijolos para ser acrescentada a coluna à direita da quantidade de cada material adquirida.

Tabela 4.11 – Quantidade em massa de materiais para os tijolos RM9C.

Tijolo RM9C	1 Tijolo		1000 Tijolos
	Percentual	Massa (g)	Massa (Kg) Adquirida
Tijolo	1 (100%)	1.800	1.830
Cimento	8%	144	150
Manipueira	10%	180	200
Resíduo de scheelita	41%	738	740
Pó de pedra	41%	738	740

Fonte: Autor, 2020.

A partir da determinação das quantidades de cada material para produção de 1.000 tijolos é feita uma tabela de custo com base no preço do mercado local, Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Custo dos materiais para produção de 1.000 tijolos.

Tijolo RM9C	Preço unitário	Unid./Quant.	Total adquirido	Custo
Cimento (CP II F-40)	R\$20,00	Saco (50Kg)	3	R\$ 60,00
Resíduo de scheelita	R\$ -	Ton	0,74	R\$ -
Pó de pedra	R\$14,00	Ton	0,74	R\$ 10,36
Manipueira	R\$ -	L	200	R\$ -
Total				R\$ 70,36

Fonte: Autor, 2020.

A Tabela 4.13 mostra a estimativa de custo da mão de obra para produção do milheiro de tijolos, tendo a produção da prensa manual utilizada (Sahara Hobby) de 100 unidades/hora e os encargos sociais, assim como custo de mão-de-obra, considerados com base na tabela de encargos do SINDUSCON/RN (2020) e a mão de obra/hora do pedreiro (PORTAL SALÁRIO, 2020):

Tabela 4.13 – Custo da mão de obra para produção de 1.000 tijolos.

Tijolo RM9C	1000 tijolos/ 10 h
Mão de obra/h (R\$ 7,00/h)	R\$ 71,00
Encargos sociais (142,7%)	R\$ 101,32
Total	R\$ 172,32

Fonte: Autor, 2020.

Com relação ao transporte, de acordo com os valores cobrados pela empresa que entregou os resíduos para esta pesquisa, considerando um trajeto que se inicie de currais novos carregando um caminhão com o resíduo de scheelita, passando por Brejinho para ter o carregamento de manipueira e por Macaíba para ter o carregamento de pó de pedra, estimasse um valor de R\$ 500,00 até chegar em Natal.

A Tabela 4.14 apresenta os valores dos custos de materiais, transporte e mão de obra somando o valor final com 5% relativo ao IPI, tendo o valor de R\$ 779,81 o milheiro de tijolos e R\$ 0,78 o valor de um tijolo.

Tabela 4.14 – Custo total dos tijolos para Natal

Produção para 1000 Tijolos	Valor
Materiais	R\$ 70,36
Transporte	R\$ 500,00
Mão de obra	R\$ 172,32
Total	R\$ 742,68
Total + IPI (5%) (Custo milheiro)	R\$ 779,81
Custo para 1 tijolo	R\$ 0,78

Fonte: Autor, 2020.

No comércio local o preço unitário médio do tijolo cerâmico maciço convencional encontrado foi R\$ 0,25 e do tijolo de oito furos foi R\$ 0,45, sendo mais baratos do que o tijolo ecológico RMC (resíduo de scheelita, pó de pedra, manipueira e cimento), porém com uma redução no custo do transporte, uma vez que normalmente as unidades de produção são próximas as matérias primas, estabelecendo-se que a produção dos tijolos seja feita em Currais Novos ou em algum local próximo.

Na região do Seridó e Agreste Potiguar, próximo a Currais Novos, existem pedreiras produtoras de pedra brita, bem como casas de farinha, sendo possível reduzir bastante o custo do transporte dos locais das matérias-primas para a unidade de produção como o exemplo da Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Custo total dos tijolos para Currais Novos.

Produção para 1000 Tijolos	Valor
Materiais	R\$ 70,36
Transporte	R\$ 100,00
Mão de obra	R\$ 172,32
Total	R\$ 342,68
Total + IPI (5%) (Custo milheiro)	R\$ 359,81
Custo para 1 tijolo	R\$ 0,36

Fonte: Autor, 2020.

O tijolo passou então a custar R\$ 0,36, no caso da produção próximo ao local dos resíduos (Currais Novos), sendo mais caro apenas que o tijolo maciço convencional (R\$ 0,25), porém vale salientar que esse tijolo ecológico:

- Não necessita de argamassa de revestimento, reduzindo ainda mais o custo da obra;
- Não necessita de sinterização, diminuindo os gastos com energia;

- Promove a empresa que venha a utilizar esse tijolo perante a sociedade e meio ambiente, uma vez que o mesmo utiliza resíduos que causam impactos ambientais e sociais.

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nas análises dos ensaios de caracterização e tecnológicos realizados nas misturas de resíduos, corpos de prova cilíndricos e tijolos pode-se concluir quanto aos materiais utilizados, formulações e produtos:

- **Quanto aos materiais utilizados:**
 - ✓ O resíduo do beneficiamento de scheelita e de britagem de rochas mostraram-se viáveis à incorporação em tijolos em substituição ao solo, tendo como maior vantagem a sua utilização em conjunto;
 - ✓ A manipueira contribuiu para melhor coesão entre as partículas, atuando como um ligante e ativando reações com o cimento e os resíduos, sendo viável sua utilização em substituição à água de hidratação.

- **Quanto as formulações testadas:**
 - ✓ Os corpos cilíndricos com cal não apresentaram resultados satisfatórios nos ensaios tecnológicos de absorção de água e resistência mecânica;
 - ✓ Os corpos cilíndricos com cimento apresentaram dos ensaios tecnológicos satisfatórios, acima da norma NBR 13553 (ABNT, 2012a), podendo-se produzir blocos ou tijolos ecológicos de resíduo de scheelita, pó de pedra e cimento sem manipueira;
 - ✓ Foram identificadas fases cimentícias por meio de MEV e DRX nas amostras dos CPC com cimento, confirmando os resultados tecnológicos satisfatórios.

- **Quanto aos tijolos produzidos:**
 - ✓ Foi possível produzir tijolos sem uso de solo ou algum material com argilomineral, a partir de resíduos com baixa plasticidade com adição de manipueira, dispensando o uso de água;
 - ✓ Todas as formulações (RM6C, RM9C e RM12C) apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias para uso em alvenaria de vedação;

- ✓ Destaca-se a composição R9CM com melhor custo benefício, sendo utilizada na construção da casa protótipo;
- ✓ Foram identificadas fases cimentícias por meio de MEV e DRX nas amostras dos tijolos, confirmando os resultados tecnológicos satisfatórios;
- ✓ Foram identificadas fases de reações químicas com os resíduos como a C-K-S-H no DRX e presença de glóbulos de amido no MEV, indicando a reatividade dos resíduos na mistura, especialmente da manipueira;
- ✓ Pela análise de custo apresentada, a produção de tijolo é viável tanto na cidade de Natal como em região próxima ao resíduo, uma vez que ainda há economia no custo da obra, porém é ainda mais vantajosa a produção próxima ao local dos resíduos.
- ✓ O estudo e produção desse tijolo ecológico promove vantagens ambientais, sociais e de mercado pelo baixo custo e facilidade de produção.

O trabalho contribuiu de forma didática em um capítulo do livro de Acchar e Silva (2020), de título: “Use of Cassava Wastewater and Scheelite Residues in Ceramic Formulations” no Capítulo 3 - Ecological Brick of Mineral Residues and Cassava Wastewater, tendo também contribuições para artigos.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para continuação desse estudo e estudos similares sugere-se:

- Realizar mais ensaios de caracterização na manipueira como ensaios reológicos, reatividade, teor de açúcares, quantidade de matéria orgânica, dentre outros;
- Estudar a combinação de cada material do tijolo com a manipueira a fim de se avaliar melhor sua influência nas propriedades químicas e físicas:
 - ✓ Resíduo de scheelita com manipueira;
 - ✓ Pó de pedra com manipueira;
 - ✓ Cimento com manipueira;
 - ✓ Cal com manipueira.

- Realizar testes em corpos de prova cilíndricos com e sem manipueira, fazendo um planejamento estatístico com base nos dados analisados nessa tese;
- Estudar o conforto térmico e acústico tanto para os tijolos quanto para a casa protótipo de resíduos-cimento;
- Fazer uma análise de durabilidade da casa protótipo em maiores períodos, avaliando a formação de patologias da construção;
- Estudar uma argamassa e concreto constituída dos mesmos materiais da tese a fim de se verificar as propriedades dos resíduos na argamassa;

REFERÊNCIAS

- ABD, S., HAMOOD, Q., SAMEER, A., ALI, Z., COM, S., 2018. **Effect of using corn starch as concrete admixture**. International Journal of Engineering Research and Science & Techonology. IJREST. Vol. 5, No.3. August, 2016.
- ABRAHAM, S. M.; Ransinchung, G.D.R.N. **Strength and permeation characteristics of cement mortar with Reclaimed Asphalt Pavement Aggregates**. Construction and Building Materials. Volume 167. 2018. Pages 700-706.
- ACCHAR, Wilson. **Materiais cerâmicos: Caracterização e Aplicações**. Editora da UFRN – EDUFRN. Natal, RN, 2006.
- ACCHAR, Wilson. **Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos**. EDUFRN, Natal, 2010.
- ACCHAR, Wilson; DUARTE, João B.; Da SILVA, Vamberto M. "**Study of the Substitution of Natural Fine Aggregates by Stone Dust in the Concrete of the Portland Cement**", Materials Science Forum, Vol. 881, pp. 331-335. 2017. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.881.331.
- ACCHAR, Wilson; MARQUES, Sheyla K.J. **Ecological Soil-Cement Bricks from Waste Materials**. [s.i]: Springerbriefs In Applied Sciences and Technology, 64 p, 2016. 64.
- ACCHAR, Wilson; SILVA, Vamberto M. da. **Use of Cassava Wastewater and Scheelite Residues in Ceramic Formulations**. Green Energy and Technology. Springer. ISBN 978-3-030-58782-6 (eBook). 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-58782-6
- AKINDAHUNSI, A. A.; SCHMIDT, W. **Effect of cassava starch on shrinkage characteristics of concrete**. African J. Sci. Technol. Innov, 2017. DOI: 10.1080/20421338.2017.1380580.
- AKINDAHUNSI, K. A. **Investigation into the use of extracted starch from cassava and maize as admixture on the creep of concrete**. Construction and Building Materials. Volume 214, 2019, Pages 659-667.
- ALMEIDA, A. B. D. de; SOUZA, M. M.; MENDES, L. B.; FARIAS D. S. U. de; LIMA, T. C. de; NÓBREGA, L. F. P. de. **Adição de resíduo de scheelita da mina bodó em Cerro Corá/RN na composição de materiais cerâmicos**. Anais do 22º CBECIMAT, Natal, RN, Brasil. 2016.
- ANDRADE, P.; CAMILLOTO, G. P; CRUZ, R. S. **Produção e caracterização de nanopartículas de amido de fruta-pão por método ultrassônico**. 4º. Encontro

Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros 27 e 28 de Setembro de 2018, Aracaju SE. Local: Universidade Tiradentes – UNIT.

ANDRIOLO, F.R. **Usos e abusos do pó de pedra em diversos tipos de concreto**. In: Seminário: O uso da fração fina da britagem II SUFFIB. São Paulo, 2005. Anais, São Paulo, EPUSP, 2005.

ANEPAC – **Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção**. Disponível em: <http://www.anepac.org.br/agregados/mercado>. Acesso em: 12 de março de 2020.

ANM – Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral 2017**. Coordenação Geral Marina Marques Dalla Costa, Karina Andrade Medeiros e Thiers Muniz Lima. Agência Nacional de Mineração. Brasil, Brasília, 2019.

ARAÚJO, N. C. DE; RAMOS, A. P.; QUEIROZ, A. J. P.; DOS SANTIS, R. C.; BURITI, J. DA S. **Propriedades mecânicas de tijolos fabricados com solo e água residuária de mandioca**. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, Pombal - PB, v. 10, n. 2, p.213-2017, 28 dez. 2015a. DOI: 10.18378/rvads.v10i2.3427.

ARAÚJO, N. C.; QUEIROZ, A. J. P.; RAMOS, A. P.; DOS SANTOS, R. C. dos; BURTILI, J. da S.; GOMES, A. A. **Degradação térmica de tijolo fabricado com solo e manipueira**. Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental. Santa Maria – RS, V.16, N.3, p.861-870, Dez, 2015b. DOI: 105902/2236117018098.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Dosagem das Misturas de Solo-Cimento: Normas de Dosagem e Métodos de Ensaio**. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Disponível em: <https://abcp.org.br/cimento/>. Acesso em: maio de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**. Rio de Janeiro - RJ, 2015.

_____. **NBR 6457 - Preparação de amostras de solo para ensaio normal de compactação e ensaio de caracterização**. Rio de Janeiro – RJ, 2016a.

_____. **NBR 6459: Solo - Determinação do limite de liquidez**. Rio de Janeiro - RJ, 2016b.

_____. **NBR 6459: Solo – Determinação do limite de liquidez**. Rio de Janeiro – RJ, 2016b.

_____. **NBR 6502: Rochas e solos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro-RJ, 2016g.

_____. **NBR 6508:2016 Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm** - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro – RJ, 2016e.

_____. **NBR 7175: Cal hidratada para argamassas – Requisitos.** Rio de Janeiro – RJ, 2003.

_____. **NBR 7180: Solo** – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, RJ, 2016a.

_____. **NBR 7181: Solo** – Análise granulométrica. Rio de Janeiro – RJ, 2018a.

_____. **NBR 7182: Solo** – Ensaio de compactação. Rio de Janeiro - RJ, 2016f.

_____. **NBR 7211: Agregados para concreto** – Especificação. Versão corrigida, 2019. Rio de Janeiro - RJ, 2009.

_____. **NBR 8491: Tijolo solo-cimento** –Requisitos. Rio de Janeiro – RJ, 2012b.

_____. **NBR 8492: Tijolo solo-cimento** – Análise dimensional, determinação da resistência à compressão e da absorção de água – Método de ensaio. Rio de Janeiro – Rj. 2016c.

_____. **NBR 9935: Agregados** – Terminologia. Rio de Janeiro - RJ, 2011.

_____. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, RJ, 2004

_____. **NBR 10833: Fabricação de tijolo e bloco solo-cimento com utilização de prensa manual ou hidráulica** – Procedimentos. Rio de Janeiro, RJ, 2012e.

_____. **NBR 12023: Solo-cimento** – Ensaio de compactação. Rio de Janeiro, RJ, 2012c.

_____. **NBR 12024: Solo-cimento** – Moldagem e Cura de Corpos de Prova Cilíndricos – Procedimentos. Rio de Janeiro – RJ, 2012d.

_____. **NBR 12025:2012. Solo-cimento** — Ensaio de compressão simples de corpos de prova cilíndricos — Método de ensaio. Rio de Janeiro – RJ, 2012h.

_____. **NBR 12653: Materiais pozolânicos** – Requisitos. Rio de Janeiro, RJ, 2014.

_____. **NBR 13553: Materiais para emprego em parede monolítica de solo-cimento sem função estrutural** – Requisitos. Rio de Janeiro – RJ, 2012a.

_____. **NBR 13554: Solo-cimento** — Ensaio de durabilidade por molhagem e secagem - Método de ensaio. Rio de Janeiro, RJ - 2012g.

_____. **NBR 13555 – Solo cimento.** Determinação da absorção de água – Método de Ensaio. Rio de Janeiro – RJ, 2012f.

_____. **NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos.** Rio de Janeiro – RJ, 2018b.

AUBERT, J. E. et al. **Earth block with a Compressive strength higher than 45 MPa.** Construction and Building Materials. v, 46, - - 366-369. Out. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.068.

BARBOZA, Lucas da Silva. **Estudo sobre o impacto da redução do consumo de cimento no comportamento mecânico do concreto autoadensável.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, 2016.

BARRETO, MARCELA T. L.; ROLIM, MÁRIO M.; PEDROSA, ELVIRA M. R.; MAGALHÃES, ADRIANA G.; TAVARES, UILKA E.; DUARTE, ANAMARIA S. **Atributos químicos de dois solos submetidos à aplicação de manipueira.** Revista Brasileira de Ciências Agrárias, vol. 8, núm. 4, 2013, pp. 528-534 Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil.

BAUER, FALCÃO L.A. **Materiais de Construção Civil.** 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995.

BAYOUMI, S. A. L.; ROWAN, M. G.; BEECHING, J. R.; BLAGBROUGH, I. S. **Constituents and secondary metabolite natural products in fresh and deteriorated cassava roots.** Phytochemistry, New York, v. 71, n. 5-6, p. 598-604, 2010.

BERTOLINO, L. C.; PALERMO, N.; BERTOLINO, A. V. F. A. **Geologia.** In: Manual de agregados para a construção civil. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012. Cap. 4. p.69-79. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2047>.

BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F. IRASSAR, E. F. **Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements.** Cemente and Concrete Research. 2001. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00491-4.

BORGHETTI, Ivo Alberto. **Avaliação do crescimento da microalga chlorella minutissima em meio de cultura com diferentes concentrações de manipueira.** 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Bioprocessos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2009.

BRAZ, I.G.; SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; DE ALMEIDA, T.M.; DE SOUZA CARVALHO, F.M. **Effect of the Addition of Aluminum Recycling Waste on the Pozzolanic Activity of Sugarcane Bagasse Ash and Zeolite.** Waste and Biomass Valorization. 2018. DOI: 10.1007/s12649-018-0342-6.

BRASIL. Ministério do Trabalho. **Limite de tolerância.** Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 -**NR 15** - anexo 11.

CABRAL, A. E. B. **Modelagem de propriedades mecânicas e da durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade da composição do RCD**. Dissertação. São Carlos: USP. 2007.

CALLISTER JR., RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Revisão técnica: José Roberto Moraes d'Almeida. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

CAMBRIDGE DICTIONARY. Filler. Disponível em: <https://dictionary.cambridge.org/pt/dicionario/ingles-portugues/filler>. Acesso em 15.05.2020.

CAMPOS, Ana Paula Rocha. **Estudo do processo de conservação do tucupi**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Pará. Belém, PA, 2016.

CAMPOS, HELOISA FUGATTI. **Concreto de alta resistência utilizando pó de pedra como substituição parcial do cimento Portland: estudo experimental**. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

CARVALHO, Júlio Cesar de et al. Biorefinery integration of microalgae production into cassava processing industry: Potential and perspectives. **Bioresource Technology**, [s.l.], p.1-8, out. 2017. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.213.

CASTRO, A. L. de e PANDOLFELLI, V. C. **Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil**. *Cerâmica*, 55(333), 2009. DOI: 10.1590/S0366-69132009000100003.

CBCS. **Aspectos da Construção Sustentável no Brasil e Promoção de Políticas Públicas** – Subsídios para a promoção da Construção Civil Sustentável. Conselho Brasileiro de Construção Sustentável (CBCS), 2014.

CHATTERJEE, A. K.: **Structure and Performance of Cements**. Special Cements, Editado por J. Bensted and P. Barnes, SponSpress, London y New York, pp. 186-236. 2002.

CHISTE, Renan Campos et al. **Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água**. *Acta Amaz.*, Manaus, v. 40, n. 1, p. 221-226, Mar. 2010. DOI: 10.1590/S0044-59672010000100028.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. de O. **Teor de cianeto total e livre nas etapas de processamento do tucupi**. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (RIAL)*. São Paulo, 2011.

- CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C. & KIATTIKOMOL, K. **Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete**. Construction and Building Materials. 23. 3352-3358. 2009. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.030.
- CODY A.M., LEE H., CODY R.D., SPRY P.G. **The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca₃Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O**. Cement and Concrete Research, 34, 869–881, 2004.
- COSTA, M. do R. de M. M. da; Pacheco, A.P. G. **Avaliação do potencial de carbonatação de cales hidratadas em pasta**. Matéria (Rio de Janeiro), 23(1), e-11950. Epub. 2018. DOI: 10.1590/s1517-707620170001.0286.
- COELHO, Ana Zulmira Gomes; TORGAL, F. Pacheco; JADALI, Said. **A Cal na Construção**. Universidade do Minho. Portugal, 2009.
- CORREIA, I. A. dos; SILVA, N. C. B.; SOUZA, A. T. de; SCANDELA, A. P. J. **Caracterização da manipueira e possibilidades de tratamento**. Colloquium Exactarum. 10. 2018 180-185. DOI: 10.5747/ce.2018.v10.nesp.000177.
- COSTA, C.; CARVALHO, P. A. de; BORDADO, J. C.; NUNES, A. **Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento**. Ciencia e Tecnologia dos Materiais. 21. 31-35. 2009
- CUESTA, Ana; ZEA-GARCIA, Jesus D.; LONDONO-ZULUAGA, Diana; DE LA TORRE, Angeles; SANTACRUZ, Isabel; VALLCORBA, Oriol; DAPIAGGI, Monica; G. SANFÉLIX, Susana; ARANDA, Miguel. **Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration reactions**. Scientific Reports. 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-26943-y.
- DNER ME 203 – 94. **Solo-cimento – Determinação da durabilidade através da persa de massa por molhagem e secagem**. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem, DNER, 1994.
- DNPM. **Anuário Mineral do Rio Grande do Norte**. Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM, 2017. 20 p.: il.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Cadastro Nacional de Produtores de Brita** / Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro [et. al]; Equipe Técnica por Júlio Recuero e[et. al]. Ano base, 2015. Brasília: DNPM, 2018.
- DUARTE, Anamaria de S. et al. **Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira**. Rev. bras. eng. agríc. ambient. [online]. 2013, vol.17, n.9. DOI: 10.1590/S141543662013000900005.
- DUARTE, João Batista. **Estudo da adição conjunta da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e do resíduo cerâmico na produção de tijolos maciços de solo-aglomerante(s)**. Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação de

Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ RN, 2020.

DUARTE, João Batista. **Estudo da substituição de agregados miúdos naturais por pó de pedra em concreto de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências Exatas e da Terra. UFRN, Natal, 2013.

FAOSTAT. **Base de dados FAOSTAT, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação**, 2018. Roma, Itália: FAO. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 12 de março 2020.

FARIA, K. C. P; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. **Characterization of sugarcane bagasse ash for use in ceramic bodies**. Article. Oct 2010. Materials Science Forum.

FERREIRA, E. G. A. **Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente respositório para rejeitos radioativos**. 219p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas de Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2017.

FERREIRA, Regis de Castro; GOBO, Júlio C. da C.; CUNHA, Ananda HN. **Incorporação de casca de arroz e de braquiária e seus efeitos nas propriedades físicas e mecânicas de tijolos de solo-cimento**. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 1-11, 2008.

FERREIRA, W. de A.; BOTELHO, S. M.; CARDOSO, E. M. R.; POLTRONIERI, M. C.; **Manipueira: Um adubo Orgânico em Potencial**. Belém, PA, 2001, Embrapa Amazônia Oriental, 21p. (Documentos nº 107).

FERNÁNDEZ, R.; RUIZ, A. I.; CUEVAS, J. **Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite**. Clay Minerals; 51 (2): 223–235. 2015. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.2.09.

FONSÊCA, Nayara Jhéssica Marques da. **Potencial de substituição do cimento pela cal em tijolos de solo-cimento com incorporação de resíduo cerâmico**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

GARBIN, GREGÓRIO. **Biocimentation study on sandy soil** - Estudo de Biocimentação em solo arenoso. 2016. DOI: 10.13140/RG.2.2.12187.67365.

GARCIA, MARINA C. et al. **Structural characteristics and gelatinization properties of sour cassava starch**. J. Therm Anal Calorim. 2016. 123:919–926. DOI:10.1007/s10973-015-4990-5.

GEOPARQUE SERIDO. **Mina Brejuí**. Disponível em: <http://www.geoparqueserido.com.br/geossitios/mina-brejuí-currais-novos/>. Acesso em: março de 2019.

GERAB, André Tabosa Fernandes de Santa Cruz. **Utilização do resíduo grosso do beneficiamento da scheelite em aplicações rodoviárias**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Centro de Ciências Exatas e da Terra. UFRN. Natal, RN, 2014. 106 f.

GÓIS, L. C. **Estudo da incorporação de cal em composições binárias de solo-cimento para produção de tijolos maciços**. Dissertação (Mestrado) -UFRN. Natal, 2012.

HEYDT, A. R.; CREMONEZ, P. A.; PARISOTTO, E. I. B.; MEIER, T. R. W.; TELEKEN, J. G. **Biodigestão anaeróbia de resíduo líquido de fecularia com adição de glicerol em fase termofílica**. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental. 4. 498, 2015. DOI: 10.19177/rgsa.v4e02015498-514.

HOLLANDA, Maria H. B. M. **Geocronologia de eventos magmáticos e mineralizações associadas no precambriano da faixa Seridó, província Borborema**. Tese. Departamento de Mineralogia Tectônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2012.

IBGE. **Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>. Acesso em: 30 de março de 2020.

INCA. **Poeira de Sílica**. Instituto Nacional de Câncer. INCA, Ministério da Saúde, Brasil, 2018. Disponível em: <https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/poeiras/poeira-de-silica>. Acesso em: Março de 2020.

IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V. L.; MENÉNDEZ, G.; CARRASCO, M. F. **Hidratação e propriedades de cimentos compostos (com três adições) com fíler calcário e escória**. Revista da Associação Latinoamericana de Controle de Qualidade, Patologia y Recuperación da Construção. ALCONPAT, Volumen 5, Número 2, Mayo – Agosto, 2015, Páginas 83 – 95.

IPAVEC, A., GABROVSEK, R., VUK, T., KAUCIC, V., MACEK, J. AND MEDEN, A. (2010), **Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement**. Journal of the American Ceramic Society, 94: 1238-1242. 2010. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04201.x.

JANUZZI (2008). **Análise da aglomeração a frio no processo HPS (Hybrid Pelletized Sínter) com ênfase nas matérias-primas envolvidas**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

KIHARA, Y. **A síntese da tobermorita e sua aplicação na engenharia de materiais**. Bol. IG-USP, Publ. espec. [online]. n.9, pp. 177-180. 1991.

KOCHOVA, K., SCHOLLBACH, K., GAUVIN, F., BROUWERS, H.J.H. **Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement**. Constr. Build. Mater. 150, 268–275., 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.149.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23a ed. Bookman, 2012.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixtures in mortars** – Effect of inert materials on short-term hydration. Cement and Concrete Research, v.33, n.12, 2003, pp. 1939-1947.

LEONARD, S.A.; STEGEMANN, J. A. **Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings**. Journal os Hazardous Materials. v 174. P. 463-472. 2010.

LONDERO, C. et al . **Determinação da densidade de empacotamento de sistemas granulares compostos a partir da areia normal do IPT: comparação entre modelos de otimização de distribuição granulométrica e composições aleatórias**. Cerâmica. São Paulo , v. 63, n. 365, p. 22-33, mar. 2017. DOI: 10.1590/0366-69132017633652018.

LOUZAD, Jean Carlo Grijó. **Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores**. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, 2008, XIII, 58 p. 29,7 cm.

MACHADO, R. V.; ANDRADE, F. V.; PASSOS, R. R.; RIBEIRO, R. C. DA C.; MENDONÇA, E. S. & MESQUITA, L. F. 2016. **Characterization of Ornamental Rock Residue and Potassium Liberation Via Organic Acid Application**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 40, e0150153. Epub April 26, 2016. DOI: 10.1590/18069657rbcs20150153

MACHADO, T. G.; GOMES, U. U.; MONTEIRO, F. M.; VALCACER, S. M.; DA SILVA, G. G. **Analysis of the Incorporation of Scheelite Residue in Kaolinitic Clay of Boa Saúde-RN**. Materials Science Forum, Vols. 727-728, pp. 844-849, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.844.

MACHADO, Tércio Graciano. **Estudo da adição de resíduos de scheelita em matriz cerâmica: formulação, propriedades físicas e microestrutura**. 144 f. Tese (Doutorado) Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2012.

MADEIRA, Jonni Guiller Ferreira et al. **Ecological analysis of hydrogen production via biogas steam reforming from cassava flour processing wastewater**. Journal of Cleaner Production, [s.l.], v. 162, p.709-716. Elsevier BV. 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.076.

MARQUES, Sheila Karolina Justino. **Produção de tijolos resíduo-cimento usando cascalho de perfuração e cinza do bagaço da cana –de-açúcar**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

MEDEIROS, B. A.; NEVES, G. A.; BARBOSA, N. P.; MENEZES, R. R. E FERREIRA, H. C. **Mechanical properties of mortar produced with the replacement of natural sand by scheelite residue**. *Cerâmica*, 65(375), 443-451. Epub August 15, 2019. DOI: 10.1590/0366-69132019653752571.

MEDEIROS, M. **Estudo de argamassas de revestimento com resíduo de scheelita**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil, 2016.

MELO, SANDRA K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2010.

MENOSSE, Rômulo Tadeu. **Utilização do pó de pedra basáltica em substituição à areia natural do concreto**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ilha Solteira – UNESP. Ilha Solteira, SP. Março de 2004.

MEHTA & MONTEIRO, P. K. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. Pini. São Paulo, ISBN 978-85-98576-21-3. Português. p. 751. IBRACON. 2014.

MINERAÇÃO TOMAZ SALUSTINO. **História – Mina Brejuí**. Disponível em: <http://minabrejui.com.br/site/>. Acesso em: Março de 2020.

MYERS, Rupert; L'HÔPITAL, Emilie; PROVIS, John; LOTHENBACH, Barbara. (2015). **Composition-solubility-structure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H)**. *Dalton Trans.* 44. DOI: 10.1039/C5DT01124H.

MUSEUHE. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. **Banco de dados – Scheelita**. Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), pertencente à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP). Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/scheelita-scheelite/>. Acesso em março de 2020.

NASCIMENTO, A. R. V. J. Do. **Atributos físicos e químicos de áreas degradadas pela mineração de scheelita na região tropical semiárida**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Sanitária. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015, Natal, RN.

NASU, E. G. C. C.; Formentini, H. M.; Furlanetto, C. **Effect of manipueira on tomato plants infected by the nematode *Meloidogyne incognita***. Crop Protection. V. 78, December 2015, Pages 193-197.

NEVES, O. S. C., Souza, A. S., Costa, M. A., de Almeida Sousa, L., Viana, A. E. S., & Neves, V. B. F. (2014). **Persistência do cianeto e estabilização do pH em manipueira**. Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial, v. 8, 1274–1284.

NITA, Clovis. **Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa / Clovis Nita**, Vanderley Moacyr John. -- São Paulo : EPUSP, 2007.

NÓBREGA, A. K. C. **Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo**. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

OLIVEIRA, Caroline. **Análise das propriedades reológicas de materiais cimentícios associando o conceito de empacotamento de partículas**. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Ciências Térmicas, 2013.

OLIVEIRA I. R. DE; STUART A. R.; PILEGGI R. G.; PANDOLFELLI V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazendo arte editorial, S. Paulo, SP (2000).

OLIVEIRA, J.J.S.; SILVA, K.M.; OLIVEIRA, J.B.; MORAES, R.O.; SILVA, T.S.; PERREIRA, L.F.; CONFESSOR, J.J.O.; SILVA, A.B.; SILVA, A.G.L. **Determinação da dose letal de manipueira em seres humanos**. 53º Congresso Brasileiro de Química. Realizado no Rio de Janeiro/RJ, de 14 a 18 de Outubro de 2013. ISBN: 978-85-85905-06-4.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia – microestrutura e propriedades**. Editora Hemus Ltda. São Paulo, 1997.

PASCHOALIN FILHO, J. A.; STOROPOLI, J. H.; DIAS, A. J. G. **Evaluation of Compressive strength water absorption of soil-cement bricks manufactured with addition of PET (Polyethylene Terephthalate) wastes**. Acta Scientiarum Technology, v. 38, N. 2, p. 163, 2016.

PEDREIRA TRIÂNGULO. **Produtos**. Disponível em: http://www.triangulo.ind.br/pedreira_triangulo/produtos. Acesso em: março de 2019.

PONTE, José Júlio da. **Cartilha da manipueira: uso do composto como insumo agrícola**. 3. ed. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2006.

PORTAL SALÁRIO. Encargos sociais – SINUSCON/RN – Pedreiro. Disponível em: <https://www.salario.com.br/resultados-da-busca/>. Acesso em: julho de 2020.

RAHHAL, V., TALERO, R. **Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions**. Cement and Concrete Research, v.35, n.7, 2005, pp. 1285-1291.

RIVA, R. D. D. **Efeitos das propriedades físicas dos grãos da fração areia de solos arenosos e de agentes de cimentação no comportamento de sistemas empacotados**. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

ROCHA, C. A. A.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D. **Influência de resíduos de corte de rochas e de blocos cerâmicos moídos na hidratação e no empacotamento de pastas cimentícias**. Rev. IBRACON Estrut. Mater. 2013. DOI: 10.1590/S1983-41952013000400009.

RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. **Recycling of water treatment plant waste for production of soil-cement bricks**. Procedia Materials Science, v. 8, p. 197-202, 2015.

Rueda, Diego Andres. **Estudo experimental de segregação de partículas em misturas binárias usando análise de flutuações de pressão em leito fluidizado gás-sólido**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014.

SAHARA. **Tijolo Ecológico Solo cimento**. Disponível em: <https://www.sahara.com.br/novo/informativos/tijolo-ecologico-solo-cimento.php#>. Acesso em: 13 de março de 2020.

SAMPAIO, Ana Lígia Pessoa. **Proposta de sistema construtivo em terra ensacada com incorporação de manipueira em substituição à água**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ RN, 2020.

SAMPAIO, J. A.; CARVALHO, E.A.; PIQUET, B. **Brita Pedreira Vigné**. In: **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. p. 383-390, CETEM/2001.

SANTANDREA, T.C.S.; MEIRA, F.F.D.A.; OLIVEIRA, J.V.V. **Utilização do resíduo da concentração da scheelita da mina brejuí na fabricação de tijolos maciços e estudos de recuperação da scheelita residual**. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belém-PA, 23 a 27 de Outubro de 2017.

SANTOS, Jordana Dorca dos et al. **Evaluation of the Combined Process of Coagulation/Flocculation and Microfiltration of Cassava Starch Wastewater: Removal Efficiency and Membrane Fouling**. Water, Air, & Soil Pollution, v. 228, n. 7, p.228-238, 8 jun. 2017. Springer Nature. DOI : 10.1007/s11270-017-3416-3.

SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. Editora Edgard Blucher LTDA. V1, São Paulo, 1989.

SEBRAE. **Cartilha sobre resíduos de mandioca**. Brasília (DF) SEBRAE, 2015
ISBN:: 978-85-7333-596-5.

SILVA, M. A. P. da. **Influência das características morfológicas de britas graníticas e gnaíssicas na resistência à compressão do concreto**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Pernambuco, 2016.

SILVA, L. E. B., DOS SANTOS, J. K. B., BARBOSA, J. P. F., LIMA, L. L. C., DE SALES SILVA, J. C. **Aspectos gerais e peculiaridades sobre mandioca (Manihot esculenta Crantz)**. Diversitas Journal, v. 3, n. 1, p. 13-23, 2018.

SILVA, V. M. **Estudo da potencialidade do resíduo cerâmico incorporado na produção de tijolos maciços de solo-aglomerante(s)**. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2013.

SILVA, V. M. da et al., **Incorporation of ceramic waste into binary and ternary soil-cement formulations for the production of solid bricks**. Materials Research, v. 17, n. 2, p. 326-331, 2014.

SILVA, Valdir Carneiro. **Intoxicação experimental por resíduo de mandioca (Manihot esculenta Crantz) (Manipueira) em ovinos**. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência Animal nos Trópicos, Universidade Federal da Bahia, Salvador - Ba, 2016.

SINGH, N. K., Mishra P. C., Singh V. K., and Narang K. K. **Effects of hydroxyethylcellulose and oxalic acid on the properties of cement**. Cem. Concr. Res., V. 33, no. 9, p. 1319–1329. 2003.

SIQUEIRA, F. B.B et al. **Influence of industrial solid waste addition on properties of soil-cement bricks**. Cerâmica. V. 62, N. 363, p. 237-241, 2016.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of grits waste for the production of soil-cement bricks. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 1-6, 2013.

SMITH, BJ., ROBERTS, LR., FUNKHOUSER, GP., GUPTA, V., & CHMELKA, BF. (2012). **Reactions and Surface Interactions of Saccharides in Cement Slurries**. Langmuir, 28(40), 14202-14217, 2012. DOI: 10.1021/la3015157.

SOARES, D. B. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: Caracterização dos sólidos, decomposição térmica e o otimização paramétrica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Uberlândia. Uberlândia, MG, 2007.

SOUZA, Jônatas Macêdo de. **Tijolos de Solo-Cimento Produzidos com Manipueira em Substituição à Água**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ RN, maio, 2019.

SOUZA, Rayanderson Saraiva de. **Argamassas produzidas a partir da substituição do agregado miúdo pelo resíduo do beneficiamento da scheelita e da água de hidratação por manipueira**. 127f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Natal, 2019.

STRIOTO, Sílvia Helena Gonçalves. **Estágio Supervisionado. Amafil Indústria E Comércio De Alimento Ltda**. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Engenharia de Alimentos. Campo Mourão, 2013.

TRAVALINI, Ana Paula. **Filmes de amido de mandioca reforçados com nanopartículas de celulose visando aplicação em embalagens alimentícias “eco-friendly”**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

VARGAS, Milton. **Introdução à mecânica dos solos**. São Paulo: Mcgraw-Hill, 1977.

VICTÓRIA, Anderson Magalhães. RMMG – Recursos Minerais de Minas Gerais. **Recursos para construção civil**. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/>. Acesso em: 12 de março de 2020.

VIEIRA, J. C.; MONTENEGRO, F. M.; LOPES, A. S.; PENA, R. S. **Influência da adição de fécula de mandioca nas características do pão tipo chá**. Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos. 28. 37-48. 2010. DOI: 10.5380/cep.v28i1.17895.

WINDT, L.; BERTRON, A.; LARREUR-CAYOL, S.; ESCADEILLAS, G. **Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling**. Cement and Concrete Research, Elsevier, 2015, 69, pp.25-36. hal-01108814.

ZACARIAS, Cyro Hauaji. **Avaliação da exposição de trabalhadores de casas-de-farinha ao ácido cianídrico proveniente da mandioca, Manihot esculenta, Crantz, no agreste Alagoano**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas. São Paulo, 2011.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. **Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos**. In: CASTILHOS JR., J. A. **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para municípios de Pequeno Porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

