



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
DEPARTAMENTO CAMPUS CARAÚBAS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

ALINE RIBEIRO DA SILVA

**ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM RESÍDUOS PROVENIENTES
DE CERÂMICA VERMELHA**

CARAÚBAS – RN
2016

ALINE RIBEIRO DA SILVA

**ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM RESÍDUOS PROVENIENTES
DE CERÂMICA VERMELHA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA, como exigência final para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Prof^a. M^a. Desireé Alves de Oliveira - UFERSA

CARAÚBAS – RN
2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S586u Silva, Aline Ribeiro da.
Estudo da Atividade Pozolânica de Resíduos Provenientes
de Cerâmica Vermelha / Aline Ribeiro da Silva. - 2016.

57 f. : il.

Orientadora: Desireé Alves de Oliveira.
Coorientador: Kleber Cavalcanti Cabral.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2016.

1. Argamassas Alternativas. 2. Pozolana. 3. Resíduo de
Cerâmica Vermelha. I. Oliveira, Desireé Alves de, orient. II.
Cabral, Kleber Cavalcanti, co-orient. III. Título.

ALINE RIBEIRO DA SILVA

**ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM RESÍDUOS PROVENIENTES
DE CERÂMICA VERMELHA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido- UFERSA, como exigência final para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADO EM 24 / 05 / 2016

BANCA EXAMINADORA

[REDACTED]
Prof^a. M^a. Desireé Alves de Oliveira - UFERSA

Orientadora - Presidente

[REDACTED]
Prof. Dr. Kleber Cavalcanti Cabral - UFERSA

Primeiro Membro

[REDACTED]
Prof. Dr. Elisângela Pereira da Silva

Segundo Membro

À minha doce e amada mãe, Alice e ao
meu pai e eterno herói, Celeste (in
memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo amor, saúde e força, capazes de me fazer seguir em frente todos os dias, dando um passo de cada vez rumo à realização dos meus objetivos.

À minha família, em especial à minha mãe, Alice, que me deu a vida e depois me conduziu pelos melhores caminhos, nunca medindo esforços para realizar aquilo que era importante para mim.

Agradeço também aos meus familiares pelo apoio e pela confiança depositada em mim, sempre me incentivando a ir à diante e mostrando-me que eu era capaz.

Agradeço também aos amigos de sempre, aqueles que estão comigo desde a infância, Valeria, Karina e Rodrigo por estarem comigo em todos os momentos, e mesmo que distante me aconselhando, incentivando e apoiando.

Aos meus amigos de caminhada, que tornam a vivência universitária muito mais leve e agradável. Agradeço pelo companheirismo, pelo auxílio mútuo que sempre tivemos e pelo aprendizado adquirido com cada um.

Agradeço à minha orientadora Desireé Alves de Oliveira, e ao meu coorientador Kleber Cavalcanti Cabral pela confiança, pelos ensinamentos e pela dedicação à realização deste trabalho. Sem eles, certamente não seria possível sua realização.

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e resolva provar ao contrário”.
(Albert Einstein)

RESUMO

O Cimento Portland, é um dos materiais mais utilizados em todo o mundo, devido às propriedades que lhes são inerentes. No entanto, a produção de tal material traz consigo diversas formas de degradação ambiental. A criação de materiais alternativos que venham a beneficiar o meio ambiente, gerar redução de custos às obras e principalmente melhorar propriedades dos compostos à base de cimento parece bastante atrativo para o cenário atual. O objetivo do presente trabalho é utilizar o resíduo de cerâmica vermelha na substituição parcial do Cimento Portland como adição pozolânica em argamassas. Uma amostra de resíduo de cerâmica vermelha foi caracterizada, física e quimicamente, e posteriormente submetida ao ensaio de índice de atividade pozolânica com Cimento Portland aos sete dias. As argamassas foram preparadas substituindo-se 25% do Cimento Portland por resíduo de cerâmica moído com fator água cimento de 0,48. Após a moldagem dos corpos de prova, estes foram submetidos à cura em água até a data limite de rompimento. O cimento utilizado para a confecção das argamassas de referência e com adição foi o CPII-Z-32 (Cimento Portland composto com Pozolana). As análises química e física do resíduo cerâmico mostrou que este atende às exigências da NBR12653 para uso como material pozolânico. O Índice de Atividade Pozolânica (IAP) obtido para o resíduo cerâmico aos sete dias de cura foi de 70,16%.

PALAVRAS-CHAVES: Resíduo de Cerâmica Vermelha. Pozolana. Argamassas Alternativas.

ABSTRACT

The Portland cement is one of the most used materials in the worldwide, due to the properties inherent of them. However, the production of such material carries several forms of environmental degradation. The creation of alternative materials that will benefit the environment, generate cost savings to the works and especially improve the properties of the cement compounds seems really attractive to the current scenario. The aim of this work is to use the red ceramic residue on the partial replacement of Portland cement as a pozzolanic addition in mortars. A red ceramic residue sample was characterized physically and chemically, and then subjected to the test of pozzolanic activity index with a Portland cement along seven days. The mortars were prepared by substituting 25% of the Portland cement for ground of ceramic residue with water cement's factor of 0.48. After, the molding of the test specimens, they were subjected to water cure until the date breaking limit. The concrete used to construct the reference mortars and those with addition was CII-Z-32(compound of Portland pozzolana cement). The chemical and physical analysis of the ceramic residue showed that it meets the requirements of NBR12653 (ABNT 1992) to use as a pozzolanic material. The pozzolanic activity index (IAP) obtained for the ceramic waste to seven-day cure rate was 70.16%.

KEYWORDS: Red Ceramic residue. Pozzolan. Mortars alternatives.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland	24
Tabela 2 – Composição Química do Cimento CII-Z-32	33
Tabela 3 – Caracterização Física do Cimento CII-Z-32.....	34
Tabela 4 – Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos de prova cilíndricos de (50 x 100) mm	41
Tabela 5 – Massa Específica Real.....	46
Tabela 6 – Constante do Aparelho	47
Tabela 7 – Área Específica	47
Tabela 8 – Umidade da Amostra de RC	48
Tabela 9 – Caracterização Química do RC	48
Tabela 10 – Consistência das Argamassas	50
Tabela 11 – Resistência à Compressão Simples dos corpos de prova	51
Tabela 12 – IAP com cimento do RC e sua variação com a finura	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Coliseu de Roma.....	20
Figura 2: Panteão de Roma	20
Figura 3: Processo produtivo do cimento	23
Figura 4: Resíduo de Cerâmica Vermelha	35
Figura 5: Aparelho de Ensaio de Abrasão de Los Angeles	36
Figura 6: Resíduo Cerâmico após moagem	36
Figura 7: Ensaio de Massa Específica Real.....	38
Figura 8: Célula de Permeabilidade	39
Figura 9: Manômetro em U.....	39
Figura 10: Misturador Mecânico para Argamassa.....	42
Figura 11: Argamassa de Referência.....	42
Figura 12: Ensaio de Índice de Consistência Normal.....	43
Figura 13: Moldagem dos corpos de prova	44
Figura 14: Cura dos Corpos de Prova.....	44
Figura 15: Prensa para ensaio de RCS.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
APL	Arranjos Produtivos Locais
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CH	Hidróxido de Cálcio
CO ₂	Dióxido de Cálcio
CP	Cimento Portland
Cr	Cromo
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
FIEMG	Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais
Ga	Gália
IAP	Índice de Atividade Pozolânica
IFRN	Instituto Federal do Rio Grande do Norte
MME	Ministério de Minas e Energia
Mn	Manganês
Nb	Nióbio
NBR	Normas Brasileiras Regulamentadoras
Rb	Rubídio
RC	Resíduo Cerâmico
S	Enxofre
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício

SO ₃	Óxido de Enxofre
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
UERN	Universidade Estadual do Rio Grande do Norte
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
V	Vanádio
Y	Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 MATERIAIS POZOLÂNICOS	20
2.1.1 Histórico da utilização	20
2.1.2 Definição.....	21
2.1.3 Classificação.....	21
2.2 CIMENTO PORTLAND	22
2.2.1 Definição.....	22
2.2.2 Processo de produção	23
2.2.3 Composição Química.....	24
2.3 O USO DA POZOLANA NO CIMENTO PORTLAND	26
2.4 CERÂMICA VERMELHA	28
2.4.1 Definição.....	28
2.4.2 Processo Produtivo.....	28
2.4.3 Geração e descarte de resíduos cerâmicos	30
2.4.4 Impactos ambientais causados pela indústria cerâmica	31
3. METODOLOGIA DA PESQUISA	33
3.1 MATERIAIS	33
3.1.1 Cimento	33
3.1.2 Agregado Miúdo.....	34
3.1.3 Água	34
3.1.4 Resíduo de Cerâmica Vermelha	34
3.2 MÉTODOS	35
3.2.1 Moagem do Resíduo Cerâmico	35
3.2.2 Peneiramento do Resíduo Cerâmico	36
3.2.3 Caracterização da Amostra de Resíduo Cerâmico	37
3.2.4 Ensaio de Índice de Atividade Pozolânica com Cimento	41

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE RESÍDUO CERÂMICO	46
4.1.1 Caracterização Física	46
4.1.2 Caracterização Química	48
4.2 ENSAIOS DE ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO	50
4.2.1 Índice de Consistência.....	50
4.2.2 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. INTRODUÇÃO

Em tempos mais remotos, os recursos naturais eram considerados por muitos como sendo inesgotáveis. No decorrer dos anos esses recursos vêm sendo explorados exacerbadamente. Preocupada com fatores como saúde e bem estar, a humanidade passou a dar grande importância à preservação ambiental, afim de que se possa manter um equilíbrio natural e conseqüentemente usufruir de um ambiente propício à qualidade de vida.

Tal preocupação vem atingindo todos os setores, e na construção civil não poderia ser diferente, afinal trata-se de um dos setores da indústria de maior consumo em matéria prima e geração de resíduos. Segundo Ribeiro e Morelli (2009 apud OLIVEIRA, 2014, p.12) a construção civil, “anualmente, consome cerca de 210 milhões de toneladas de agregados (areia e brita) e até 75% do total de recursos naturais utilizados pelo homem (incluindo agregados, água, metais, combustíveis fósseis, etc.)”. Também é uma das maiores geradoras de resíduos, produzindo cerca de 60% do lixo provenientes de rejeitos e subprodutos da construção civil. Isso corresponde a 90 milhões de toneladas/ ano de resíduos (RIBEIRO; MORELLI, 2009 apud OLIVEIRA, 2014).

Esse não é um problema novo, porém tem se acentuado com a crescente urbanização e juntamente a ela a demanda crescente por habitação e obras de infraestrutura. Por esse motivo há uma busca constante pelo desenvolvimento de novos materiais que possam vir a minimizar os impactos ambientais causados por essa indústria, além de reduzir os custos da produção. Levando em conta esses dois objetivos da atual construção civil, várias pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais mais baratos, com menor impacto ambiental e que utilizam resíduos da própria construção civil em sua composição ou processo produtivo vêm sendo desenvolvidas, sobretudo no que diz respeito à substituição parcial do Cimento Portland em concretos e argamassas por outro componente que possa vir a gerar benefícios ao meio ambiente e redução de gastos na produção.

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) (2009), o Cimento Portland atualmente é uma das substâncias mais utilizadas pelo homem. Tal fato advém das características que lhe são inerentes, como trabalhabilidade, moldabilidade, alta durabilidade e resistência à cargas e ao fogo. Segundo Vieira

(2005), seu consumo mundial é superado apenas pelo consumo da água. No entanto, apesar de todas as vantagens da utilização do cimento na construção civil, a produção de tal material traz consigo uma série de problemas ambientais.

A extração do calcário e argila, principais matérias primas na produção de cimento, produz grandes impactos ambientais, sobretudo no que diz respeito ao consumo energético nas minas, aos possíveis danos aos recursos hídricos devido a assoreamentos, e por último, mas não menos importante, a geração de resíduos minerais.

Outro problema ambiental na produção do cimento está relacionado ao alto consumo energético durante seu processo de fabricação, onde segundo a ABCP (2009), na produção de uma tonelada de cimento, é preciso em média 60 a 130 kg de combustível e 110 kWh de energia elétrica.

A indústria cimenteira é ainda responsável por altíssimas taxas de emissão de dióxido de carbono. “A indústria do cimento é atualmente responsável por cerca de 7% da emissão mundial de dióxido de carbono” (TOLEDO FILHO et al., 2001 apud VIEIRA, 2005, p.17).

Diante de tantos problemas causados pela produção do cimento e de tamanha utilização desse material, a utilização de materiais alternativos como substituintes parciais do mesmo, que venham a beneficiar o meio ambiente, reduzir os custos da produção e principalmente sem causar danos à resistência e durabilidade das construções, nos parece bastante atrativo para o cenário atual, onde toda e qualquer ação sustentável e consequentemente amigável ao meio ambiente é válida.

Nesse sentido, alguns estudos já foram realizados, e esses apontam que a substituição parcial do cimento Portland em argamassas e concretos pode ser feita por resíduos que apresentem propriedades pozolânicas, como é o caso dos resíduos de cerâmica vermelha (telhas, tijolos e blocos cerâmicos). Assim, o benefício ao meio ambiente acontece de duas formas, pois além de reduzir o consumo de cimento Portland, acontece a reciclagem desse resíduo, agregando-lhe valor e reduzindo o descarte de rejeitos.

A indústria de cerâmica vermelha no Brasil caracteriza-se como um segmento econômico expressivo e de grande capilaridade territorial. Raramente depara-se com um município ou uma microrregião que não tenha uma fábrica de cerâmica ou um núcleo de pequenas

olarias. Especializado na produção de materiais para a construção civil, este setor congrega desde empreendimentos artesanais e pequenas empresas de estrutura familiar, até empresas de médio à grande porte que operam com tecnologias modernas e alta eficiência produtiva (APL-SE, 2008, p.3).

Quanto à geração de resíduos na produção cerâmica tem-se que “a quantidade de rejeitos pode chegar a mais de 10% do total da produção, sendo os mesmos lançados aleatoriamente na natureza, provocando inúmeros danos ao meio ambiente” (VIEIRA, 2005, p.19).

Diante da expressiva produção de cerâmica vermelha no país e da grande geração de resíduos dessa indústria, fica evidente o potencial de reaproveitamento desse resíduo. Porém é necessária uma análise mais detalhada das propriedades mecânicas das argamassas e concretos contendo essa adição, para que além de benefícios de cunho ambiental e econômico, essas tragam também qualidade e segurança às obras.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Utilizar o resíduo de cerâmica vermelha na substituição parcial do Cimento Portland como adição pozolânica em argamassas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Beneficiamento e caracterização dos resíduos de cerâmica vermelha;
- Avaliação das propriedades pozolânicas dos resíduos de cerâmica vermelha moídos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAIS POZOLÂNICOS

2.1.1 Histórico da utilização

Olhando para a história dos materiais de construção, fica evidente que o uso de materiais pozolânicos na obtenção de compostos ligantes não se trata de algo atual. Desde a antiguidade, gregos e romanos já tinham conhecimento de que certos materiais vulcânicos, quando finamente moídos e misturados à cal e a areia, produziam argamassas mais duráveis e de maior resistência mecânica, as quais possuíam ainda a capacidade de endurecer mesmo sob a água (ZAMPIERI, 1993).

Assim, para obter obras cada vez mais resistentes e duráveis, tanto gregos quanto romanos utilizavam-se de materiais de origem vulcânica. O material utilizado pelos gregos, um tufo vulcânico, era encontrado na Ilha de Thera, enquanto que os romanos obtinham tais materiais nas proximidades da Baía de Nápoles. Os materiais de melhor qualidade eram encontrados ao redor do Monte Pozzuoli, portanto, materiais com propriedades semelhantes aos encontrados no monte receberam o nome de pozolana. Com o advento do Cimento Portland, essas misturas caíram em desuso, porém sua durabilidade pode ser atestada pelas inúmeras estruturas da antiguidade construídas com tais misturas. A exemplos dessas estruturas estão o Coliseu e o Panteão de Roma (Figuras 1 e 2, respectivamente) (VIEIRA, 2005; ZAMPIERI, 1993).

Figura 1: Coliseu de Roma



Fonte: CALDEIRA (2009)

Figura 2: Panteão de Roma



Fonte: CALDEIRA (2009)

Tanto o Coliseu quanto o Panteão Romano, foram construídos há milênios atrás, e ambos, apesar do intemperismo perduram até os dias atuais. Portanto é visível o quanto a mistura pozolana e cal utilizada nessas construções juntamente a outros fatores foram eficazes para a durabilidade das mesmas.

2.1.2 Definição

Com o passar do tempo, a definição de pozolana, que antes era empregada somente a materiais naturais de origem vulcânica com propriedades similares aos encontrados aos redores do Monte Pozzuoli, se estendeu a outros materiais, que apesar de origens diversas, exibem comportamento semelhante, ou seja, reagem com a cal em presença de água e à temperatura ambiente (MASSAZZA, 1993 apud OLIVEIRA, 2012).

Atualmente, de acordo com a NBR 12653 (ABNT 1992) o material pozolânico é definido como: Materiais silicosos ou silicoaluminosos que por si sós possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades aglomerantes.

2.1.3 Classificação

A partir da atual definição de pozolana, infere-se que para que um material seja classificado como pozolânico, este deve atender a duas exigências básicas, que são elas: reagir com o hidróxido de cálcio em condições normais de temperatura e pressão e formar novos compostos de propriedades aglomerantes e insolúveis em água. Porém, inúmeros são os materiais que apresentam esse comportamento. Portanto, se faz necessário a classificação desses materiais de modo a agrupá-los segundo critérios que possibilitem uma prévia avaliação de seus desempenhos e também de suas características químicas e mineralógicas (ZAMPIERI, 1993).

Com esse intuito a NBR 12653 (ABNT 1992) divide as pozolanas em dois grandes grupos, as pozolanas naturais e as pozolanas artificiais. Os quais são definidos como:

- Pozolanas Naturais: materiais de origem vulcânica, geralmente ácidos, ou de origem sedimentar.
- Pozolanas artificiais: materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica.

As pozolanas artificiais são obtidas através do tratamento de materiais com base siliciosa a temperaturas de cozedura específicas para cada material, induzindo a formação de sílica amorfa; estas temperaturas não devem ser demasiado elevadas de forma a não potenciarem a nucleação e crescimento cristalino. Contudo, a sujeição de materiais siliciosos a temperaturas elevadas, seguidas de arrefecimento brusco (à semelhança dos materiais pozolânicos naturais) promove a formação de matéria amorfa ou com baixo grau de cristalinidade e, portanto, mais reativa (VELOSA, 2006, p.5).

Em resumo, as pozolanas artificiais diferem das naturais por necessitarem de algum tipo de tratamento que as modifiquem de modo a exibirem atividade pozolânica, enquanto que as naturais não precisam de tratamentos como esses, a não ser o processo comum de moagem. A exemplo de pozolanas naturais e artificiais pode-se citar:

- a) Pozolanas naturais: Tufos vulcânicos; vidros vulcânicos; sílicas opalinas e terras diatomáceas.
- b) Pozolanas artificiais: Argilas calcinadas; cinzas volantes; sílica ativa e escória de alto forno.

2.2 CIMENTO PORTLAND

2.2.1 Definição

O termo cimento Portland é a denominação convencional para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento, sendo assim reconhecido no mundo inteiro. Este pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água, obtido através da moagem do clínquer, que é um material sintetizado, com diâmetro entre 5 e 25 mm, rico em silicatos de cálcio hidráulicos geralmente adicionado com sulfatos de cálcio. Antes da moagem, o clínquer recebe adição de aproximadamente 5% de

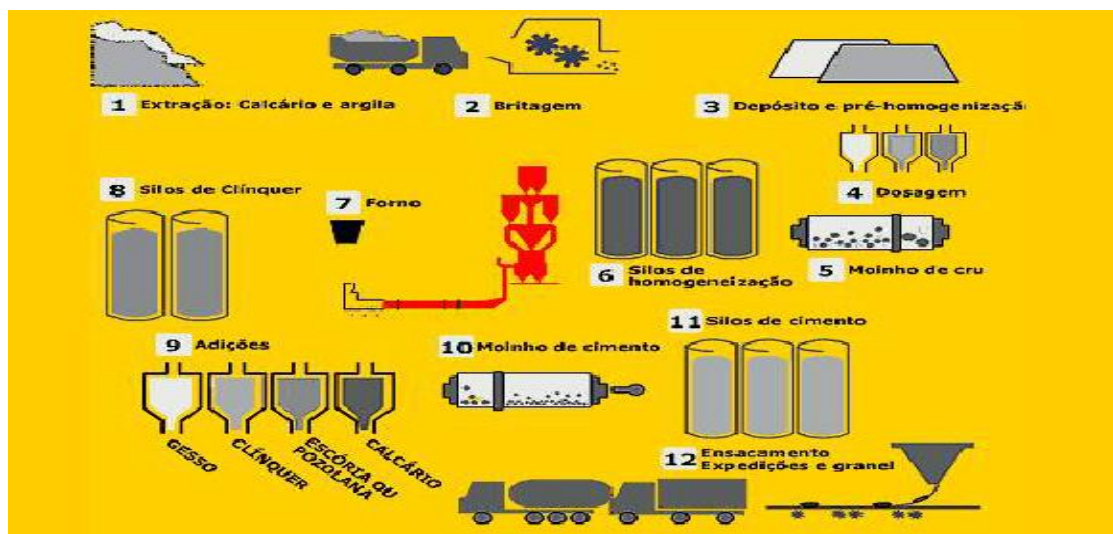
gipsita, no intuito de controlar as reações iniciais de pega do cimento e o endurecimento do concreto (ABCP, 2009; METHA & MONTEIRO, 2008).

Na forma de concreto, o Cimento Portland torna-se uma pedra artificial, que pode ganhar formas e volumes, de acordo com as necessidades de cada obra. Graças a essas características, o concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, superado apenas pela água (ABCP, 2009).

2.2.2 Processo de produção

Assim definido, o Cimento Portland constitui um dos principais materiais utilizados na construção civil, e, portanto, é fabricado em grandes escalas. As várias etapas do processo produtivo desse material são expostas de forma esquemática na Figura 3.

Figura 3: Processo produtivo do cimento



Fonte: ABCP (2009)

De acordo com a ABCP (2009), o processo produtivo do Cimento Portland começa pela extração do calcário, sua principal matéria-prima. Sua extração pode ocorrer de jazidas subterrâneas ou a céu aberto, situação mais comum no Brasil. Outro componente extraído nessa etapa é a argila. O calcário extraído é então transportado até a instalação de britagem, onde é reduzido a dimensões adequadas

ao processamento industrial. Esse processo permite eliminar grande parte das impurezas presentes no calcário. A argila, por ser mole, não passa pela britagem.

Em seguida, calcário e argila são estocados separadamente. Na baía de cada material, um equipamento é encarregado de misturar as cargas, a fim de proporcionar uma pré-homogeneização. Então, o composto de calcário (90%) e argila (10%) é dosado para ser triturado no moinho de cru. Antes de ir ao forno, a mistura passa no moinho para que possa ficar com a finura desejada e também pelos silos de homogeneização. Ao sair do forno, a mistura é resfriada e então se completa a chamada clínquerização. Juntamente com o clínquer, adições de gesso, escórias de alto forno, pozonala e o próprio calcário compõem os vários tipos de Cimento Portland. É na moagem final que o clínquer, adicionado ao gesso ou outras adições, resulta no cimento tal como conhecemos (ABCP, 2009).

2.2.3 Composição Química

O cimento Portland é constituído por certo número de compostos aos quais ao reagirem com a água, dão início ao processo de endurecimento. Usualmente quatro compostos são considerados principais na constituição desse aglomerante, cujas composições em óxidos e abreviações estão listadas na Tabela 1 (VIEIRA, 2005).

Tabela 1 - Principais compostos do cimento Portland

Nome do Composto	Composição em Óxido	Abreviações
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato Tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: VIEIRA (2005)

Para que o cimento Portland apresente comportamento aglomerante e endureça, é necessário que ocorra a hidratação do cimento, que nada mais é do que a reação dos seus compostos com a água. De modo geral, a hidratação do Cimento Portland pode ser entendida como a transformação das fases anidras dos componentes do cimento em novas fases hidratadas e estáveis sob condições ambientes. Assim, ao se adicionar água ao Cimento Portland tem-se quase que imediatamente o início de uma série de reações de dissolução e formação de novas fases, as quais são responsáveis após algum tempo pelo endurecimento do produto (PINHEIRO, 2008; ZAMPIERI 1993).

“Cada composto de cimento reage com a água, liberando calor e formando cristais correspondentes a cada uma das três fases sólidas principais geralmente presentes na pasta endurecida, além dos grãos de clínquer não hidratados” (VIEIRA, 2005, p.24). Sendo essas três fases: os silicatos de cálcio hidratados, abreviados na química do cimento por C-S-H, os cristais de hidróxido de cálcio, abreviados por CH e sulfoaluminatos de cálcio.

Segundo Metha e Monteiro (2008), os C-S-H representam entre 50% e 60% do volume total de sólidos em uma pasta de Cimento Portland completamente hidratado. É ainda responsável pela alta resistência mecânica à compressão adquirida após o endurecimento da mesma.

Já os cristais de hidróxido de cálcio (CH) presentes na pasta de cimento, constituem cerca de 20% a 25% do volume de sólidos total, e estes, diferentemente do C-S-H, não contribuem de forma expressiva para a resistência mecânica da pasta endurecida. Se presentes de forma considerável na pasta, esses cristais podem até trazer efeitos danosos sobre a resistência mecânica e química a soluções ácidas, isso se deve ao fato de o Ca(OH)_2 presente nessa fase ser dissolvido pela água e arrastado através dos poros, o que aumenta a porosidade da pasta endurecida e com ela a sua permeabilidade (METHA & MONTEIRO, 2008; PINHEIRO, 2008).

Os sulfoaluminatos de cálcio, segundo Metha e Monteiro (2008), correspondem a cerca de 15% a 20% do volume da pasta de cimento endurecida, sendo a fase de menor destaque para o desenvolvimento das propriedades da pasta.

O CH é, pois, o ponto fraco da estrutura da pasta de cimento, visto que, sendo o mesmo um produto solúvel, pode ser lixiviado, deixando a estrutura porosa e resultando não apenas na diminuição da resistência, mas também no aumento de sua permeabilidade, com consequências negativas para a durabilidade da mesma (VIEIRA, 2005 p.25).

2.3 O USO DA POZOLANA NO CIMENTO PORTLAND

A substituição parcial do Cimento Portland por materiais pozolânicos pode trazer consigo uma série de benefícios, tanto de cunho econômico, ambiental, por aproveitar resíduos e diminuir a extração de matéria prima, e ainda melhora algumas propriedades da pasta de cimento. Portanto, segundo a NBR 5732 (ABNT, 1991), durante a moagem do clínquer, é permitido adicionar, nos teores indicados pela norma, materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos.

Para o cimento Portland comum, o teor de material pozolânico juntamente com outros materiais como escórias de alto forno e materiais carbonáticos, está na ordem de 1 a 5%. Para o Cimento Portland composto com pozolanas CPII-Z, as proporções da mesma são um pouco maiores, de 6 a 14%. Já o Cimento Portland de alto forno CPIII e o cimento pozolânico CPIV as adições de pozolana são na ordem de 15 a 50% em massa (ABCP, 2009).

A adição de pozolanas ao cimento Portland se torna viável, já que a principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio (CH) presente no cimento, não apenas consumindo-o ao invés de produzi-lo, mas também formando compostos estáveis de poder aglomerante, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Assim, o hidróxido de cálcio (CH) liberado durante a hidratação do cimento reage com a pozolana, utilizada como substituição parcial do cimento, resultando em uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, o qual é o maior responsável pela resistência das pastas de cimento. Esta capacidade é característica das pozolanas e é chamada efeito pozolânico (OLIVEIRA & BARBOSA, 2006; TIBONI, 2007; VIEIRA, 2005). A essa reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio presente no cimento Portland hidratado, dá-se o nome de reação pozolânica.

Segundo Vieira (2005), durante a reação pozolânica, parte da pozolana inserida não reage com os compostos formados pela hidratação do cimento, essa

quantidade excedente pode ser chamada de pozolana residual, a qual juntamente a outros compostos formados durante a reação pozolânica atua apenas como efeito *filler* na pasta de cimento, ou seja, apenas reduzem a porosidade da estrutura resultante.

Segundo Metha & Monteiro (2008), com respeito às interações físicas da pozolana na pasta de cimento resultantes da reação entre suas partículas e o hidróxido de cálcio (reação pozolânica) dois efeitos podem ser considerados: o refinamento do tamanho dos poros e o refinamento do tamanho do grão. O primeiro se refere à formação de produtos de hidratação secundários (principalmente silicatos de cálcio hidratados) ao redor das partículas de pozolana, que tende a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso e, conseqüentemente, de baixa densidade. Do mesmo modo, no processo referido como refinamento do tamanho do grão, a nucleação do CH ao redor das partículas finas e bem distribuídas da pozolana, tem o efeito de substituir os cristais grandes e orientados desta fase por numerosos cristais pequenos e menos orientados, além de produtos de reação pouco cristalinos. Ambos os processos contribuem para o aumento de resistência da pasta de cimento.

A aptidão dos materiais pozolânicos de reagirem com a cal, formando compostos de propriedades aglomerantes, reside no fato de o silício e o alumínio presentes na sua composição se encontrarem em estruturas amorfas ou desordenadas atômicamente. A princípio, quanto maiores forem o desarranjo estrutural do material e a sua instabilidade em meio básico, mais intensamente se manifestará a reação pozolânica (FARIAS FILHO et al., 2000).

Outro aspecto a ser considerado com relação à reação pozolânica é a forma mais lenta com que a mesma ocorre quando comparada ao cimento, resultando em uma taxa de liberação de calor e desenvolvimento de resistência conseqüentemente lentas (METHA & MONTEIRO, 2008). Segundo Farias Filho et al. (2000), a cinética desta reação dependerá, além das características mineralógicas da pozolana, de sua finura e da temperatura e concentração dos reagentes.

De tal forma, a adição de pozolanas ao cimento Portland, mostra-se uma solução para os malefícios trazidos pelo excesso de hidróxido de cálcio (CH) na pasta de cimento, como o aumento da porosidade e da permeabilidade da pasta endurecida.

2.4 CERÂMICA VERMELHA

2.4.1 Definição

Define-se como cerâmica a pedra artificial obtida a partir da moldagem, secagem e cozedura de argila. Em alguns casos, uma dessas etapas pode ser desconsiderada, porém, vale lembrar que sempre a matéria prima será a argila, às vezes, juntamente a outras misturas (BAUER, 2008).

Podemos definir como sendo argila um material terroso natural que quando misturado à água apresenta alta plasticidade. A argila é formada por partículas cristalinas extremamente pequenas com diâmetros inferiores a 0,005 mm, que são formadas por um número limitado de substâncias, as quais são chamadas de argilo-minerais, das quais podem-se destacar os silicatos hidratados de alumínio, ferro magnésio e comumente com alguma porcentagem de alcalinos terrosos. Além desses materiais básicos, comumente constituem também a argila, sílica, alumina, mica, ferro, cálcio magnésio, matéria orgânica, entre outros (BAUER, 2008).

Compreendem-se como cerâmica vermelha, os materiais cerâmicos de coloração avermelhada. Maior parte desses materiais está empregada na construção civil, tais como tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas, e ainda em menores quantidades, utensílios de uso doméstico e decorativos (SILVA, 2009).

2.4.2 Processo Produtivo

A produção da cerâmica vermelha se dá da seguinte maneira:

- Extração da argila: A extração de argila é realizada a partir da utilização de máquinas pesadas, como retroescavadeiras, tratores, entre outras, que estando nas jazidas, realizam o processo de escavação para a retirada desse material que posteriormente é transportado através de caminhões. Além das questões relacionadas ao maquinário, deve-se levar em consideração a escolha correta da jazida, pois é essencial que esta esteja bem localizada, tenha quantidades

expressivas de material para que se torne compensativa a exploração e ainda a qualidade do material existente na mesma (SILVA, 2013).

- Recebimento da argila: Segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Vermelha de Minas Gerais, elaborado pela Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG) (2013), neste processo deve-se coletar parte da argila como amostra para ensaio de resíduos, sendo recomendado que sejam retiradas amostra na primeira e última carga para que se verifique se houve alguma alteração na qualidade do material no decorrer da extração. Tal análise é realizada nesse momento para evitar que posteriormente, após a secagem as peças já prontas venham a apresentar má qualidade.
- Preparação da matéria prima: Nessa etapa, inicialmente se realiza o apodrecimento da argila, onde este material é deixado em repouso por certo período de tempo a fim de se fermentar e decompor a matéria orgânica presente na argila, causando assim um aumento da plasticidade devido à dimensão coloidal das partículas. Em seguida, se realiza a maceração, também com o intuito de diminuir o tamanho das partículas. Posteriormente, tem-se a correção, que serve para dar à argila a constituição que se deseja. E por fim, realiza-se o amassamento, que é um procedimento prévio à moldagem (BAUER, 2008).
- Moldagem: Este processo irá especificar qual tipo de peça será construída, telhas tijolos, blocos cerâmicos, etc (SILVA, 2013).
- Secagem: É realizada para que a umidade da peça moldada seja eliminada de forma lenta e controlada evitando a rápida retração da peça cerâmica e conseqüentemente a formação de fissuras e o descarte da peça. Quanto a esse processo pode-se citar a secagem natural e artificial onde a primeira é realizada naturalmente ao sol ou em galpões enquanto que a secagem artificial necessita na utilização de estufas (BAUER, 2008; SILVA, 2013).
- Queima: Nessa operação as peças adquirem suas propriedades finais. Esse tratamento térmico é responsável por uma série de transformações físico-químicas das peças como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases

cristalinas e a formação de fase vítrea. Os produtos são submetidos a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800° C a 1.000° C (FIEMG, 2013).

- Expedição: corresponde a etapa final do processo de produção dos produtos cerâmicos onde é realizada a inspeção dos produtos, o armazenamento e a entrega ao cliente (SILVA, 2013).

2.4.3 Geração e descarte de resíduos cerâmicos

A indústria cerâmica, assim como todo e qualquer seguimento industrial gera resíduos em seu processo produtivo. Diferentemente de outras, a indústria cerâmica trabalha basicamente com matérias primas naturais, como os argilo-minerais que após os processos necessários se transformam em materiais cerâmicos tais como os conhecemos, telhas, tijolos, blocos cerâmicos, revestimento, entre outros. Porém, durante o processo produtivo, ocorrem as perdas, devido quebras ou má formação da peça. Como a demanda por esses produtos é bastante ampla e também as exigências técnicas dos produtos são bastante rigorosas, essa quantidade residual se torna bastante expressiva. A vantagem presente nessa indústria é que a maior parte de seus resíduos são sólidos, possibilitando o manuseio e transporte (MODESTO, et al., 2003).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) (2009), as perdas são ocasionadas principalmente durante duas etapas da produção: entre o caixão alimentador e a maromba, ou seja, antes do processo de queima, porém, nessa etapa o material argiloso caído das correias volta ao processo produtivo. Após a queima, as perdas são efetivas e contabilizadas como geração de resíduo. Nesta fase as perdas ocorrem principalmente por quebra durante o descarregamento dos fornos, transporte por caminhões e também devido à queima excessiva. As perdas após a queima podem variar de 5% a 20% dependendo da tecnologia empregada na produção.

2.4.4 Impactos ambientais causados pela indústria cerâmica

Além da geração de resíduos sólidos, outras formas de impactos ambientais podem ser destacadas nessa indústria, como durante o processo de extração da argila, consumo de energia e água e emissão de poluentes atmosféricos e gases do efeito estufa. Apesar de não serem prejudiciais ao solo nem à saúde humana, os resíduos cerâmicos geram impactos devido às grandes quantidades acumuladas na natureza, as quais não possuem um destino adequado. Os impactos ambientais podem acontecer da seguinte forma no decorrer das etapas da produção:

- Durante a extração da argila, destaca-se a poluição do ar devido à emissão de material particulado fino (poeira) proveniente das vias de acesso; assoreamento dos cursos d'água; emissão de ruídos provenientes das dragas, caminhões e maquinários; impacto visual devido às alterações na topografia do terreno e a supressão da cobertura vegetal (FIEMG, 2013).
- “O segmento de cerâmica vermelha utiliza como combustível, principalmente, a lenha e resíduos de madeira. As principais emissões do processo de queima referem-se aos efluentes gasosos (CO₂, H₂O) e aos particulados (fuligem/cinzas)” (MME, 2009, p.3).
- “No tocante à utilização de água, o consumo se dá no início do processo cerâmico para dar plasticidade às argilas e possibilitar a extrusão e moldagem das peças. No geral, estima-se uma média de cerca de 15% de adição de água no processo” (MME, 2009, p.3).

A preocupação ambiental permeia hoje a função de todos os executivos e gestores da indústria cerâmica, principalmente aqueles que lideram empresas que são grandes utilizadoras de recursos ambientais e postulantes ao fortalecimento da imagem de suas respectivas empresas, perante seus clientes e toda sociedade. Estas empresas preocupam-se para que suas ações reflitam sua preocupação para com o desenvolvimento autossustentável. Isto implica dizer que este desenvolvimento empreendido e proposto para satisfazer as necessidades presentes da sociedade, não deve comprometer a capacidade das futuras gerações de também poder satisfazer suas necessidades com qualidade de vida (MODESTO, et al., 2003, p. 15).

Diante dos impactos ambientais causados pela indústria cerâmica, e do alto potencial de reaproveitamento de seus resíduos sólidos, fica evidente a necessidade de desenvolvimento de materiais que possam levar em sua constituição parte desse resíduo, assim agregando-o valor, reduzindo os impactos gerados pelo acúmulo do mesmo além de proporcionar melhorias às propriedades do material criado.

3. METODOLOGIA DA PESQUISA

A pesquisa foi conduzida na Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Campus Caraúbas e em demais campus e outras instituições. O trabalho se compõe de pesquisa bibliográfica e também dos resultados obtidos a partir de ensaios experimentais.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Cimento

O cimento utilizado para a confecção das argamassas foi o CII-Z-32, da marca Apodi, disponível no comércio local. A escolha do cimento consiste no fato do mesmo ser o cimento disponível no Laboratório de Construção Civil do Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN - Mossoró.

A descrição da composição química e física deste cimento encontra-se disposta nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, conforme dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 2 - Composição Química do Cimento CII-Z-32

Componentes	%
SiO ₂	21,89
Fe ₂ O ₃	3,05
Al ₂ O ₃	6,21
CaO	54,27
MgO	5,14
SO ₃	2,78
CO ₂	5
CaO livre	0,68
Resíduo Insolúvel (RI)	9,78
Perda ao Fogo	4,98

Fonte: Companhia Industrial de Cimento APODI

Tabela 3 - Caracterização Física do Cimento CP II-Z-32

Área Específica	4435 cm ² /g
Massa Específica	2,98 g/cm ³
Finura – Resíduo na Peneira 0,075 mm	1,50 %
Finura – Resíduo na Peneira 0,044 mm	8,40 %
Início de Pega	1,47 h:min
Fim de Pega	2,57 h:min
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente	0,00 mm

Fonte: Companhia Industrial de Cimento APODI

3.1.2 Agregado Miúdo

O agregado miúdo, ou seja, o material arenoso passante na peneira 4,8 mm, utilizado para a confecção das argamassas foi areia normal, conforme a NBR 7214 (ABNT 1982), disponível no Laboratório de Construção Civil do IFRN - Mossoró.

3.1.3 Água

A água empregada na preparação das argamassas foi oriunda do próprio sistema de abastecimento do IFRN - Mossoró.

3.1.4 Resíduo de Cerâmica Vermelha

O material utilizado como amostra de resíduo cerâmico foi proveniente da Cerâmica T. Melo, localizada na cidade de Apodi – RN. A amostra era composta de fragmentos de tijolos furados com dimensões variadas, como está ilustrado na Figura 4.

Figura 4: *Resíduo de Cerâmica Vermelha*



Fonte: A autora

Para que o resíduo cerâmico pudesse ser utilizado como material pozolânico, este passou por processo de beneficiamento, constituído de moagem e peneiramento conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2 deste trabalho respectivamente, para que se obtivesse a finura desejada à realização dos ensaios.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Moagem do Resíduo Cerâmico

O resíduo de cerâmica vermelha foi submetido a processo de moagem no aparelho para ensaio de abrasão de Los Angeles da marca solotest, disponibilizado pelo Laboratório de Mecânica dos Solos da UFERSA Campus Mossoró.

Foram colocados no aparelho inicialmente 5 kg de resíduo juntamente às 12 esferas de aço que acompanham o aparelho, obtendo uma prévia desfragmentação do resíduo por meio de três séries de 250 rotações cada. Posteriormente se repetiu o processo para mais 5 kg de resíduo cerâmico.

As Figuras 5 e 6 mostram respectivamente, o aparelho utilizado para a moagem e o material obtido após a moagem.

Figura 5: *Aparelho de Ensaio de Abrasão de Los Angeles*



Fonte: A autora

Figura 6: *Resíduo Cerâmico após moagem*



Fonte: A autora

3.2.2 Peneiramento do Resíduo Cerâmico

Como apenas a moagem no aparelho de Los Angeles não foi suficiente para deixar a amostra com a finura desejada, optou-se pelo seu peneiramento, objetivando o uso do material passante na peneira da ABNT nº 200, ou seja, com abertura de 0,075 mm. O procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção da UFERSA Campus Mossoró.

3.2.3 Caracterização da Amostra de Resíduo Cerâmico

Para que se pudesse caracterizar a dada amostra, a mesma foi submetida a ensaios que possibilitaram sua análise física e química, com o intuito de obter dados relevantes à pesquisa. Dados estes como: massa específica real, área específica, umidade e composição química.

3.2.3.1 Caracterização Física

A caracterização física do material se deu a partir do Ensaio de Massa Específica Real pelo método do Frasco Volumétrico de Le Chatelier, regido pela NBR 6474 (ABNT 2000), e também a partir do Ensaio de Área Específica pelo método de Blaine, NBR NM 76 (ABNT 1998). Ambos os ensaios realizados no Laboratório de Construção Civil do IFRN - Mossoró.

- Massa Específica Real – Método do Frasco Volumétrico de Le Chatelier

Inicialmente, os Frascos Volumétricos foram calibrados para que se pudesse verificar a precisão desse equipamento quanto ao volume indicado, tendo em vista que a massa específica da água é igual a 1 g/cm^3 , colocando-se uma massa conhecida de água dentro do frasco, esse deveria indicar um volume igual ao valor em massa.

Assim, feita a calibração, o frasco foi preenchido com o líquido indicado pela NBR 6474 (ABNT 2000), nesse caso, a água, já que esta não reage quimicamente com a argila. A água preencheu o frasco até um dado volume compreendido entre 0 e 1 cm^3 adotando-se esse volume como sendo V_1 como determina a NBR 6474 (ABNT 2000) e então tomando-se uma massa conhecida da amostra em sua umidade natural, esta foi adicionada aos poucos ao frasco de modo que causasse um deslocamento de volume entre as marcas 18 e 24 cm^3 . Em seguida o frasco foi tampado e agitado de modo a provocar a retirada das bolhas de ar do líquido e registrou-se o volume final V_2 . Figura 7 mostra a realização do ensaio.

Figura 7: Ensaio de Massa Específica Real



Fonte: A autora

A massa específica do material foi obtida através da média de duas determinações que não diferiram entre si em mais de 0,01 g/cm³. O cálculo da massa específica é dado pela Equação (1).

$$\rho = M/V \quad (1)$$

Onde:

ρ = massa específica da amostra;

M = massa da amostra ensaiada em gramas;

V = é o volume deslocado pela massa do material ensaiado ($V_2 - V_1$), em centímetros cúbicos.

- Área Específica – Método do Permeâmetro de Blaine

Neste método a área específica ou finura do material é determinada observando-se o tempo necessário para que uma determinada quantidade de ar flua através de uma camada de material compactada, de dimensões e porosidade especificadas. Assim, a área específica do material é proporcional a t, onde t é o tempo para em que o ar consiga atravessar a camada compactada de material.

O resíduo cerâmico utilizado foi especificado com porosidade $\epsilon = 0,5$, como sugere a NBR NM76 (ABNT 1998). Para que se obtenha uma amostra com essa porosidade é necessário pesar-se uma massa m_1 , sendo expressa pela Equação (2).

$$m_1 = 0,5 \rho V \quad (2)$$

Onde:

ρ é a massa específica do material, em gramas por centímetro cúbico.

V é o volume da camada compactada, em centímetros cúbicos.

Obtendo-se assim a massa de resíduo cerâmico necessária, esta foi colocada na célula que posteriormente foi colocada no manômetro, de acordo com as especificações da norma. O manômetro foi então tampado e por meio de aspiração elevou-se o líquido manométrico até a marca mais alta do manômetro, fechando-se o registro e observando-se por alguns segundos se o líquido manométrico não descia, pois tal fato indicaria problemas de vazamento no aparelho. Em seguida retirou-se o tampão e com o auxílio de um cronômetro se registrou o tempo t necessário para que o líquido flua entre duas determinadas marcações.

A verificação foi feita duas vezes para a primeira camada e outras duas vezes para uma segunda camada, obtendo-se então, quatro tempos distintos. As figuras 8 e 9 mostram o manômetro e a célula de permeabilidade, respectivamente.

Figura 9: Manômetro em U



Fonte: A autora

Figura 8: Célula de Permeabilidade



Fonte: A autora

A área específica do material foi determinada para os quatro tempos a partir da Equação (3).

$$S = K \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \sqrt{t}}{\rho(1 - \varepsilon) \sqrt{0,1n}} \quad (3)$$

Onde:

t é o tempo do ensaio, em segundos;

ρ é a massa específica do material de ensaio, em gramas por centímetro cúbico;

ε é a porosidade da camada no ensaio;

η é a viscosidade do ar na temperatura do ensaio,

K é a constante do aparelho.

- Umidade

A umidade da amostra de RC foi obtida através da pesagem da amostra em sua umidade natural e posteriormente à secagem em estufa por 24 horas. A umidade em porcentagem é dada pela Equação (4).

$$U = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

U é a umidade da amostra (%);

Mu é a massa úmida da amostra (g);

Ms é a massa seca da amostra (g).

3.2.3.2 Caracterização Química

A análise química do resíduo cerâmico foi realizada no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte – UERN. A técnica utilizada para a obtenção dos óxidos presentes na amostra foi a de espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), realizada a partir de um instrumento do tipo EDX – 7000. A técnica baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X pelo material provoca a ionização interna dos átomos, gerando uma

radiação característica conhecida como fluorescência capaz de identificar os óxidos presentes da amostra.

3.2.4 Ensaio de Índice de Atividade Pozolânica com Cimento

O ensaio de Índice de Atividade Pozolânica com Cimento foi realizado de acordo com a NBR 5752 (ABNT 2014). O ensaio se deu no Laboratório de Construção Civil do IFRN – Mossoró.

3.2.4.1 Preparação das Argamassas

Foram preparadas duas argamassas com dosagens diferentes:

- a) Argamassa A contendo cimento CP II-Z-32, areia normal e água;
- b) Argamassa B contendo 25% em massa de material pozolânico em substituição à igual porcentagem de cimento CP II-Z-32, areia normal e água.

Os corpos de prova de referência foram elaborados com argamassa composta de uma parte de cimento, três de areia normalizada, em massa, e com fator água/cimento fixado em 0,48. Enquanto que os com adição pozolânica tiveram 25% do cimento substituído pelo resíduo de cerâmica vermelha moído. A quantidade em massa utilizada para a moldagem de seis corpos de prova da argamassa de referência (A) e seis corpos de prova com adição (B) está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos de prova cilíndricos de (50 x 100) mm

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-Z-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872 ± 0,2	1872 ± 0,2
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2

Fonte: NBR 5752 (ABNT, 2014).

A mistura dos materiais foi realizada a partir de um misturador mecânico da marca Pavitest com capacidade de 5L (Figura 10) como especifica a NBR 7215 (ABNT 1996). Obtendo-se a mistura homogênea mostrada na Figura 11.

Figura 10: Misturador Mecânico para Argamassa



Fonte: A autora

Figura 11: Argamassa de Referência



Fonte: A autora

3.2.4.2 Determinação do Índice de Consistência Normal

O ensaio foi realizado de acordo com o anexo B da NBR 7215 (ABNT 1996). As argamassas foram confeccionadas com o traço especificado em 3.2.4.1 e em seguida, o molde tronco-cônico centralizado na mesa de consistência, foi preenchido com três camadas aproximadamente iguais de argamassa, efetuando-se 15, 10 e 5 golpes homogeneamente distribuídos com o soquete normal, respectivamente na primeira, segunda e terceira camada. Terminado o enchimento, o molde foi removido, e em seguida moveu-se a manivela do aparelho fazendo com que a mesa caísse 30 vezes em aproximadamente 30 s, o que provocou o abatimento do tronco de cone da argamassa. A medida da consistência é dada pelo espalhamento, ou seja, o diâmetro medido após o abatimento do tronco-cônico. A medida é feita com o auxílio de um paquímetro e expressa em milímetros. A figura 12 mostra a mesa de consistência juntamente ao corpo de prova tronco-cônico. A determinação da consistência das argamassas se faz necessária para que se verifique a necessidade ou não do incremento de plastificantes à argamassa contendo a adição pozolância.

Figura 12: Ensaio de Índice de Consistência Normal



Fonte: A autora

3.2.4.3 Moldagem dos Corpos de Prova

A moldagem dos corpos de prova foi feita de acordo com a NBR 7215 (ABNT 1996) em moldes de dimensões 5 x 10 cm (diâmetro x altura), imediatamente após a confecção das argamassas. As argamassas foram dispostas no molde em quatro camadas aproximadamente iguais recebendo cada uma 30 golpes uniformes homogeneamente distribuídos com o soquete normal. A Figura 13 mostra a moldagem dos corpos de prova de argamassa.

Figura 13: Moldagem dos corpos de prova



Fonte: A autora

3.2.4.4 Cura

Os corpos de prova foram submetidos a um período de cura inicial ao ar de 24 horas, sendo posteriormente retirados dos moldes e submersos em água saturada de cal para cura úmida até a data de ruptura. A Figura 14 mostra a cura úmida dos corpos de prova.

Figura 14: Cura dos Corpos de Prova



Fonte: A autora

3.2.4.5 Resistência à Compressão Simples

O ensaio de Resistência à Compressão Simples dos corpos de prova moldados com a argamassa de referência e com a argamassa contendo adição pozolânica foi realizado conforme a NBR 7215 (ABNT 1996). Em um equipamento do modelo Emic SSH300. A Figura 15 mostra o equipamento utilizado.

Figura 15: Prensa para ensaio de
RCS



Fonte: A autora

O Índice de Atividade Pozolânica (IAP), é dado pela equação 5.

$$i = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

i é o Índice de Atividade Pozolânica (%);

f_{cB} é a resistência média dos corpos de prova moldados com cimento e adição pozolânica (MPa);

f_{cA} é a resistência média dos corpos de prova moldados apenas com cimento (MPa).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os ensaios realizados através dos métodos citados na metodologia, os resultados obtidos foram os seguintes:

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE RESÍDUO CERÂMICO

4.1.1 Caracterização Física

- Massa Específica Real – Método do Frasco Volumétrico de Le Chatelier

A Tabela 5 expressa o valor de massa específica real obtido para o resíduo cerâmico moído por meio da média de duas determinações.

Tabela 5 - Massa Específica Real

Análise 1	Análise 2
Volume Inicial (cm ³): 0,565	Volume Inicial (cm ³): 0,32
Volume Final (cm ³): 22	Volume Final (cm ³): 21,8
Massa (g): 53,8	Massa (g): 53,8
ΔV (m ³): 21,435	ΔV (m ³): 21,48
ρ_1 (g/cm ³): 2,509	ρ_2 (g/cm ³): 2,504
Média (g/cm³): 2,5065	

Fonte: A autora

Observa-se a partir dos dados expostos na Tabela 5 que a massa específica do resíduo cerâmico moído é inferior à do Cimento Portland, que é da ordem de 3,00 a 3,15 g/cm³.

- Área Específica – Método do Permeâmetro de Blaine

- Determinação da Constante do Aparelho (K)

O cimento utilizado como amostra de referência para a determinação da constante d aparelho foi o CP IV – 32 da marca Nassau, o qual possui área

específica igual a 3410 cm²/g. A Tabela 6 expressa os valores da constante d aparelho para quatro determinações.

Tabela 6 - Constante do Aparelho

Altura	Diametro	Volume	M. Esp. (g/cm ³)	Massa Utilizada
1,46	1,26	1,820	3,02	2,75
Porosidade			0,5	Finura (cm ² /g) 3410
Det.	Tempo	Temperatura	Viscosidade do ar	K
1.1	105,71	23	1,8E-05	1,918303
1.2	106,76	23	1,8E-05	1,908847
2.1	110,89	23	1,8E-05	1,872963
2.2	112,46	23	1,8E-05	1,859843

Fonte: A autora

Obtendo-se uma média das quatro determinações tem-se: K = 1,89

- Determinação da Área Específica

A partir da equação (3), puderam-se calcular os valores de área específica expressos na Tabela 7.

Tabela 7 - Área Específica

Altura	Diametro	Volume	M. Esp. (g/cm ³)	Massa Utilizada
1,46	1,26	1,820	2,506	2,28
K	1,89	Porosidade	0,5	Superfcie Esp. 2073
Det.	Tempo	Temperatura	Viscosidade do ar	S cm ² /g
1.1	28,29	23,5	1,8E-05	2093
1.2	27,91	23,5	1,8E-05	2079
2.1	27,67	23,5	1,8E-05	2070
2.2	27,21	23,5	1,8E-05	2053

Fonte: A autora

Realizando-se uma média para as quatro determinações, obtém-se uma área específica, ou finura, igual a 2073 cm²/g, valor inferior à área específica do Cimento Portland, material ao qual será utilizado como substituinte.

- Umidade

A Tabela 8 mostra o resultado obtido para a umidade do resíduo cerâmico.

Tabela 8 – Umidade da Amostra de RC

Cápsula	Tara (g)	Pu (g)	Ps (g)	Umidade
C1	6,81	20,51	20,13	2,85
C2	7,76	19,07	18,77	2,72
Média				2,78

Fonte: A autora

Segundo a NBR 12653 (ABNT 1992), a umidade é um dos requisitos que devem ser levados em consideração para que um material possa ser utilizado como material pozolânico em misturas com Cimento Portland. Tal norma define um valor máximo de 3% de umidade. Como pode se observar na Tabela 8, o resíduo cerâmico em análise atende às exigências dessa norma quanto à umidade.

4.1.2 Caracterização Química

A Tabela 9 expressa as porcentagens dos componentes químicos presentes na amostra de RC.

Tabela 9 – Caracterização Química do RC

Componentes	%
Si	52,486
Al	26,120
Fe	10,933
K	4,937

Ca	3,515
Ti	1,137
S	0,496
Mn	0,146
V	0,057
Sr	0,044
Zr	0,036
Cu	0,024
Cr	0,022
Zn	0,022
Y	0,010
Rb	0,008
Ga	0,006
Nb	0,003

Fonte: A autora

Analisando os dados obtidos na Tabela 8, pode-se observar que a composição química do Resíduo Cerâmico indica que o mesmo atende às exigências da NBR 12653 (ABNT 1992) para que este possa ser utilizado como material pozolânico em misturas com Cimento Portland, pois a soma dos compostos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ é igual a 89,54%, valor superior ao mínimo estabelecido por essa norma, de 70%.

A amostra de Resíduo Cerâmico pode então ser classificada como sílico-aluminosa, devido à sua composição, já que estes dois compostos são os de maior destaque na mistura. A coloração avermelhada deve-se ao teor de óxido de ferro presente no resíduo, que neste caso é igual a 10,93%.

Observando-se o teor de sílica (SiO_2) presente na amostra, nota-se que este é bastante elevado, o que é benéfico para esse tipo de materiais, pois a sílica presente nesse material ao reagir com os demais compostos, produz os silicatos

hidratados, que conferem resistência mecânica à pasta endurecida (AMORIM, et al., 2000).

4.2 ENSAIOS DE ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO

4.2.1 Índice de Consistência

A Tabela 10, expressa os valores de consistência obtidos para a argamassa de referência A (argamassa contendo apenas cimento) e para a argamassa B (argamassa contendo adição pozolânica). Como especifica o anexo B da NBR 7215 (ABNT, 1996) foram obtidos três diâmetros para o espalhamento de cada argamassa e efetuou-se uma média desses valores.

Tabela 10 – Consistência das Argamassas

	Argamassa A	Argamassa B
D1 (mm)	144	149
D2 (mm)	143	148,5
D3 (mm)	145	150
Média (mm)	144	149,16

Fonte: A autora

O índice de consistência da argamassa corresponde à média das três medidas de diâmetro, expressa em milímetros e arredondada ao número inteiro mais próximo. Portanto, para a argamassa A, tem-se um Índice de Consistência de 144 mm, enquanto que para a argamassa B, o Índice de Consistência é igual a 149 mm. Não foi necessário o uso do superplastificante, já que seu uso é dispensável sempre que o índice de consistência da argamassa B for igual (± 10 mm) ou maior que o da argamassa A.

Como se pode observar, o espalhamento de ambas as argamassas foi pequeno, tendo em vista que o diâmetro inicial do molde tronco-cônico é de 125 mm.

4.2.2 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento

A Tabela 11, expressa os valores dos ensaios de Resistência à Compressão Simples, obtidos para três corpos de prova de referência (argamassa contendo

apenas cimento) e três corpos de prova moldados com adição pozolânica (argamassa com cimento e RC moído), aos sete dias de cura. Sendo a argamassa A, a argamassa de referência e a argamassa B, a com adição.

Tabela 11 – Resistência à Compressão Simples dos corpos de prova

RCS (MPa)		
Argamassa A	CP 1	17,36
	CP 2	21,55
	CP 3	21,65
Argamassa B	CP 4	11,48
	CP 5	15,32
	CP 6	15,68

Fonte: A autora

A resistência à compressão simples para cada argamassa é obtido através da média das resistências de três corpos de prova. Assim analisando-se os dados da Tabela 11, tem-se para a argamassa A uma resistência de 20,18 MPa aos sete dias de cura e para a argamassa B, uma resistência de 14,16 MPa também aos sete dias de cura.

Com estes valores, pode-se calcular o Índice de Atividade Pozolânica para os 7 dias de cura iniciais, através da Equação (5). Obtendo-se um IAP igual a 70,16 %. Valor inferior ao mínimo exigido pela NBR 12653 (ABNT 1992). No entanto, tal norma fixa o valor mínimo de IAP para os 28 dias de cura. Portanto, à idade de 7 dias, as reações pozolânicas ainda não se deram por completas, o que pode caracterizar o baixo Índice de Atividade Pozolânica.

Analisando-se os valores de resistência à compressão simples dos corpos de prova com e sem adição, nota-se uma queda da resistência para aqueles contendo o resíduo cerâmico. No entanto, outros benefícios além da resistência à compressão simples devem ser levados em conta, como a diminuição da porosidade e consequentemente da permeabilidade das estruturas contendo a adição. Segundo Metha e Monteiro (2008) dois efeitos podem ser constatados quanto à reação pozolânica. O primeiro refere-se ao refinamento do tamanho dos poros, onde a

formação dos silicatos de cálcio hidratados e de outros materiais secundários ao redor das partículas de pozolana tende a preencher os vazios da estrutura com um material microporoso. Do mesmo modo, o segundo efeito referido como refinamento do tamanho do grão, a nucleação do CH ao redor das partículas finas e bem distribuídas da pozolana, tem o efeito de substituir os cristais grandes e orientados desta fase por numerosos cristais pequenos e menos orientados, além de produtos de reação pouco cristalinos, contribuindo assim para a impermeabilização da estrutura.

Outro aspecto que deve ser considerado na análise do Índice de Atividade pozolânica é o tempo de cura a qual os corpos de prova foram submetidos. Segundo Vieira (2005) pode-se observar um aumento de IAP em idades mais avançadas, onde um dos motivos pode estar relacionado às reações mais retardadas oriundas da hidratação da belita (C_2S), potencializando assim ainda mais o efeito positivo da substituição parcial do cimento pelo resíduo cerâmico moído. Tal afirmação indica, portanto, a manifestação lenta do potencial pozolânico do resíduo cerâmico. Assim, a idade de cura de apenas sete dias pode ter sido insuficiente para que todas as reações necessárias ao desenvolvimento da resistência da pasta endurecida ocorressem.

Outro ponto que deve ser observado na análise do IAP é a finura do material pozolânico utilizado. Estudos realizados por Vieira (2005) apontam um aumento não linear do IAP em função do aumento da finura do material. A Tabela 12 expressa os valores obtidos por Vieira (2005).

Tabela 12 – IAP com cimento do RC e sua variação com a finura

Finura Blaine (cm^2/g)	IAP (%)
3427	60,5
3601	62,5
4267	63,3
4997	69,0
6039	81,4
6593	77,3
7273	75,6
7944	84,7

8209	79,7
------	------

Fonte: VIEIRA (2005). Elaboração: A autora

Pode-se observar com os dados da Tabela 12 que os melhores desempenhos se deram com finuras de 6039 cm²/g e 7.900 cm²/g, enquanto que para o maior valor de finura Blaine, não se obteve o maior dos índices de atividade pozolânica. Mostrando assim que o aumento do IAP se dá com o aumento da finura, porém, não de forma linear. Esta última observação tem implicações para a determinação de uma finura ótima da pozolana, tanto em relação à sua performance como material pozolânico quanto ao fator energético do seu processo de beneficiamento. (VIEIRA 2005).

Do exposto, nota-se que uma maior finura do resíduo cerâmico em análise poderia resultar em um maior índice de atividade pozolânica. O aumento da finura, ou área específica, se dá através de um maior beneficiamento do mesmo, seja aumentando o tempo de moagem, a carga de bolas do moinho, ou ainda peneirando o resíduo em peneiras de malhas menores. Segundo Amorim, et al. (2000), o processo de desagregação empregado tem total influência sobre a finura do material, pois tal processo possibilita maiores superfícies de contato.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho tem por objetivo avaliar as propriedades pozolânicas dos resíduos de cerâmica vermelha moídos. Assim, com base nas informações obtidas nos ensaios e testes realizados e expostos na análise, pode-se aferir que os resultados encontrados seguem os seguintes preceitos:

- O resíduo cerâmico em análise atendeu aos requisitos químicos e físicos estabelecidos pela NBR 12653;
- A argamassa contendo adição pozolânica apresentou resistência à compressão simples aos sete dias inferior à apresentada pela argamassa de referência;
- O Índice de Atividade Pozolânica obtido aos 7 dias de cura foi inferior à 75%

De acordo com os resultados obtidos, aconselha-se uma pesquisa mais detalhada sobre a influência desta adição, principalmente em idades mais avançadas, onde possivelmente o desempenho das argamassas contendo a adição pozolânica seja melhorado.

Como sugestão para futuros trabalhos, recomenda-se serem realizadas novas análises, sobretudo quanto à variação da finura do resíduo cerâmico, das porcentagens de substituição e também do fator água/cimento empregado, a fim de se estabelecer às condições ideais para a utilização do resíduo cerâmico como material pozolânico em substituição parcial do Cimento Portland.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2009. **Básico sobre o cimento**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/basico/basico-sobre-cimento>> Acesso em: 20 ago. 2015.

AMORIM, L.V. et al. Reciclagem de Rejeitos de Cerâmica Vermelha e da Construção Civil para Obtenção de Aglomerantes Alternativos. ***Cerâmica Industrial***, Bodocongó, PB. s.v. s.n. s.p., jul, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: Cimento Portland Pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: Cimento Portland Comum. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais Pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6474**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000.

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

BAUER, L. A. Falcão; **Materiais de Construção**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 538 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Análise-Síntese da Transformação Mineral no País**. s.l., 2009.

FARIAS FILHO, João de; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, Pb. V.4 n.3 UFPB, p. 437-444, mar, 2000.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **CONCRETO: Microestruturas, Propriedades e Materiais**. 3. Ed. São Paulo: IBRACOM, 2008. 674 p.

MINAS GERAIS. Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG). **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Vermelha**. Belo Horizonte, 2013.

MODESTO, C. et al. Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. **Cerâmica Industrial**, Cocal do Sul, Sc. s.v. s.n. s.p., jul, 2003.

OLIVEIRA, Angelina do Nascimento. **Estudo da substituição parcial do cimento portland por resíduo de cerâmica vermelha**. 2012. 62 f.: il. Monografia (Graduação Ciência e tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mósoró, 2012.

OLIVEIRA, Marília P. de & BARBOSA, Nomando P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, DEag/UFCG, v.10, n.2, p.490–496, nov, 2006.

OLIVEIRA, Paulo Henrique Maximiano de. **Influência da adição de resíduo cerâmico nas propriedades mecânicas do concreto**. 2014. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) -Centro Universitário de Formiga–UNIFOR, Formiga, 2014.

PINHEIRO, Igor Soares. **Beneficiamento e caracterização de resíduos gerados na produção de blocos cerâmicos visando à aplicação como adição pozolânica**. 2008. 152p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais - Escola de Engenharia, Belo Horizonte, 2008.

SERGIPE. Secretaria de Estado do Desenvolvimento econômico e da Ciência e Tecnologia, núcleo estadual de arranjos produtivos locais (APL-SE).

Contextualização do Setor e Caracterização dos Arranjos Produtivos Locais de Cerâmica Vermelha Sergipana. Aracajú, 2008.

SILVA, Amanda Vieira e. **Análise do Processo Produtivo dos Tijolos Cerâmicos no Estado do Ceará – Da Extração da Matéria-Prima à Fabricação.** 2009. s.p. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SILVA, Elislayni Lopes. **Utilização de Resíduos de Cerâmica Vermelha como Substituição Pozolânica em Argamassas.** 2013. 53 f. Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2013.

TIBONI, Rafaelle. **A utilização da Cinza da Casca de Arroz de Termoelétrica como Componente do Aglomerante de Compósitos à Base de Cimento Portland.** 2007. s.p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

VELOSA, Ana Luísa Pinheiro Lomelino. **Argamassas de Cal com Pozolanas para Revestimento de Paredes Antigas.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

VIEIRA, Andressa de Araújo Porto. **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos.** 2005. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – UFPB/CT, João Pessoa, 2005.

ZAMPIERI, Valdir. A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho Mecânico.** 1993. 233 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

