UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO E APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE MAMONA

DIÓGENES RIBEIRO GRAMACHO

Diógenes Ribeiro Gramacho

CARACTERIZAÇÃO E APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE MAMONA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ/UFBA, Setor de Química Analítica, da Universidade Federal do Bahia.

SALVADOR - BA
2012

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DE DISSERTAÇÃO DO MESTRANDO

DIÓGENES RIBEIRO GRAMACHO

BANCA EXAMINADORA	**PARECER**
Prof$_a$. Dra. Vânia Palmeira Campos (UFBA) Orientadora	
Prof. Dr. Paulo Roberto Lopes Lima (UEFS) Coorientador	
Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira Examinador Interno	

FEVEREIRO - 2012

À Deus e aos meus pais
Cida e Domicio Gramacho
pelos esforços em me proporcionar
tudo aquilo quanto eles não tiveram.

Agradecimentos

Sinto-me realizado por conseguir alcançar este tão importante feito. Esse bem estar só foi possível graças ao apoio de pessoas que contribuíram na concretização deste projeto. Por isso, não poderia deixar de agradecê-las.

Primeiramente, a Deus, pela vida e por ser meu mestre e Senhor. Sem Ele, certamente nada poderia ter feito.

Reconheço também a imensurável contribuição da minha família, sobretudo à dos meus pais. Agradeço-os pela educação e ensinamentos que me inspiram a trilhar caminhos de retidão, justiça e integridade. Esses fundamentos permeiam tudo quanto faço e é por isso que os tenho sempre comigo, mesmo sem a presença de um deles, meu saudoso pai.

Não posso deixar de mencionar que a presença, o carinho e toda ajuda vinda da Juju, minha noiva, foram imprescindíveis na conclusão deste mestrado. Obrigado, meu amor, por ter dividido comigo ansiedades e temores. Essa minha conquista também é sua. Agradeço também aos seus pais, meus futuros sogros, Paulo e Leila Argolo, pela amizade e apoio durante esta caminhada.

Gostaria também de agradecer a orientação da Profa. Dra. Vania Palmeira Campos e coorientação do Prof. Dr. Paulo Roberto Lopes Lima, os quais trouxeram grandes contribuições ao meu projeto. Esse período que passamos juntos só fez com que aumentasse a minha admiração e amizade pelos senhores.

Quero agradecer ao apoio técnico e logístico de toda a equipe do LABOTEC/UEFS e do Grupo de pesquisa em Engenharia Civil e Ambiental da UEFS. Em especial, ao mestrando Rogério por sua dedicação exclusiva a este projeto durante a minha estadia em Feira de Santana. Sou grato por sua colaboração e muito feliz por sua amizade.

Aos amigos Tiago e Isa do Departamento de Química Analítica do IQ/UFBA, obrigado pela gentileza e prontidão com que me ajudaram na realização dos experimentos.

Deixo registrada a imensurável contribuição a este projeto quando o mesmo ainda estava na fase de fomento de ideias e, sobretudo por firmar parceria e garantir a continuidade do mesmo ao Albério A. Guimarães e Antônio França da Indústria

BOM BRASIL. Agradeço a Indústria pela doação do resíduo, subsídios e suporte de seus técnicos Augusto, Davi e Osmundo.

À CAPES, agradeço o apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram para esta realização direta e indiretamente e não foram citados.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS 10
LISTA DE TABELAS 11
LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS 12
RESUMO 14
ABSTRACT 15
1. INTRODUÇÃO 16
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS 16
1.2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA 22
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25
2.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS 25
2.2. TOXICOLOGIA HUMANA POR METAIS PESADOS 27
2.3. CATALISADOR DE HIDROPROCESSAMENTO 30
2.3.1. COMPOSIÇÃO 31
2.3.2. PRODUÇÃO 31
2.3.3. EMPREGO 31
2.4. CIMENTO PORTLAND 34
2.4.1. DEFINIÇÃO 34
2.4.2. CONSTITUINTES 34
2.4.3. PROPRIEDADES FÍSICAS 36
2.4.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS 43
3. MATERIAIS E MÉTODOS 49
3.1. INTRODUÇÃO 49
3.2. RESÍDUO CATALÍTICO 49
3.2.1. OBTENÇÃO 49
3.2.2. GRANULOMETRIA 50
3.2.3. MASSA ESPECÍFICA 50
3.2.4. METODOLOGIA ANALÍTICA 51
3.2.4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES 51
3.2.4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS 51
3.1.1.1. DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS 52
3.2.5. ENSAIOS AMBIENTAIS 53

3.3. CIMENTO 58
3.4. AREIA 59
3.5. ÁGUA 59
3.6. PASTA 59
3.7. ARGAMASSA 60
3.7.1. DOSAGEM 60
3.7.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 62
3.8. MÉTODOS DE ENSAIO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS 64
3.8.1. PASTAS 64
3.8.2. ARGAMASSAS 65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 68
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO 68
4.1.1. GRANULOMETRIA 68
4.1.2. MASSA ESPECÍFICA 69
4.1.3. ANÁLISE QUÍMICA 70
4.1.4. ENSAIOS AMBIENTAIS 71
4.1.4.1. LIXIVIAÇÃO 71
4.1.4.2. SOLUBILIZAÇÃO 71
4.1.5. CARACTERIZAÇÃO DA AREIA 73
4.2. PASTAS 74
4.2.1. TEMPO DE PEGA 74
4.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 76
4.3. ARGAMASSAS 79
4.3.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS 79
4.3.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS 81
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 88
5.1. CONCLUSÕES 88
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90
ANEXO 95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura do ácido ricinoléico 16
Figura 1.2: Esquema do processo de extração do óleo de mamona 17
Figura 1.3: Fluxograma do processo de produção de alguns derivados do óleo de mamona 19
Figura 2.1: Aparelho de Vicat 40
Figura 2.2: Mesa cadente para ensaio de consistência 42
figura 3.1: Instalações da Indústria Bom Brasil Óleo de Mamona LTDA. Enseada dos Tainheiros, Salvador – BA. Dezembro/2011 50
Figura 3.2: Frasco Volumétrico de Lê Chatelier 50
Figura 3.3: Fluxograma de extração para testes de lixiviação (NBR 10005) 55
Figura 3.4: Caracterização e classificação de resíduos 57
Figura 3.5: Misturador mecânico 60
Figura 3.6: Ensaio de consistência 60
Figura 3.7: Fluxograma do procedimento experimental do preparo das argamassas e moldagem dos corpos de prova 61
Figura 3.8: Preparo da pasta 64
Figura 3.9: Aparelho de vicat com agulha 64
Figura 3.10: Mesa da em 196 e molde prismático 65
Figura 3.11a: Máquina de compressão uniaxial 67
Figura 3.11b: Sistema de compressão com corpo de prova 67
Figura 3.11c: Capeadores de corpo-de-prova 67
Figura 3.11d: Corpos de prova rompidos 67
Figura 4.1: Distribuição das partículas do resíduo em função do seu tamanho 68
Figura 4.2: Curva granulométrica do catalisador exaurido de níquel 69
Figura 4.3: Curva granulométrica da areia de alagoinhas 73
Figura 4.4a: Curva termogravimétrica da amostra contendo 0% do resíduo 76
Figura 4.4b: Curva termogravimétrica da amostra contendo 5% do resíduo 77
Figura 4.4c: Curva termogravimétrica da amostra contendo 10% do resíduo 77
Figura 4.4d: Curva termogravimétrica da amostra contendo 15% do resíduo 78
Figura 4.4e: Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras 78
Figura 4.5: Evolução da resistência à compressão com a idade 79
Figura 4.6: Resistência relativa das argamassas com diferentes volumes do resíduo 81
Figura 4.7a: grafico do percentual médio de absorção 86
Figura 4.7b: gráfico do percentual médio de índice de vazios 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais reações químicas com o óleo de mamona 18
Tabela 2.1: Classe de risco e limites de concentração de metais no organismo humano 28
Tabela 2.2: Propriedades e toxicidades de metais pesados..... 29
Tabela 2.3: Calor de hidratação para os constituintes do cimento 46
Tabela 3.1: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas..... 52
Tabela 3.2: Características e parâmetros operacionais de medida do Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) 52
Tabela 3.3: Coeficiente de correlação, sensibilidade e limite de detecção dos analitos 53
Tabela 3.4: Métodos analíticos utilizados no ensaio de lixiviação. 54
Tabela 3.5: Propriedades químicas e físicas do cimento CP II E 40 58
Tabela 3.6: Proporção dos materiais utilizados para o preparo das argamassas..... 62
Tabela 3.7: Número de corpos-de-prova por tipo de ensaio e por traço..... 62
Tabela 3.8: Número de cp's por dia de rompimento e tipo de ensaio..... 63
Tabela 3.9: Quantidades de materiais utilizados na moldagem dos cp's..... 63
Tabela 3.10: Índice de espalhamento para cada tipo de argamassa..... 64
Tabela 4.1: Concentrações de alguns elementos presentes no resíduo 70
Tabela 4.2: Teores obtidos no lixiviado das amostras do resíduo e comparação com os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004:2004 (mg L^{-1}) 71
Tabela 4.3: Teores obtidos no solubilizado das amostras do resíduo e comparação com os limites máximos estabelecidos (*LME) pela NBR 10004:2004 em mg L^{-1} 72
Tabela 4.4: Caracterização física do agregado miúdo do presente estudo 73
Tabela 4.5: Tempos de inicio e fim de pega para as argamassas..... 74
Tabela 4.6: Composição química do material diatomáceo 75
Tabela 4.7: Resistência à compressão das argamassas nas idades de 3, 7 e 28 dias – C.V. (%)..... 79
Tabela 4.8: Resultados do ensaio à flexão em três pontos para os materiais com diferentes proporções do resíduo aos 28 dias..... 80
Tabela 4.9: Teores obtidos no lixiviado e comparação com os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004:2004..... 82
Tabela 4.10: Teores obtidos no solubilizado e comparação com os limites máximos estabelecidos (*LME) pela NBR 10004:2004 83
Tabela 4.11: Resultados do ensaio de determinação da absorção de água das argamassas no estado endurecido. 85

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ARG0%: Argamassa sem resíduo (argamassa de referência)

ARG10%: Argamassa com 10% de substituição da areia pelo resíduo

ARG15%: Argamassa com 15% de substituição da areia pelo resíduo

ARG5%: Argamassa com 5% de substituição da areia pelo resíduo

ASTM: American Society for Testing and Materials

C.V.: Coeficiente de variança

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CP II E-40: Cimento Portland Composto com 40 % de escoria de alto forno

CP: Corpo-de-prova

CTC: Capacidade de troca de cátions

DTG: Termogravimetria diferencial

EB-1: Especificação Brasileira de Cimento Portland Comum

EB-2: Especificação Brasileira de peneiras para ensaio com telas de tecido metálico

ECMA: European Catalysts Manufacturers Association

ECO 92: Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento realizada em 1992 no Rio de Janeiro.

EMEA: European Medicines Agency

ENVLAB: Laboratório de Análises Laboratoriais Químicos e Industriais

IQ: Instituto de Química

ISO: International Standard Organization

Iv: Índice de vazios

LABOTEC: Laboratórios de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana

LME: Limite máximo estabelecido

MB: Métodos Brasileiros

Mi: Massa imersa

MPa: Mega pascal

Ms: Massa seca

Msat: Massa saturada

NBR: Normas Brasileiras

NM: Norma Mercosul

OCDE: Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PDE: Permitted daily exposure (exposição permitida diariamente)

PF: Perda ao fogo

pH: Potêncial de Hidrogênio

PNS: Poli naftaleno sulfonato

ppm: parte por milhão

PTFE: Politetraflouretileno

RCD: Resíduo de construção e demolição

REF: Argamassa de referência

RSIN: Resíduo Sólido Industrial de Níquel

SP: Superplastificante

TG: Termogravimetria

UEFS: Universidade Estadual de Feira de Santana

UFBA: Universidade Federal da Bahia

USEPA: United States Environmental Protection Agency

μ: Massa específica

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO E APROVEITAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE MAMONA

O aproveitamento de resíduos, na forma de materiais e componentes para a construção civil, pode gerar uma série de benefícios à sociedade, como redução dos custos da construção, do consumo de energia na produção de materiais, da emissão de poluentes e do consumo de matérias-primas. Além dos agregados produzidos através da reciclagem do resíduo de construção e demolição (RCD), a indústria da construção civil também pode incorporar os resíduos de outras indústrias, sendo um dos setores com maior potencial para absorvê-los. Um dos resíduos industriais com potencial de aproveitamento na construção civil é o resíduo sólido, proveniente da indústria do óleo de mamona. O agregado é obtido após a etapa de reação de hidrogenação catalítica do óleo de mamona com hidrogênio gasoso, areia clarificante (terras de diatomáceas) e um catalizador de níquel. Neste trabalho foi utilizado o Resíduo Sólido Industrial de Níquel (RSIN), agregado reciclado da indústria BOM BRASIL Óleo de Mamona LTDA com o objetivo de estudar a adequação de seu uso como substitutivo do agregado miúdo convencional, sobre propriedades físicas, químicas e mecânicas em argamassa. Para tanto, desenvolveu-se um estudo exploratório com uma relação Água/Cimento (A/C) de 0,40 e quatro misturas: ARG0% (argamassa sem resíduo) e três argamassas com teores de substituição da areia pelo RSIN de 5, 10 e 15% respectivamente (ARG5%, ARG10% e ARG15%). A análise química multielementar revelou que o resíduo contem macro elementos (Al, Fe, Ni e Ca) e também outros elementos (Mn, Ba, Cr, Cu e Zn) em menores quantidades. Verificou-se que a utilização de RSIN resultou em maior redução da resistência mecânica e massa específica. Os resultados dos ensaios ambientais constataram que as argamassas conseguiram reter os metais presentes em suas composições com exceção do alumínio, o qual é constituinte tanto do resíduo como do cimento usado nas argamassas. No entanto, elas se mostraram ambientalmente seguras, com relação à lixiviação, sendo consideradas não tóxicas. Os resultados também demonstraram que é possível produzir argamassa leve estrutural com a mistura contendo 5% de RSIN.

Palavras-chave: resíduo, metal, óleo de mamona

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND REUSE OF SOLID WASTE FROM INDUSTRIAL PROCESSING OF CASTOR OIL

The use of waste in the form of materials and components for construction, can generate a series benefits to society as a reduction of construction costs, energy consumption in production materials, emissions and consumption of raw materials. In addition to the aggregates produced by recycling construction and demolition waste (CDW), the construction industry can also incorporate the waste from other industries, one of the sectors with greatest potential to absorb them. An industrial waste (residue) with potential for use in construction industry is the solid residue of nickel (RSIN), from the castor oil industry. The aggregate is obtained after the reaction step of the catalytic hydrogenation of castor oil with hydrogen gas, clarifier sand (diatomaceous sand) and a nickel catalyst. In this study we used the recycled aggregate - the RSIN – from the “BOM BRASIL Óleo de Mamona LTDA” industry with the aim of studying the adequacy of its use as a substitute for the conventional fine (small) aggregate, on physical, chemical and mechanical properties in mortar. For this purpose, we developed an exploratory study with a water/cement ratio (W / C) of 0.40 and four mixtures: ARG0% (mortar without residue) and three mortar at levels of substitution of sand by RSIN of 5, 10 and 15% which are respectively ARG5%, ARG10% and ARG15%. Multielement chemistry analysis revealed that the residue contains macro elements (Al, Fe, Ni, Ca) and also elements (Mn, Ba, Cr, Cu and Zn) in smaller quantities. It was found that the use of RSIN resulted in a smaller reduction of mechanical strength and density. The results of environmental trials showed that the produced mortars managed to retain the metals present in its compositions with the exception of aluminum, which is a constituent of the waste as much of the cement used in mortar. However, they proved environmentally safe, with respect to leaching trial, being considered non-toxic. The results also demonstrated that it is possible to produce lightweighted structural mortar mixture containing 5% of the RSIN.

Keywords: residue, metal, castor oil

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O óleo de mamona é o único poliol encontrado na natureza na forma em que é utilizado. Ele é um triglicerídeo presente em teores de 40 a 50% na semente da espécie "*Ricinus communis*" (mamoneira), encontrada em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil. Cerca de 90% do óleo é composto por triglicerídio, principalmente da ricinoleína, que é o componente do ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico - Figura 1.1), o que confere ao óleo suas características singulares, possibilitando ampla gama de utilização industrial, tornando a cultura da mamoneira um importante potencial econômico e estratégico ao país.

O ácido ricinoleico é um líquido viscoso (viscosidade 500 - 800 cP a 25°C) e pode ser obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente.

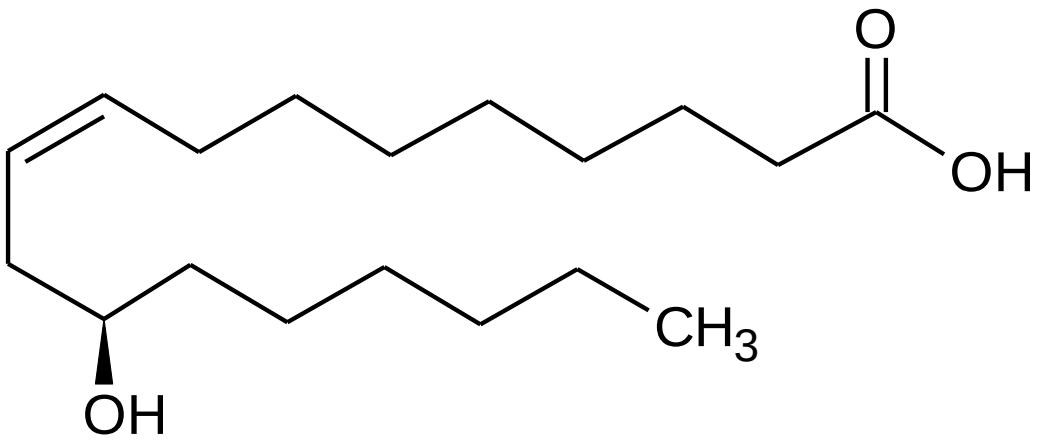
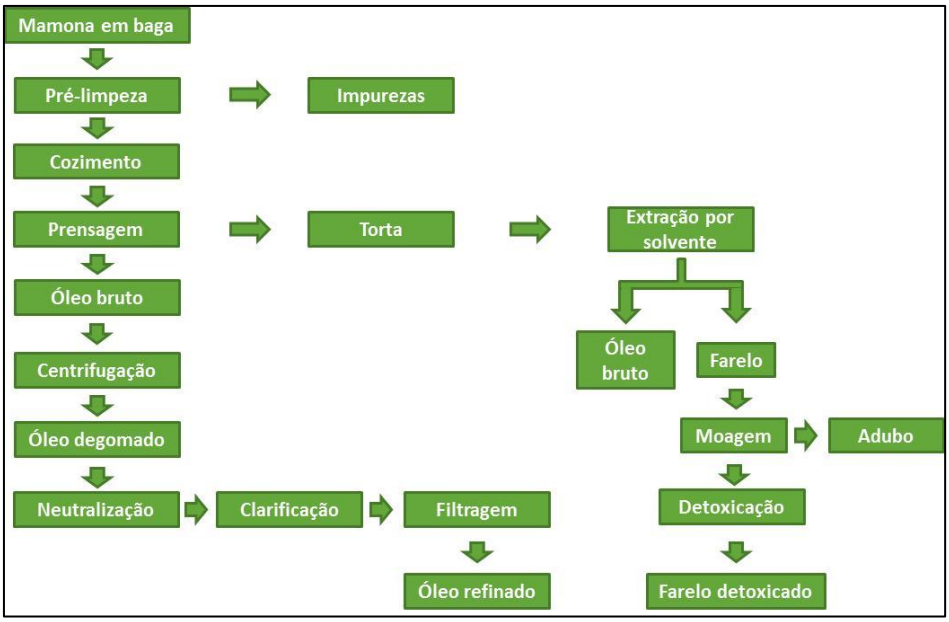


Figura 1.1: Estrutura do ácido ricinoléico

Industrialmente, o óleo de mamona pode ser extraído da semente completa ou da baga (semente mecanicamente descascada). O método utilizado para extrair o óleo pode ser prensagem, a frio ou a quente, ou extração por solvente. A semente passa por uma pré-limpeza e segue para o aquecimento de vários estágios, em um cozinhador ou chaleira. É prensado e degomado. A degomagem é realizada com água ou vapor d'água, chegando a elevar a umidade do extrato a 45%. Nestas condições, o óleo aumenta o volume e é imediatamente centrifugado. A borra obtida na degomagem é misturada à torta que vai à extração por solvente, de onde se obtêm o óleo final e o farelo. O óleo obtido da prensagem é clarificado com adsorventes e seco. Na extração por solvente, o hexano é empregado pois este consegue dissolve com facilidade o óleo, sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa (Schneider, 2002). A Figura 1.2, ilustra o procedimento de extração do óleo de rícino.



Fonte: Freire, 2006

Figura 1.2: Esquema do processo de extração do óleo de mamona

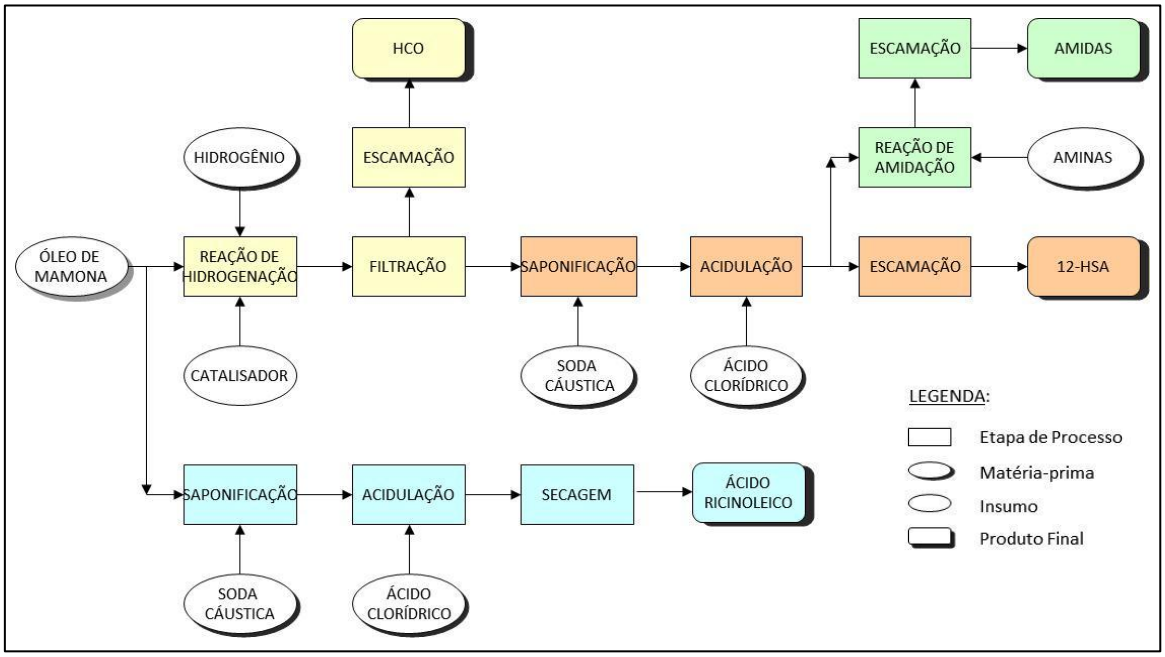
São conhecidas diversas reações de interesse industrial com o óleo de mamona. A Tabela 1.1 lista as principais:

Tabela 1.1: Principais reações químicas com o óleo de mamona

Grupo reativo	*Processo*	*Tipo de produto*	*Reativos*
Carboxila	*Hidrólise*	*Ácidos graxos* *Glicerol*	*Água*
	Alcoólise (inter-esterificação)	*Ésteres* *Glicerol*	*Monoalcoois* *Polialcoois*
	Glicerinólise	*Monoglicerides* *Diglicerides*	*Glicerina*
	Saponificação	*Sabões sódicos* *Sabões metálicos*	*Álcalis* *Sais metálicos*
	Redução	*Álcool*	*Hidrogênio e sódio*
	Halogenação	*Cloretos de acila*	*Cloreto de sulforila*
	Amidação	*Amidas* *Sais de amina*	*Alquilaminas* *Alcanolamina*
Ligação dupla	*Polimerização oxidativa*	*Óleo soprado*	*Ar*
	Hidrogenação	*Óleo hidrogenado*	*Hidrogênio, catalisador de Ni*
	Epoxidação	*Óleo epoxidado*	*Perácidos* *Água oxigenada*
	Halogenação	*Óleo halogenado*	*Cl, Br e I*
	Adição e polimerização	*Óleos polimerizados*	*S, anid. maleico*
	Sulfonação	*Óleo sulfonado*	*Ac. sulfúrico,* SO_3
	Hidrogenação + hidrólise	*Ácido 12 hidroxi esteárico*	*Hidrogênio, água*
	Clivagem oxidativa	*Ácido azelaico*	*Ozona, oxidantes*
Hidroxila	*Desidratação total*	*Óleo desidratado secativo*	*Catalisador de Ni*
	Desidratação parcial	*Óleo miscível com óleos minerais*	*Catalisador de Ni*
	Fusão alcalina intensa	*Ac. Sebácico* *Iso-octanol*	*soda*
	Fusão alcalina suave	*Metilhexilcetona, Ac. 10 hidroxi decanoico*	*Soda* *Álcool*
	Pirólise	*Ac. Undecilênico* *heptaldeido*	*Catalisador de Ni*
	Hidrogenação + cetonização	*Cetonas*	*Hidrogênio* *Catalisador de Ni*
	Alcoxilação	*Óleo alcoxilado*	*Ox. Etileno,Ox.propileno*
	Sulfatação	*Óleos sulfatados*	H_2SO_4, SO_3
	Esterificação séc.	*Óleos alquilados*	*an. Acético, an. Ftálico*
	Halogenação	*Óleo halogenado*	*CL3P, CL5P*
	Esterificação interna	*Poliricinoleatos, lactonas, estolides*	*Óleo de mamona* *Ácido graxo*
	Oxidação + aminação	*Amino-oleatos*	*Oxidantes, amônia*
	Reação de uretana	*Poli-uretanas*	*Diisocianto de tolideno*

Fonte: Neto, 2012

Diferentemente da maioria dos óleos vegetais, existem três sítios passíveis de sofrerem modificações: a hidroxila, a insaturação e a carboxila. Desta forma, as transformações que podem ocorrer no óleo de mamona podem ser principalmente por hidrogenação, quando há a redução das insaturações; por interesterificação, quando há a formação de ácidos graxos e gliceróis; e a polimerização, quando os ácidos graxos poli-insaturados tendem a formar polímeros unidos por átomos de carbono ou pontes de hidrogênio. A saponificação também tem espaço entre as transformações do óleo de rícino. Considerada fácil e já estabelecida em escala industrial, ainda recebe a atenção de pesquisadores que buscam melhorar a homogeneidade das fases e agilizar o processo (Schneider, 2002). A Figura 1.3 esboça alguns processos de produção dos derivados do óleo de mamona.



Fonte: Guimarães, 2010

Figura 1.3: Fluxograma do processo de produção de alguns derivados do óleo de mamona.

Uma das reações mais importantes é a hidrogenação do óleo de mamona. Os objetivos da hidrogenação são: elevação do ponto de fusão, melhoramento das qualidades de estocagem e melhoramento das propriedades sápidas e aromáticas.

Esta reação envolve como reagentes o hidrogênio, responsável pela quebra das ligações duplas, e um catalisador de níquel (Ni). Em virtude das características

físico-químicas desconhecidas dos resíduos sólidos gerados após o processamento do óleo da mamona, esses devem ser armazenados seguramente a fim de evitar que desequilíbrios no meio ambiente sejam causados.

Muitos esforços têm sido feito por diversos pesquisadores a fim de propor soluções duradouras que possam minimizar ou solucionar os problemas ambientais causados pelos resíduos sólidos industriais.

Nessa perspectiva, Lin *et al*. (1995) informaram que a rigidez do concreto asfáltico pode ser melhorada através da combinação de cinzas de resíduos, partículas recolhidas por um coletor de pó ensacado em um processo de mistura seca. Furimsky (1996) concluiu que a melhor maneira de reciclar catalisadores usados é utilizá-los em concreto. Estes resíduos são, de fato, de grande valor para as indústrias de concreto. Para o cimento Portland, que é produzido a partir da reação de calcário e argila em um forno de alta temperatura, catalisadores podem substituir até 6% das matérias-primas de cimento sendo o restante composto de calcário (75%) e de argila (19%). Hsu *et al.* (1996) indicaram que 80% dos catalisadores exauridos utilizados em craqueamento de petróleo são constituídos de SiO_2, Al_2O_3 e algumas outras impurezas em quantidades ínfimas.

O resíduo sólido originado das atividades industriais da BOM BRASIL Óleo de Mamona LTDA contem em sua composição Ni (5-10%), óleo de mamona hidrogenado (15%) e terras clarificantes (75-80%), o que sinaliza potencial de reuso em substituição como agregado fino em cimento e argamassa (Guimarães, 2010). Do ponto de vista econômico é viável agregar valor ao resíduo sólido proveniente dos processos industriais do óleo de mamona. Uma alternativa interessante seria a utilização desse resíduo em olaria ou produção de tijolos para uso na construção civil em geral.

A literatura tem reportado diversos estudos (Kim *et al*., 2000) que trazem boas perspectivas com relação ao uso de superplastificantes (SP) em pasta de cimento. É amplamente reconhecido que a fluidez da pasta de cimento geralmente aumenta quando a dosagem de superplastificante aumenta. Collepardi *et al.* (2000) afirmam que quanto maior a dosagem de polinaftalenossulfato (PNS), maior a quantidade de PNS adsorvido nas partículas de cimento e maior será a fluidez das pastas de cimento. Este fenômeno é baseado no fato de que a adsorção de PNS pode transmitir uma carga negativa líquida elétrica para a superfície das partículas de

cimento, bem como um impedimento estérico de curto alcance, induzir forças de repulsão entre partículas de cimento vizinhas, causando um aumento de dispersão. Resultados apresentados por Daimon (1978) e Roy (1979) confirmaram a existência de forças de repulsão eletrostática induzida pelo superplastificante. Tem sido demonstrado que a adição de SP aumenta o potencial zeta negativo das partículas em pastas de cimento, causando maiores forças de repulsão entre as partículas de cimento. Dessa forma, o uso dessas substâncias com o resíduo sólido industrial em estudo poderia aumentar a fluidez das argamassas de cimento o que a tornaria ideal para uso diversos tais como assentamento de pisos, nivelar e reparar superfícies de concreto com acabamento rugoso ou levemente áspero, etc., além de diminuir a concentração de metais presentes nas argamassas, principalmente a do alumínio em excesso.

O látex é um polímero conhecido por afetar o desenvolvimento físico, propriedades mecânicas e durabilidade da pasta, argamassa e concreto produzidos com cimento Portland. A magnitude deste efeito é dependente do tipo de látex e de sua concentração na mistura. É notável o aumento da força à tração e flexão quando se utiliza o látex, principalmente aqueles com base em líquidos de borracha, tais como estireno-butadieno. No entanto, frequentemente o látex fornece melhorias nestes parâmetros de resistência quando incorporado em níveis de concentração maiores do que um valor crítico. Por outro lado, grandes concentrações de látex pode diminuir substancialmente a resistência à compressão, reduzindo a quantidade de cimento Portland na mistura. Esta desvantagem juntamente com um aumento na viscosidade, pode também afetar a trabalhabilidade da pasta e este fator deve ser analisado. Por isso, uma grande variedade de superplastificantes foi considerada para uso, em combinação com estireno-butadieno, de modo a difundir as modificações da propriedade. (Çolak, 2004). Esta combinação pode ser bem sucedida no aumento da resistência à compressão das argamassas com látex modificado até se conseguir chegar a níveis semelhantes aos obtidos para argamassas de cimento Portland sem mistura. Além disso, a pastas de cimento Portland contendo látex oferecem a vantagem de um grau bastante limitado de estabilidade química quando submetido a um ataque químico. Pode-se também elevar bastante a durabilidade dessas argamassas adicionando-se alcóxi silano de alquila (Ohama *et al.* - 1989).

1.2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

A revolução industrial assistida desde o início do século XVIII foi um marco no desenvolvimento tecnológico ao tornar os métodos de produção mais eficientes. Todavia, a maior produtividade em decorrência da substituição da máquina pelo homem, gerou sérios problemas ambientais (poluição atmosférica, contaminação de mananciais, extinção de espécies da fauna e flora, etc.) devido ao grande volume de resíduos lançados no meio ambiente. Surgiu então, a necessidade da criação de uma política de gestão de resíduos que atendesse aos seguintes interesses: aumento de produção com redução e reaproveitamento dos resíduos.

A preocupação com política ambiental surgiu há mais de quarenta anos. A França foi pioneira na questão ambiental ao criar, em Janeiro de 1971, um ministério de proteção da natureza e do meio ambiente. Desde então, esse tema tem sido debatido em diversos países e tem se revelado um fator crucial na busca de um desenvolvimento sustentável de proporção planetária. Tal conscientização fez surgir um grande número de tratados, diretrizes e convenções.

No Brasil, a política ambiental teve um grande destaque a partir da década de 90, quando as empresas passaram a se pronunciar mais intensivamente sobre suas responsabilidades ambientais. Isso se deve por um lado, ao debate sobre a modernidade ocorrida em 1991, que difundiu, juntamente com as práticas de liberalismo econômico, as de qualidade total. E por outro lado, a preparação e realização da ECO 92 no Rio de Janeiro, que mobilizou os empresários no distinto fórum. A defesa do meio ambiente deixou de ser apenas assunto de ecologistas e passou a ter grande relevância nas estratégias empresariais. Muitas empresas estão procurando mudar a filosofia de satisfação das necessidades do consumidor, objetivando uma melhor qualidade de vida para a sociedade, buscando solucionar os problemas ambientais. Dessa forma, a preservação do meio ambiente converteu-se em um dos fatores de maior influência na atualidade, com grande rapidez de penetração de mercado (Pereira, 2002).

Dentro deste contexto, grande esforço tem sido empregado com o objetivo de reduzir a geração de resíduos sólidos proveniente do processamento industrial do óleo de mamona pela Indústria Bom Brasil Óleo de Mamona LTDA. Mesmo com o bom desempenho dos processos industriais desta empresa, são gerados cerca de

15.000 kg de resíduo por mês. Há um interesse econômico de outras indústrias por este resíduo catalítico, pois ele traz em sua composição o níquel, metal bastante empregado na indústria química (fabricação de aço inoxidável, baterias recarregáveis, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição). O preço de mercado desse metal, controlado pela agência LME (London Metal Exchange), é o principal parâmetro que influencia o comércio deste resíduo, também conhecido como catalisador exaurido de níquel. Por esse motivo, o tempo de estocagem é indefinido e consequentemente causa problemas para a indústria como ocupação do espaço para armazenamento e riscos de contaminação ambiental.

Como se trata de um resíduo sólido, composto de cerca de 70% de terras clarificantes (material adsorvente) é possível que este material seja interessante para uso como agregado na indústria da construção civil, a maior consumidora de insumos minerais no mundo. As minerações típicas de agregados para a construção civil são os portos-de-areia e as pedreiras, como são popularmente conhecidas. Entretanto, o mercado de agregados pode absorver produção vinda de outras fontes. No caso da areia, a origem pode ser outras indústrias (Sbrighi Neto,1999).

Além disso, o aproveitamento deste resíduo como agregado é uma alternativa viável economicamente (pois agrega valor ao material) e muito favorável ao meio ambiente (encapsulamento de metais).

Tendo em vista esses dois fatores (preservação ambiental e produtividade) é objetivo geral deste trabalho a caracterização química do resíduo proveniente dos processos industriais da Indústria Bom Brasil Óleo de Mamona LTDA e o estudo para aproveitamento do mesmo como substituto do agregado miúdo. É objetivo específico deste trabalho, desenvolver uma nova argamassa para diversas aplicações (revestimento externo de paredes, assentamento ou na moldagem de tijolos de construção) que seja homogênea, resistente, de baixo custo e capaz de reter níquel e outros metais presentes no resíduo catalítico.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente pesquisa é composta de 5 capítulos e está organizada da seguinte maneira:

Capítulo 1 – Introdução: neste capítulo se pode ter uma visão geral sobre as aplicações do óleo de mamona e de seus derivados, os problemas causados pelos resíduos sólidos gerados a partir do processamento do óleo de rícino, a importância da reciclagem e os benefícios trazidos com o aproveitamento destes resíduos. Em seguida, são apresentados os objetivos do estudo.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: este capítulo traz uma breve abordagem sobre problemas ambientais causados pelo mau gerenciamento de resíduos sólidos industriais, sua toxicologia, produção e emprego de resíduos proveniente de indústrias oleoquímicas. Neste capitulo também se encontra uma abordagem sobre o cimento Portland e as reações envolvidas no processo de hidratação das matrizes cimentícias.

Capítulo 3 – Materiais e procedimentos experimentais: aqui é apresentado o programa experimental da caracterização físico-química, mineralógica e ambiental dos materiais utilizados no presente estudo (catalisador exaurido de Ni, proveniente da reação de hidrogenação do óleo da mamona, areia de Alagoinhas, cimento Portland tipo II) e das argamassas;

Capítulo 4 – Apresentação e análise dos resultados: neste capítulo os resultados obtidos durante a realização do programa experimental são apresentados e discutidos;

Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para futuras pesquisas.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A história da relação das indústrias com o meio ambiente tem demonstrado que os impactos ambientais resultantes das atividades produtivas podem vir a comprometer o futuro do planeta. Desta forma, todos os esforços na busca de promover o desenvolvimento sustentável devem ser prioritários, tanto em nível acadêmico, profissional, como político-social.

Com o passar do tempo percebeu-se que a geração de resíduos industriais, em especial, é resultado da ineficiência de transformação de insumos (matérias–primas, água e energia) em produtos, acarretando em danos ao meio ambiente e custos para a empresa. A geração de resíduos passou a ser considerada como um desperdício de dinheiro com compra de insumos, desgaste de equipamentos, horas de empregados, além dos demais custos envolvidos com o seu armazenamento, tratamento, transporte e disposição final. A solução para a minimização destes problemas veio com a adoção de técnicas conhecidas como de “controle preventivo”, significando evitar ou minimizar a geração de resíduos na fonte. São exemplos disso: a minimização do consumo de água, o uso de matérias – primas atóxicas, dentre outras.

Desta forma, torna-se essencial o interesse pelos processos produtivos industriais e a realização de projetos e estudos que visem à redução e a erradicação de poluentes gerados, a fim de garantir a preservação do meio e benefícios econômicos para a própria indústria. E para se atingir a produção sustentável são requeridas ações muito mais amplas, dentre as quais se destacam a Produção Mais Limpa e a Prevenção da Poluição, cujos principais conceitos serão apresentados logo a seguir.

A busca para se atingir a produção sustentável, através de redução e/ou erradicação de resíduos poluentes na fonte geradora consiste no desenvolvimento de ações capazes de promover à redução de desperdícios, a conservação de recursos naturais, a redução ou eliminação de substâncias tóxicas, a redução da quantidade de resíduos gerados por processo e produtos, e consequentemente, a redução de poluentes lançados para o ar, solo e águas.

Têm sido utilizados ao redor do mundo diversos termos para definir este conceito, tais como: Produção mais Limpa (Cleaner Production), Prevenção à Poluição (Pollution Prevention), Tecnologias Limpas (Clean Technologies), Redução na Fonte (Source Reduction) e Minimização de Resíduos (Waste Minimization). O lançamento indevido de resíduos sólidos, líquidos e gasosos de diferentes fontes ocasiona modificações nas características do solo, da água e do ar, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente. A poluição ocorre quando esses resíduos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde de homens, plantas e animais (Barbut, 2004).

Há processos industriais, especialmente nos processos de fundição, que apesar de todo o avanço tecnológico, são motivo de discussão de inúmeros trabalhos científicos, pois ainda é preocupante a contaminação ao meio ambiente (água, ar, solo), bem como aos trabalhadores. Nesse contexto, a contaminação por metais é uma ameaça para as águas subterrâneas se esses metais não forem tratados adequadamente. Ao contrário de compostos orgânicos que podem ser biodegradado ao longo do tempo ou podem ser incinerado, os metais são resistentes e continuam sendo uma ameaça potencial para o ambiente e para a saúde humana (Cardoso & Silva, 2000).

Desta forma, a contaminação do solo é um fator de preocupação ambiental e de saúde pública, uma vez que, funcionando como um filtro, o solo tem a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. A migração dos poluentes através do solo para as águas subterrâneas e superficiais constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos principalmente os utilizados para abastecimento público (Casarini *et al.*, 2001).

2.2. TOXICOLOGIA HUMANA POR METAIS PESADOS

Os metais normalmente são indispensáveis na produção de ferramentas, as quais permitem grandes avanços tecnológicos. No entanto, a exposição por metais pode causar sérios danos à saúde humana. Segundo Tavares (1992), a gravidade dos sintomas de contaminação por metais pode aumentar, devido a um acúmulo do efeito. Isto quer dizer que danos prévios causarão um aumento da gravidade dos efeitos nas exposições seguintes.

Os metais foram avaliados segundo o risco potencial à saúde humana e classificados em três classes segundo um estudo realizado pela Agência Europeia de Medicamentos em Londres (London European Medicines Agency, 2007) da seguinte forma:

- Classe 1: Metais de alto risco de segurança

Conhecidos ou suspeitos carcinógenos humanos, ou possíveis agentes causadores de outras toxicidades significativas.

- Classe 2: Metais com preocupação de segurança baixo

Metais com menor potencial tóxico para o homem. Eles são geralmente bem tolerados e podem ser metais traço necessários para fins nutricionais. Estão frequentemente presentes nos alimentos ou suplementos nutricionais disponíveis.

- Classe 3: Metais com preocupação de segurança mínima

Metais sem toxicidade significativa. Seu perfil de segurança é bem estabelecido. Eles são geralmente bem tolerados. Normalmente eles são abundantes no meio ambiente, em plantas e animais.

A EMEA (Agência Europeia de Medicamentos) estabelece para cada uma destas classes um limite de exposição / concentração bem definidos como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classe de risco e limites de concentração de metais no organismo humano

Classificação	Exposição Oral		Exposição Parenteral	
	PDE*** (µg/dia)	Concentração (ppm)	PDE (µg/dia)	Concentração (ppm)
Classe 1A Pt, Pd	100	10	10*	1*
Classe 1B Ir, Rh, Ru, Os	100**	10**	10**	1**
Classe 1C: Mo, Ni, Cr, V	300	30	30*	3*
Classe 2 Cu, Mn	2500	250	250	25
Class 3: Fe, Zn	13000	1300	1300	130

* Limites específicos foram estabelecidos para a exposição por inalação de platina, cromo VI e Níquel.
** limite de subclasse: o montante total dos metais listados não deve exceder ao limite indicado.
***PDE: permissible daily exposure (exposição diária permitida)

Segundo Uter *et. al.* (1998), uma concentração de 5 ppm de qualquer um dos elementos listados pode causar alergia em pacientes altamente sensíveis.

O problema de metais no ambiente é sua quantidade e forma. Por exemplo, a Cr^{3+} não apresenta toxidez, no entanto o Cr^{6+} poder provocar câncer. Quando absorvido pelo corpo humano, alguns desses elementos podem interagir com as moléculas e mudarem de forma. O Hg, por exemplo, ao ser absorvido se transforma em metil e/ou etil mercúrio, as quais são formas letais ao organismo humano. Dependendo das condições físicas e químicas do ambiente, os metais podem mudar seu estado de oxidação, formar complexo ou mesmo precipitarem. Deve ser esclarecido também que muitos metais exercem função biológica nos diversos organismos do planeta (Duarte *et al.*, 2000). A Tabela 2.2 mostra algumas propriedades importantes de alguns metais pesados e suas toxicidades.

Tabela 2.2: Propriedades e toxicidades de metais pesados

Metal	Função Biológica	Toxicidade
Al	Importante para a formação da matriz óssea e mineralização, sendo responsável pelo metabolismo do cálcio.	Provoca intoxicações agudas em pessoas com insuficiência renal. Pacientes com Mal de Alzheimer apresentam depósitos de sais de alumínio no cérebro.
As	Nenhuma conhecida em humanos	Lesões de pele, problemas respiratórios, doenças cardiovasculares e distúrbios neurológicos até vários tipos de câncer
Ba	Nenhuma conhecida em humanos	Provoca constrição dos vasos sangüíneos elevando a pressão arterial. Afeta o coração e o sistema nervoso.
Cd	Nenhuma conhecida em humanos	Causa distúrbio renal e está possivelmente associado à hipertensão. Substitui o Zn em algumas enzimas, impedindo a sua atuação.
Co	Componente da vitamina B12. Essencial para a maturação das hemácias e funciona-mento normal de todas as células.	Produz policitemia (produção em excesso de hemácias) e aumento do volume sanguíneo.
Cr	Essencial para o metabolismo de lipídeos, glicose e proteínas.	Desenvolvimento de úlceras e predisposição à carcinogênese.
Cu	Essencial para o metabolismo celular, transporte de ferro e constituinte de diversas enzimas, tais como: ceruloplasmina e superóxido dismutase	A toxicidade crônica ocorre principalmente em portadores de insuficiência renal sob hemodiálise. Manifesta-se por disfunção e lesão hepatocelular.
Fe	Exerce a função como elemento estrutural do grupo heme na hemoglobina, proteína responsável pelo transporte do O_2e do CO_2 no sangue.	Excesso de Fe no organismo ocasiona pigmentação amarelada na pele, lesão pancreática com diabetes, cirrose hepática, incidência elevada de carcinoma hepático.
Mn	Componente e ativador de várias enzimas. Participa da formação do tecido conjuntivo e ósseo, crescimento e reprodução e metabolismo de carboidratos e lipídeos.	Moderadamente tóxico. O excesso de Mn produz os sintomas característicos do Mal de Parkinson.
Ni	Pode funcionar como um co-fator ou componente estrutural de enzimas.	Está associado predisposição à carcino-gênese.
Pb	Nenhuma conhecida em humanos	Afeta praticamente todos os órgãos (principalmente o fígado e os rins) e sistemas (nervoso central, cardiovascular, reprodutor masculino e feminino)
V	Função biológica pouco conhecida. Provavelmente é um importante co-fator no controle de reações enzimáticas.	Irritação do sistema respiratório. Sua absorção resulta em desordens neurológicas características do Mal de Alzheim
Zn	Participa de reações que envolvem ou a síntese ou a degradação de metabólitos.	Provoca áusea, vômito, dor epigástrica, diarréia, tontura, anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central.

Fonte: Santana G. P. (2008)

Assim, torna-se essencial o monitoramento de metais pesados em resíduos industriais a fim de evitar a contaminação de solos e mananciais que consequentemente possam por em risco a saúde humana. Tal monitoramento é essencial também para propor um reuso desse resíduo que seja econômica e ambientalmente favorável.

2.3. CATALISADOR DE HIDROPROCESSAMENTO

Processos de hidrogenação catalítica são extensivamente usados na indústria de refino de petróleo para a produção de combustíveis e também em indústrias de processamento do óleo da mamona (Furimsky, 2007; Guimarães, 2010).

As leis ambientais relativas aos resíduos de catalisadores têm se tornado cada vez mais severa em relação à sua destinação. (USEPA, 2003; ECMA, 2001). Resíduos de catalisadores de processos de hidrogenação, por exemplo, segundo a Convenção de Basileia e as regras da OCDE, não podem ser exportados aos países do terceiro mundo. Além disso, os geradores de catalisador têm a obrigação legal de assegurar que os seus catalisadores usados sejam devidamente eliminados ou reciclados com segurança. Desde que se passou a utilizar os catalisadores de hidroprocessamento, eles foram classificados como resíduos perigosos. O manuseio e eliminação de forma ambientalmente aceitável é um problema contínuo e de grande preocupação para refinarias e indústrias oleoquímicas. Segundo Hsu *et al.* (1998), as últimas opções para lidar com catalisadores de hidroprocessamento incluem a eliminação, reuso e recuperação de metais.

Leis ambientais rigorosas regulamentam a disposição de catalisadores em aterros para fins de recuperação de metais. Isso pode ser justificado pela eventual responsabilidade associada com a deposição em aterro, o que pode ultrapassar os US$ 200/tonelada. Estas preocupações estão refletidas por um número crescente de artigos sobre diversos aspectos dos processos catalíticos por hidroprocessamento, que têm surgido na literatura científica, durante os últimos anos (Furimsky, 1996; Marafi e Stanislaus, 2008). Neste sentido, muita atenção tem sido dada a recuperação de metais nos catalizadores exauridos.

2.3.1. COMPOSIÇÃO

A hidrogenação catalítica geralmente utiliza catalisadores que consistem de um metal de transição, suportado em alumina ou outro suporte e agentes promotores, tais como cobalto (Co) ou níquel (Ni), os quais aumentam a remoção de impurezas indesejáveis como nitrogênio, enxofre e metais. Essa reação, contudo, gera grandes quantidades de catalisadores exauridos como todos os resíduos sólidos (Furimsky, 1996; Marafi e Stanislaus).

2.3.2. PRODUÇÃO

Mundialmente, a quantidade de resíduo de catalisadores exauridos gerados está na faixa de 150.000-170.000 toneladas ao ano. Isto irá aumentar ainda mais nos próximos anos por causa do aumento constante no processamento de matérias-primas mais pesadas contendo maiores teores de nitrogênio, enxofre e metal, juntamente com um rápido crescimento no hidrotratamento do diesel para atender a crescente demanda por combustíveis mais limpos com baixíssimos teores de enxofre. Estima-se que só no Kuwait a geração de catalisadores usados deverá mais do que duplicar nos próximos anos (Dufresne, 2007).

2.3.3. EMPREGO

Esforços intensos têm sido feitos por laboratórios industriais e instituições de pesquisa acadêmica para encontrar maneiras de reduzir a geração de resíduos de catalisadores na fonte, bem como para desenvolver métodos de baixo custo para a reciclagem de resíduos do catalisador, tanto quanto possível. Esses estudos levaram ao desenvolvimento de uma série de processos que podem ser usados para lidar com o problema ambiental do consumo dessa classe de catalisadores. Estes processos podem ser classificados nos quatro grupos seguintes: (a) a minimização da geração de resíduos de catalisador gasto, (b) utilização para a produção de novos catalisadores e outros materiais (c), a reciclagem através da recuperação de

metais e (d) o tratamento de catalisadores usados para o descarte seguro. Marafi e Estanislau, (2008) apresentam em artigos de revisão sobre gestão de resíduos, vários métodos de minimização de resíduos de catalisador, e sua utilização para produzir materiais úteis (excluindo a recuperação de metais). As informações disponíveis na literatura sobre a redução do resíduo de catalisadores na fonte advêm da utilização de melhores catalisadores (mais ativos e mais estáveis), rejuvenescimento, regeneração e reutilização dos catalisadores desativados em muitos ciclos e reutilização em outros processos. Métodos disponíveis para a preparação de novos catalisadores ativos e outros produtos valiosos tais como alumina fundida, agregados sintéticos, vidro anortita-cerâmica, cimento refratário, etc, a partir de catalisadores de hidroprocessamento também foram revistos como principal enfoque nos recentes trabalhos. Em outro artigo, Marafi e Estanislau (2008) apresentam uma revisão de processos de recuperação de metal a partir do resíduo de catalisadores e métodos de tratamento para a eliminação segura.

Divesos metais, tais como Mo, Ni, Co e V em concentrações apreciáveis são altamente valiosos e amplamente utilizados na siderurgia e na fabricação de ligas especiais (Furimsky, 1996). Estes metais são geralmente advindos de minérios e minerais que os contém. Catalisadores exauridos poderiam ser usados como uma fonte barata para estes metais valiosos. Isso resultaria na reciclagem e reaproveitamento dos resíduos de catalisadores e reduziria os seus problemas ambientais.

Tendo em vista os benefícios ambientais e econômicos, crescente atenção tem sido dada em desenvolver processos de recuperação de metais e outros materiais preciosos a partir de catalisadores de hidroprocessamento.

Paralelamente, o reuso de resíduos sólidos se mostra uma alternativa interessante de gestão, pois ao mesmo tempo em que permite minimizar os problemas ambientais também promove o desenvolvimento de novos materiais com amplas possibilidades de uso. Portanto, a melhor estratégia para a gestão de resíduos sólidos é trabalhar para a redução, recuperação, reciclagem, reutilização e pesquisa.

Catalisadores têm sido amplamente utilizados em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas e existe uma demanda muito significativa na produção de mais catalisadores. Após o uso, catalisadores gastos são removidos dos reatores e

substituídos por novos, a fim de manter a atividade catalítica. Essa necessidade de se manter um equilíbrio catalítico nas reações acaba por gerar grandes quantidades de resíduo. Só para se ter uma ideia, segundo Furimsky (1996), numa unidade de craqueamento pode ser produzido cerca de 6-9 toneladas / dia de resíduo sólido. Ele também apontou que, em escala mundial, a quantidade de catalisador exaurido pode chegar a 4.000.000 toneladas anualmente. Como possíveis alternativas de reutilizar esses catalisadores, Hsu *et al.* (1996) informaram que este material pode resistir a temperaturas superiores a 1.750 º C. Portanto, ele pode ser usado para o material à prova de fogo, ou poderia ser adicionado ao barro após prévio tratamento térmico para produção de valiosas formas de materiais tais como telhas cerâmicas, tijolos refratários e tijolos de isolamento.

Furimsky (1996) concluiu que a melhor maneira de reciclar catalisadores gastos é utilizá-los em concreto. Estes resíduos são, na verdade de grande valor para as indústrias de concreto. Para o cimento Portland, que é produzido a partir da reação de calcário e argila em um forno de alta temperatura, catalisadores exauridos podem substituir cerca de 6% das matérias-primas cimentícias, sendo o restante constituído de calcário (75%) e argila (19%). Hsu *et al.* informaram que 80% do resíduo de catalisadores são de SiO_2 e Al_2O_3, juntamente com algumas outras impurezas em quantidades mínimas. Testes realizados com estes catalisadores revelaram que eles não são perigosos. Foi relatado que catalisadores usados também foram utilizados na fabricação de tijolos. Estes tijolos contendo 5% de resíduo se mostraram ambientalmente seguros. Produtos de cerâmica feitos à base de catalisadores exauridos foram comparados com aqueles feitos a partir de caulim além de outros materiais e os resultados mostraram qualidade similar. Su *et al.* (2000) relataram que argamassas com 5-10% de substituição de cimento mostraram uma força de compressão maior do que o grupo de controle não substituído.

A grande demanda de areia como componente de material de construção tem levado a mais mineração, causando problemas como a exposição das fundações de pontes. Embora resíduos de catalisadores possam ser parcialmente substituídos por cimento em argamassas e concretos para atingir o valor econômico mais elevado, seria muito útil o uso deste material como substituinte ao agregado fino, visto que a dosagem de cimento é muito menor que a dosagem do agregado fino em concreto.

2.4. CIMENTO PORTLAND

Para melhor entender as características químicas e físicas das argamassas estudadas neste trabalho, serão descritos a seguir as propriedades gerais do cimento Portland.

2.4.1. DEFINIÇÃO

Cimento Portland é o produto obtido pela pulverização de *clinker* constituído essencialmente de silicatos hidráulicos de cálcio, com certa proporção de sulfato de cálcio natural, contendo, eventualmente, adições de certas substâncias que modificam suas propriedades ou facilitam seu emprego (Gonçalves *et al.*, 2007).

O *clinker* é um produto de natureza granulosa, resultante da calcinação de uma mistura daqueles materiais, conduzida até a temperatura de sua fusão incipiente.

2.4.2. CONSTITUINTES

Os constituintes fundamentais do cimento Portland são a cal (CaO), a sílica (SiO_2), e alumina (Al_2O_3), o óxido de ferro (Fe_2O_3), certa proporção de magnésia (MgO) e uma pequena porcentagem de anidrido sulfúrico (SO_3), que é adicionado após a calcinação para retardar o “tempo de pega” do produto. Tem ainda, como constituintes menores impurezas, óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e outras substâncias de menor importância. Os óxidos de potássio e sódio constituem os denominados álcalis do cimento (Filho, 2005).

Cal, sílica, alumina e óxido de ferro são os componentes essenciais do cimento Portland e constituem, geralmente, 95 a 96% do total na análise de óxidos. A magnésia, que parece permanecer livre durante todo o processo de calcinação, está usualmente presente na proporção de 2 a 3%, limitada, por Normas Mercosul (NM’s), a um máximo permissível de 5%. No Brasil, esse limite é um pouco superior (6,4%). Os óxidos menores comparecem em proporção inferior a 1%, excepcionalmente 2% (Siqueira, 2008).

A mistura de matérias-primas que contenha, em proporções convenientes, os constituintes anteriormente relacionados, finamente pulverizada e homogeneizada, é submetida à ação do calor no forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, que resulta na obtenção do clinker. Nesse processo ocorrem combinações químicas, principalmente no estado sólido, que conduzem à formação dos seguintes compostos:

- silicato tricálcico ($3CaO \bullet SiO_2 = C_3S$);
- silicato bicálcico ($2CaO \bullet SiO_2 = C_2S$);
- aluminato tricálcico ($3CaO \bullet Al_2O_3 = C_3A$);
- ferro aluminato tetracálcico ($4CaO \bullet Al_2O_3 \bullet Fe_2O_3 = C_4AFe$)

A análise química dos cimentos Portland resulta na determinação das proporções dos óxidos inicialmente mencionados. As propriedades do cimento são, entretanto, relacionadas diretamente com as proporções dos silicatos e aluminatos. As proporções destes últimos podem ser determinadas a partir do resultado da análise em óxidos. Denomina-se essa operação a determinação da composição potencial do cimento. Normalmente, usa-se para cálculo o chamado método de Bogue (Bogue, 1955).

A importância do conhecimento das proporções dos compostos constituintes do cimento reside na correlação existente entre estes e as propriedades finais do cimento e também do concreto.

O silicato tricálcico (C_3S) é o maior responsável pela resistência em todas as idades especialmente até o fim do primeiro mês de cura. O silicato bicálcico (C_2S) adquire maior importância no processo de endurecimento em idades mais avançadas, sendo largamente responsável pelo ganho de resistência a um ano ou mais.

O aluminato tricálcico (C_3A) também contribui para a resistência, especialmente no primeiro dia. O ferro aluminato de cálcio (C_4AFe) em nada contribui para a resistência.

O aluminato de cálcio (C_3A) muito contribui para o calor de hidratação, especialmente no início do período de cura. O silicato tricálcico é o segundo

componente em importância no processo de liberação de calor. Os dois outros componentes contribuem pouco para a liberação de calor.

O aluminato de cálcio, quando presente em forma cristalina, é o responsável pela rapidez de “pega”. Com a adição de proporção conveniente de gesso, o tempo de hidratação é controlado. O silicato tricálcico (C_3S) é o segundo componente com responsabilidade pelo “tempo de pega” do cimento. Os outros constituintes se hidratam lentamente, não tendo efeito sobre o “tempo de pega” (Souza *et al.*, 2003).

2.4.3. PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas do cimento Portland são consideradas sob três aspectos distintos: propriedades do produto em sua condição natural, em pó, da mistura de cimento e água e proporções convenientes de pasta e, finalmente, da mistura da pasta com agregado padronizado – as argamassas.

As propriedades da pasta e argamassa são relacionadas com o comportamento desse produto quando utilizado, ou seja, as suas propriedades potenciais para a elaboração de concretos e argamassas. Tais propriedades se enquadram em processos artificialmente definidos nos métodos e especificações padronizados, oferecendo sua utilidade quer para o controle de aceitação do produto, quer para a avaliação de suas qualidades para os fins de utilização dos mesmos.

2.4.3.1. DENSIDADE

A densidade absoluta do cimento Portland é usualmente considerada como 3,15, embora, na verdade, possa variar para valores ligeiramente inferiores. A utilidade do conhecimento desse valor se encontra nos cálculos de consumo do produto nas misturas geralmente feitas com base nos volumes específicos dos constituintes. Nas compactações usuais de armazenamento e manuseio do produto, a densidade aparente do mesmo é da ordem de 1,5.

Na pasta do cimento, a densidade é um valor variável com o tempo, aumentando à medida que progride o processo de hidratação. Tal fenômeno, de natureza extremamente complexa, é conhecido pelo nome de *retração*. Esta ocorre

nas pastas, argamassas e concretos. Pode atingir, em 24 horas, cerca de 7 mm por metro na pasta pura, 4,5 mm por metro na argamassa-padrão e 2 mm por metro em concretos dosados a 350 kg/cimento/m^3. (Siqueira, 2008)

2.4.3.2. FINURA

A finura do cimento é uma noção relacionada com o tamanho dos grãos do produto. É usualmente definida de duas maneiras distintas: pelo tamanho máximo do grão, quando as especificações estabelecem uma proporção em peso do material retido na operação de peneiramento em malha de abertura definida, e, alternativamente, pelo valor da superfície específica (soma das superfícies dos grãos contidos em um grama de cimento).

A finura, mais precisamente a superfície específica do produto, é o fator que governa a velocidade da reação de hidratação do mesmo e tem também sua influência comprovada em muitas qualidades de pasta, das argamassas e dos concretos.

O aumento da finura melhora a resistência, particularmente a resistência da primeira idade, diminui a exsudação e outros tipos de segregação, aumenta a impermeabilidade, a trabalhabilidade e a coesão dos concretos e diminui a expansão em autoclave. (Mozeto, 2006)

A finura do cimento é determinada naturalmente durante o processo de fabricação para controle do mesmo, como também nos ensaios de recepção do produto, quando deve estar dentro de limites determinados nas especificações correspondentes. As especificações brasileiras NBR 5732 (EB-1) e NBR 5733 (EB-2) prescrevem limite de retenção na peneira nº 200 de malha de 75 micra de abertura. Para o cimento Portland comum, o resíduo deixado nessa peneira não deve exceder 15% em peso. Para os cimentos Portland de alta resistência inicial, tal índice não deve baixar a 6%. A especificação admite, nesse caso, a determinação das superfícies específicas pelo turbidímetro de Wagner, não devendo, então, ser superior a 1900 cm^2 g^{-1} do valor obtido para essa superfície.

As peneiras empregadas na determinação da mistura de materiais pulverulentos têm características geométricas diferentes de um país para outro. No

Brasil, são geralmente utilizadas as peneiras americanas padronizadas pela ASTM. (ASTM – 2001)

Dias (2004), verificou ser impraticável a operação de separação de grãos de tamanhos inferiores a 60 micra. Foi desenvolvido, portanto, processos indiretos de análises granulométricas que se baseiam na medida de tempo de sedimentação de suspensões e na medida da permeabilidade à passagem de determinados fluidos através dos vazios intergranulares de amostras de cimento.

2.4.3.3. TEMPO DE PEGA

É um fenômeno artificialmente definido como o momento em que a pasta adquire certa consistência que a torna imprópria a um trabalho. Tal conceituação se estende, evidentemente, tanto à argamassa quanto aos concretos nos quais a pasta de cimento está presente e com o intuito de aglutinar os agregados (Siqueira, 2008).

No processo de hidratação, os grãos de cimento que inicialmente se encontram em suspensão vão-se aglutinando paulatinamente uns aos outros, por efeito de floculação, conduzindo à construção de um esqueleto sólido, finalmente responsável pela estabilidade da estrutura geral. O prosseguimento da hidratação em subseqüentes idades conduz ao endurecimento responsável pela aquisição permanente de qualidades mecânicas, características do produto acabado. A pega e o endurecimento são dois aspectos do mesmo processo de hidratação do cimento, vistos em períodos diferentes – a pega na primeira fase do processo e o endurecimento na segunda e última fase do mesmo (Siqueira, 2008).

A partir de certo tempo após a mistura, quando o processo de pega alcança determinado estágio, a pasta não é mais trabalhável, não admite operação de remistura. Tal período de tempo constitui o prazo disponível para as operações de manuseio das argamassas e concretos, após o qual esses materiais devem permanecer em repouso, em sua posição definitiva, para permitir o desenvolvimento do endurecimento (Neville, 1997).

A caracterização da pega dos cimentos é feita pela determinação de dois tempos distintos – o tempo de início e o tempo de fim de pega. Os ensaios são feitos com pasta de consistência normal, noção detalhada mais adiante, e, geralmente,

com o aparelho de Vicat. Nesse aparelho mede-se, em última análise, a resistência à penetração de uma agulha na pasta de cimento.

Têm sido tentados outros procedimentos para a medida de outras características físicas da mistura que conduzissem a uma melhor caracterização de fenômenos da pega. A medida da evolução do valor do atrito interno da pasta de cimento mostra claramente pontos de estreita correlação com os ensaios de penetração de agulha, confirmando, pelo crescimento rápido desse valor no intervalo entre o tempo de início e o fim de pega, a ocorrência de uma aglomeração de marcantes características mecânicas no interior da massa durante essa fase do processo de hidratação (Siqueira, 2008).

Medições feitas sobre os valores de velocidade de propagação do som durante o início de hidratação das pastas têm mostrado pontos característicos coincidentes com os tempos de início e fim de pega definidos por penetração da agulha. O mesmo ocorre no exame dos valores de resistência elétrica a correntes de alta frequência, onde as curvas também mostram pontos característicos coincidentes com os tempos de início e fim de pega. Não há dúvida de que, embora artificialmente definido o fenômeno, ele corresponde a uma realidade física caracterizada por pontos importantes no desenvolvimento do processo de endurecimento de aglomerante nos seus primeiros tempos de vida. (Siqueira, 2008).

2.4.3.4. PASTA DE CIMENTO

A ocorrência da pega do cimento deve ser regulada tendo-se em vista os tipos de aplicação do material, devendo-se processar ordinariamente em períodos superiores a uma hora após o inicio da mistura. Nesse prazo são desenvolvidas as operações de manuseio do material, mistura, transporte, lançamento e adensamento. Há casos, entretanto, em que o tempo de pega deve ser diminuído ou aumentado.

Nas aplicações em que se deseja uma pega rápida, como, por exemplo, nas obturações de vazamentos, são empregados aditivos ao cimento, conhecidos com o nome de aceleradores de pega. Dois exemplos de aceleradores são o cloreto de cálcio e o silicato de sódio (Siqueira, 2008).

Contrariamente, em outros processos tecnológicos, ressalta-se a conveniência de um tempo de pega mais longo, como, por exemplo, nas operações de injeção de pastas e argamassas e nos lançamentos de concretos sob água, quando então se empregam aditivos denominados retardadores. Entre estes, citam-se os açucares ordinários, a celulose e outros produtos orgânicos. Alguns cimentos oferecem raramente o fenômeno da falsa pega, que tem as características da pega ordinária, ocorrendo em período mais curto e não correspondendo, entretanto, à evolução já descrita para o fenômeno. Trata-se de uma anomalia, geralmente atribuída ao comportamento do gesso adicionado ao cimento, no processo de manufatura, e que pode ser corrigida por destruição do incipiente esqueleto sólido e formação mediante ação enérgica de mistura ou remistura.

O tempo de pega do cimento é determinado, como já foi dito, por ensaio do aparelho de Vicat. A pasta é misturada em proporção que conduz a uma consistência denominada normal. Essa consistência normal é verificada no mesmo aparelho de Vicat, utilizando-se a chamada sonda de Tetmajer, um corpo cilíndrico, metálico, liso de 10mm de diâmetro e terminado em seção reta. A sonda é posta a penetrar verticalmente em pasta fresca por ação de um peso total (incluindo a sonda) de 300g. Na Fig. 2.1 está representado o aparelho de Vicat.

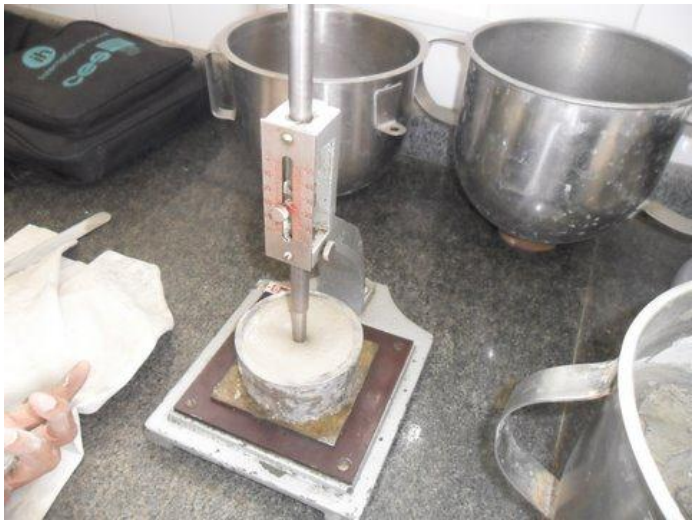


Figura 2.1 - Aparelho de Vicat

No ensaio de consistência da pasta, a sonda penetra e estaciona a certa distancia do fundo do aparelho. Essa distancia, medida em milímetros, é denominada índice de consistência. A pasta, preparada para ensaios de tempo de

pega, deve ter uma consistência normal de 6 mm, isto é, a sonda de Tetmajer deve estacionar à distância de 6 mm do fundo da amostra.

Essa amostra de consistência normal é ensaiada nesse mesmo aparelho à penetração de uma agulha corpo cilíndrico circular, com 1 mm^2 de área de seção e terminando em seção reta. A amostra é ensaiada periodicamente à penetração pela agulha de Vicat, determinando-se o tempo de início da pega quando esta deixa de penetrar até o fundo da pasta, ou melhor, ao ficar distanciada do fundo 4 mm. Os ensaios são prosseguidos até a determinação do tempo de fim de pega, quando a agulha não penetra nada mais na amostra, deixando apenas uma imperceptível marca superficial.

2.4.3.5. RESISTÊNCIA

A resistência mecânica dos cimentos é determinada pela ruptura à compressão de corpos-de-prova feitos com argamassa. A forma do corpo de prova, suas dimensões, o traço da argamassa, sua consistência e o tipo de areia empregado são definidos nas especificações correspondentes, e constituem características que variam de um país para outro.

Quase todos adotam cubos de arestas de 5 a 7 cm, predominando esta última dimensão. Apenas no Brasil e no Uruguai empregam-se corpos-de-prova de forma cilíndrica. No Brasil, o corpo-de-prova é um cilindro de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro. A consistência da argamassa é determinada pelo ensaio de escorregamento da argamassa normal sobre mesa cadente. O processo é descrito pormenorizadamente no método NBR NM 67. Molda-se com argamassa um corpo-de-prova de formato tronco de cone, tendo como diâmetros das bases 125 e 80 mm e como altura 65 mm sobre uma plataforma lisa de um mecanismo capaz de promover quedas de 14 mm de altura. No ensaio são executadas trinta quedas em trinta segundos (ver fig. 2.2).

Fig. 2.2: Mesa cadente para ensaio de consistência

A base inferior do cone moldado espalha-se e a medida do diâmetro final é definida como índice de consistência da argamassa. Diz-se que a consistência é normal quando esse diâmetro alcança 165 mm.

Neste projeto, as argamassas são constituídas pela mistura de cimento, areia normal e o catalisador exaurido de Ni em três diferentes proporções dos materiais secos. A água a ser adicionada foi determinada para se conseguir a consistência normal anteriormente definida. O ensaio requereu, portanto, algumas tentativas.

Os corpos-de-prova assim executados são conservados em câmara úmida por 24 horas e a seguir imersos em água até a data do rompimento. Este se processa geralmente nas idades de 3, 7 e 28 dias. Para o cimento Portland ordinário, a especificação brasileira NBR 5732 (EB-1) exige, aos três dias de idade, resistência mínima de 8 MPa. Aos sete dias, 15 MPa e, aos 28 dias, 25 MPa. (Siqueira, 2008).

2.4.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS

As propriedades químicas do cimento Portland estão diretamente ligadas ao processo de endurecimento por hidratação. Ainda não se conhecem com muita precisão as reações e os compostos envolvidos no processo de endurecimento, restando muitas questões a serem esclarecidas. O processo é complexo, admitindo-se, atualmente, que se desenrolem em desenvolvimentos que compreendem a dissolução na água, precipitações de cristais e gel com hidrólises e hidratações dos componentes do cimento.

Os compostos anidros do cimento Portland reagem com a água, por hidrólise, dando origem a numerosos compostos hidratados. De forma abreviada são conhecidas algumas das principais reações de hidratação.

a. *O $3CaO.Al_2O_3$ é o primeiro a reagir, da seguinte forma:*

$$3CaO.Al_2O_3 + CaO + 12H_2O \rightarrow Al_2O_3 . 4CaO . 12H_2O$$

A seguir, o silicato tricálcico (C_3S) se hidrolisa, isto é, separa-se em silicato bicálcico (C_2S) e hidróxido de cal. Este último precipita como cristal da solução supersaturada de cal.

b. *O $3CaO.SiO_2$ reage a seguir:*

$$3CaO.SiO_2 + 4{,}5H_2O \rightarrow SiO_2 . CaO . 2{,}5H_2O + 2Ca(OH)_2$$

$$2[3CaO.SiO_2] + 6H \rightarrow 3CaO.2SiO_2 . 3H_2 + 3Ca(OH)_2$$

O silicato bicálcico existente, resultante da hidrólise, combina-se com a água no processo de hidratação, adquirindo duas moléculas de água e depositando-se, a temperaturas ordinárias, no estado de gel.

c. $2CaO.SiO_2 + 3{,}5H_2O \rightarrow SiO_2 . CaO . 2{,}5H_2O + Ca(OH)_2$

$$2[2CaO . SiO_2] + 3H_2O \rightarrow 3CaO . 2SiO_2 . 4H + Ca(OH)_2$$

Esse processo, quando conduzido em temperaturas elevadas, resulta numa estrutura de natureza cristalina. Os dois últimos constituintes principais do cimento, o

aluminato tricálcico e o ferro aluminato de cálcio, se hidratam, resultando, do primeiro, cristais de variado conteúdo de água e, do segundo uma fase amorfa gelatinosa. Essa etapa é realmente rápida no *clinker* simplesmente pulverizado. O aluminato tricálcico presente é, de um modo geral, considerado o responsável pelo início imediato do processo de endurecimento. O produto, nessas condições, é de pega rápida. Como se sabe, o cimento, nessas condições, é material inútil para a construção civil, impossibilitando qualquer manuseio pela rapidez da pega. Também é conhecido que a correção se efetua pela adição de sulfato de cálcio hidratado natural, gipsita, ao *clinker* antes da operação de moagem final.

d. *Reação de retardo do endurecimento - utilizando gesso*

$2[3CaO.Al_2O_3] + CaSO_4 . 2H_2O \rightarrow 3CaO . 2Al_2O_3 . 3CaSO_4 . 31H_2O$ (etringita)

$3CaO.Al_2O_3 + CaSO_4 . 2H_2O \rightarrow 3CaO . Al_2O_3 . CaSO_4 .12H_2O$

As investigações demonstraram que a ação do gesso no retardamento do tempo de pega se prende ao fato de ser muito baixa a solubilidade dos aluminatos anidros em soluções supersaturadas de gesso. O processo prossegue em marcha relativamente lenta pela absorção do sulfato, mediante a produção de sulfoaluminato de cálcio e outros compostos que, precipitados, abrem caminho para a solubilização dos aluminatos mais responsáveis pelo inicio da pega, já então em época conveniente.

O fenômeno de falsa pega não é ainda claramente compreendido. Admite-se, em geral, que as causas mais frequentes são a desidratação do gesso a formas instáveis de sulfato de cálcio, ocorridas durante a operação de moedura, onde a temperatura se eleva acima de 130ºC. Nessas circunstâncias, o cimento produzido contém sulfato de cálcio hidratável, que seria o responsável pela falsa pega (Siqueira, 2008).

2.4.4.1. ESTABILIDADE

A estabilidade do cimento é uma característica ligada à ocorrência eventual de indesejáveis expansões volumétricas posteriores ao endurecimento do concreto e resulta da hidratação de cal e magnésia livre nele presentes. Quando o cimento contém apreciáveis proporções de cal livre (CaO), esse óxido, ao se hidratar posteriormente ao endurecimento, aumenta de volume, criando tensões internas que conduzem a microfissuração, e pode terminar na desagregação mais ou menos completa do material. Isso pode ocorrer quando prevalecem temperaturas superiores a 1900 ºC no processo de fabricação do clinker e resulta na supercalcinação da cal. Este óxido, como se sabe, hidrata-se de maneira extremamente lenta, conduzindo a indesejável expansão em época posterior ao endurecimento do material. Tal fenômeno ocorre com maior razão com o óxido de magnésio, motivo pelo qual as especificações limitam a proporção da presença desses constituintes no cimento (Siqueira, 2008).

Determina-se a estabilidade do cimento pelos ensaios de expansão em autoclave onde a pasta de cimento é submetida a um processo acelerado de endurecimento em temperatura elevada, de modo a fazer aparecer, em sua provável grandeza, a expansão resultante da hidratação, tanto da cal quanto da magnésia livre. No Brasil, utiliza-se, para esse ensaio, a chamada agulha de Le Chatelier que é constituída por uma forma cilíndrica de chapa de latão com 30 mm de altura e 30 mm de diâmetro, com uma fenda aberta segundo uma geratriz. Soldadas às bordas dessa fenda estão duas hastes destinadas a multiplicar a medida da abertura, que aumenta com a expansão do núcleo de pasta soldada no interior do cilindro. No método MB 3435 da ABNT, esse ensaio é descrito em detalhe e é constituído, em linhas gerais, da moldagem, cura do corpo-de-prova imerso em água na temperatura ambiente, durante 12 horas, e subsequente aquecimento do corpo-de-prova em água conduzida lentamente à fervura, durante cinco horas ou mais. O valor da expansibilidade é medido nas pontas das agulhas em milímetros, não podendo ultrapassar os limites descritos pelas especificações de qualidade do cimento (no Brasil, a NBR 5732 e a NBR5733). Este ensaio também pode ser feito a frio.

2.4.4.2. CALOR DE HIDRATAÇÃO

Durante o processo de endurecimento do cimento, considerável quantidade de calor se desenvolve nas reações de hidratação. Essa energia térmica produzida é de grande interesse para o engenheiro, principalmente pela elevação de temperatura, resultante nas obras volumosas, a qual conduz ao aparecimento de trincas de contração ao fim do resfriamento da massa. O desenvolvimento de calor varia com a composição do cimento, especialmente com as proporções de silicato e aluminato tricálcicos.

O valor do calor de hidratação do cimento Portland ordinário varia entre 85 e 100 cal g^{-1}, reduzindo-se a 60 a 80 cal g^{-1} nos cimentos de baixo calor de hidratação.

Os valores do calor de hidratação dos constituintes do cimento encontram-se na Tabela 2.3

Tabela 2.3: Calor de hidratação para os constituintes do cimento

Constituintes	Calor de Hidratação (cal g^{-1})
C_3S	120
C_2S	62
C_3A	207
C_4AF	100
Magnésia	203
Cal	279

Fonte: Siqueira, 2008

O método mais comum para a determinação do calor de hidratação consiste em medir o calor de dissolução de cimento não hidratado e de cimento hidratado em uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico: a diferença entre dois valores representa o calor de hidratação. Este método é descrito na BS 4550 e é semelhante ao método ASTM C186-94.

A rigor, o calor de hidratação, como é determinado, consiste do calor químico das reações de hidratação e do calor de adsorção da água na superfície do gel

formado pelo processo de hidratação. Este último calor responde por cerca de um quarto do total do calor de hidratação.

Para efeitos práticos, não é necessariamente a quantidade total de calor de hidratação que preocupa, mas, sim, a velocidade com que esse calor se desprende. Para os cimentos Portland de uso corrente, Bogue (1955) observou que cerca de metade do calor total se desprende entre 1 dia e 3 dias, cerca de três quartos aos 7 dias e 83% a 91% do total em 6 meses. O valor real do calor de hidratação depende da composição química do cimento e muito aproximadamente igual à soma dos calores de hidratação dos compostos quando hidratados isoladamente (Neville, 1997).

2.4.4.3. RESISTÊNCIA AOS AGENTES AGRESSIVOS

Nos concretos em contato com a água e com a terra podem ocorrer fenômenos de agressividade. As águas, assim como as terras, podem conter substâncias químicas suscetíveis a reações com certos constituintes do cimento presentes nos concretos. Nestes últimos, o cimento constitui o elemento mais suscetível ao eventual ataque, já que os agregados são de natureza predominantemente inerte. Os silicatos de cálcio mais ou menos hidratados e principalmente a cal hidratada, presentes no cimento hidratado, são os elementos submetidos a ataque químico. O hidróxido de cálcio presente na proporção de 15 a 20% do peso do cimento original constitui o ponto mais vulnerável (Siqueira, 2008).

As águas puras, de fontes graníticas ou oriundas do degelo atacam o cimento hidratado por dissolução da cal existente. Essa dissolução alcança cerca de 1,3 g L^{-1} nas temperaturas correntes. Águas puras renovadas acabam levando toda a cal existente no cimento hidratado, após o que começam, com menor intensidade, a dissolver os próprios silicatos e aluminatos (Siqueira, 2008).

As águas ácidas, como por exemplo, a água de chuva, com certa proporção de gás carbônico dissolvido, age sobre a cal do cimento hidratado segundo processo que varia em função da concentração do CO_2. Se a concentração é baixa, o sal formado é o carbonato de cálcio, pouco solúvel, o qual obstrui os poros constituindo proteção a ataques posteriores. Se a concentração for relativamente alta, o

carbonato formado é dissolvido como bicarbonato, prosseguindo o ataque até completa exaustão da cal presente. Os sais de cálcio são atacados em seguida.

As águas podem ser igualmente agressivas quando contêm outros ácidos, como acontece com os resíduos industriais e águas provenientes de charcos contendo ácidos orgânicos. Tanto num caso como no outro, há exaustão da cal, e um ataque posterior dos sais constituintes do cimento hidratado deixa no concreto um esqueleto sem coesão e inteiramente prejudicado nas suas características mecânicas e outras. Para estimar a resistência química de um cimento à água pura e acida, é útil conhecer seu índice de Vicat, isto é, a relação sílica mais alumina dividida por cal. Se for inferior a um, tem-se o cimento rico em cal, como o Portland, portanto um cimento facilmente atacável. Se, ao contrário, o índice for superior a um, cimento aluminoso, cimento metalúrgico, cimento pozolânico, trata-se de material pobre em cal e capaz de resistir à agressividade da água dissolvente.

A água sulfatada ataca o cimento hidratado por reação do sulfato com aluminato, produzindo um sulfoaluminato com grande aumento de volume. Essa expansão interna é responsável pelo fissuramento que, por sua vez, facilita o ataque, conduzindo o processo a completa deterioração do material. Águas paradas, contendo mais de meio grama de sulfato de cálcio/litro, e águas correntes com mais de 0,3 g L^{-1} podem, em geral, ser consideradas perigosas (Siqueira, 2008).

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo são apresentados os procedimentos de caracterização dos materiais e as técnicas experimentais utilizadas na fabricação das matrizes cimentícias.

3.2. RESÍDUO CATALÍTICO

3.2.1. OBTENÇÃO

Foi utilizado o resíduo sólido industrial gerado pela Indústria BOM BRASIL em substituição parcial ao agregado fino convencionalmente utilizado (areia de Alagoinhas). A coleta do resíduo foi feita nas instalações desta empresa com base na norma ABNT NBR 10007. As amostras foram retiradas pela parte superior dos sacos recipientes, evitando-se fazer furos adicionais por onde o material pudesse vazar. Por se tratar de um material heterogêneo, foram coletadas amostras do resíduo de diferentes pontos de coleta para que assim os resultados das análises pudessem traduzir mais fielmente os valores dos parâmetros desejados (USEPA, 1986). A porção coletada foi obtida de toda a seção vertical, em pontos opostos e em diagonal, passando pelo centro. A coleta do resíduo foi realizada nas instalações da Indústria Bom Brasil que situa-se na enseada dos Tainheiros, na cidade de Salvador – BA. A foto ilustrada na Figura 3.1 mostra as instalações desta empresa.

Figura 3.1: Instalações da Indústria Bom Brasil Óleo de Mamona LTDA. Dezembro/2011

3.2.2. GRANULOMETRIA

Um estudo granulométrico deste material foi realizado para investigar a sua adequação como agregado miúdo. Para isso, foi utilizado um jogo de peneiras (4,8; 2,4; 1,2; 0,6; 0,42; 0,30; 0,15; 0,075 mm) e balança de precisão como equipamentos. A metodologia seguida foi estabelecida pela norma NBR 7217.

3.2.3. MASSA ESPECÍFICA

A massa específica do resíduo foi determinada pelo método do frasco volumétrico de Lê Chatelier conforme a norma da ABNT NBR NM 23:2001. Após 24hrs de estabilização da temperatura dos frascos em banho-maria, foi adicionado uma fração da amostra do resíduo em água e o mesmo não solubilizou. Então, o teste foi repetido em querosene conforme mostra a Figura 3.2.

Figura 3.2: Frasco volumétrico de Lê Chatelier

3.2.4. METODOLOGIA ANALÍTICA

3.2.4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

No procedimento de preparo das amostras, foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico concentrado, HNO_3 65% ($m.m^{-1}$) (Merck, Alemanha), purificado em destilador de ácidos (Milestone, *sub-boiling distilation*), peróxido de hidrogênio, H_2O_2 30 % ($v\ v^{-1}$) (Merck, Alemanha) e água ultra-pura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm^{-1}, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Soluções multielementar foram preparadas a partir de solução padrão 1000 mg g^{-1} (Chemis High Purity) do seguintes elementos: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Todas as vidrarias usadas foram previamente descontaminadas por meio de imersão em solução de ácido nítrico a 50% ($v\ v^{-1}$) por 24 horas, seguida de enxague com água destilada e deionizada.

3.2.4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas três amostras do RSIN (replicata) para a realização da análise química multielementar. Estas passaram por um processo de homogeneização, sendo maceradas com pistilo e grau antes da destruição parcial da matéria orgânica. Elas foram decompostas empregando-se um forno de micro-ondas com cavidade, modelo ETHOS EZ (Microwave Digestion Labstation, Milestone, Sorisole, Itália), sendo pesados cerca de 0,250 g de amostra em frasco de TMF (PTFE modificado). A estes foram adicionados 12 mL de água régia (3 mL de HNO_3 + 9 mL de HCl) e a mistura resultante foi aquecida conforme o programa mostrado na Tabela 3.1. Após o devido resfriamento, as soluções das amostras foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos e o volume das soluções completado a 50 mL com água. A partir destas, foram retiradas alíquotas de 1 mL e transferidas para outros balões volumétricos de 10 mL para se obter soluções dez vezes menos concentradas. Este recurso fez-se necessário para garantir que os elementos em maior concentração ficassem dentro da faixa de trabalho da curva analítica.

Tabela 3.1: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas

Etapas	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (ºC)	P (Bar)
1	3	750	100	35
2	2	750	100	33
3	5	1000	180	35
4	10	1000	180	35
5	5	-	-	-

3.1.1.1. DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS

Os analitos foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) simultâneo com visão axial (Vista Pro Varian, Mulgrave, Austrália) cujas condições operacionais são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características e parâmetros operacionais de medida do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Características	ICP OES Varian Vista PRO
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Detector sólido CCD	(167-785 nm)
Sistema óptico – Policromador	Grade de difração *Echelle* e prisma de dispersão de CaF_2
Câmara de nebulização	*Sturman-Masters*
Nebulizador	Ranhura em V (*V-Groove*)
Potência de medida (W)	1200
Tempo de integração do sinal (s)	1,0
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	1,5
Vazão gás de nebulização (L min^{-1})	0,80
Vazão de bombeamento da amostra (mL min^{-1})	0,70

Por meio da espectroscopia de emissão ótica, os seguintes parâmetros foram avaliados: linearidade, sensibilidade e limite de detecção. A Tabela 3.3 exibe estes valores mencionados para cada analito. O limite de detecção (LD) foi calculado em

termos do desvio-padrão das medidas do branco. A sensibilidade do método foi definida pelo coeficiente angular da curva de calibração de cada analito. O preparo das soluções multielementares da curva analítica baseou-se na medida da acidez residual da amostra a fim de garantir as mesmas condições a que o analito estaria sujeito durante a análise.

Tabela 3.3: Coeficiente de correlação, sensibilidade e limite de detecção dos analitos.

Elementos	λ* (nm)	Coeficiente de correlação	Sensibilidade	LD** (mg L^{-1})
Al	396,15	0,9998	17230	0,000018
As	188,98	0,9980	221,86	0,0044
Ba	455,40	0,9996	563997	0,0000007
Ca	396,85	0,9995	1286534	0,0000001
Cd	226,50	0,9998	38869	0,000006
Cr	267,72	0,9999	26741	0,000010
Cu	327,40	0,9999	15882	0,000018
Fe	238,20	0,9999	28262	0,000012
Mn	257,61	0,9997	106598	0,000003
Ni	216,56	0,9998	5142,8	0,000055
Pb	220,35	0,9998	1567,97	0,00018
Zn	213,86	0,9999	23149	0,000011

* λ – comprimento de onda
*LD – Limite de detecção

3.2.5. ENSAIOS AMBIENTAIS

3.2.5.1. LIXIVIAÇÃO

Lixiviação é o processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias inorgânicas presentes na amostra sólida, por meio de dissolução no meio extrator. A Norma Brasileira utiliza o equipamento do tipo jar-test, de agitação contínua, velocidade indefinida, proporção resíduo/meio extrator (1:16). Esta norma utiliza como meio lixiviante a água deionizada e controla o pH com ácido acético 0,5 mol L^{-1} (pH = 5).

Neste ensaio pesou-se 100 g de uma amostra representativa de resíduo, com partículas menor ou igual a 9,5 mm de diâmetro. Em seguida, a amostra pesada e 2000 mL da solução de extração foram transferidas para o frasco de lixiviação. O frasco ficou fechado e mantido sob agitação no agitador rotatório com uma rotação

de 30 rpm por 18 horas. Após este período, a amostra foi filtrada em filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm. Assim, foi obtido o extrato lixiviado do resíduo a ser analisado.

Existem duas soluções de extração, onde a n°1 possui o pH de 4,93 e a n°2 possui o pH de 2,88, sendo que antes da realização do ensaio deve-se determinar qual das soluções será utilizada. Para isto, foi pesado cerca de 5,0 g do resíduo, com partículas menores que 9 mm de diâmetro, e transferido para um béquer junto com 96,5 mL de água deionizada, coberto o béquer com vidro de relógio e agitado vigorosamente por 5 minutos com agitador magnético. Ao se medir o pH, observou que este foi menor ou igual a 5,0. Logo, a solução n°1 foi a solução utilizada no ensaio. Caso, o pH fosse maior que 5,0, seria necessário proceder da seguinte forma: adicionar 3,5 mL de HCl 1 mol L^{-1}, homogeneizar a solução, cobrir com vidro relógio e aquecer a 50°C por 10 minutos. Após resfriamento, mede-se o pH, se este for menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução n°1 e se for maior que 5,0 utiliza-se a solução n°2 no ensaio (ABNT NBR 10005, 2004).

O tempo de duração do ensaio foi de 18 horas. Para a obtenção da fase líquida utilizou-se equipamento de filtração adaptado a uma bomba de vácuo e filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm. A escolha do método analítico esteve sujeito à espécie química. É o que mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Métodos Analíticos utilizados no ensaio de lixiviação.

PARÂMETROS	MÉTODOS
Arsênio	Geração de hidretos
Bario	Espectrofotometria de absorção atômica
Cadmio	Espectrofotometria de absorção atômica
Chumbo	Espectrofotometria de absorção atômica
Cromo total	Espectrofotometria de absorção atômica
Fluoreto	Potenciometria
Mercúrio	Geração de hidretos
Prata	Espectrofotometria de absorção atômica
Selênio	Geração de hidretos

As analises foram realizadas pela ENVLAB (Análises Laboratoriais Químicos e Industriais) segundo a norma NBR 10005:2004. O fluxograma representado na Figura 3.3 descreve o procedimento da NBR 10.005 que foi adotado na execução dos ensaios em laboratório.

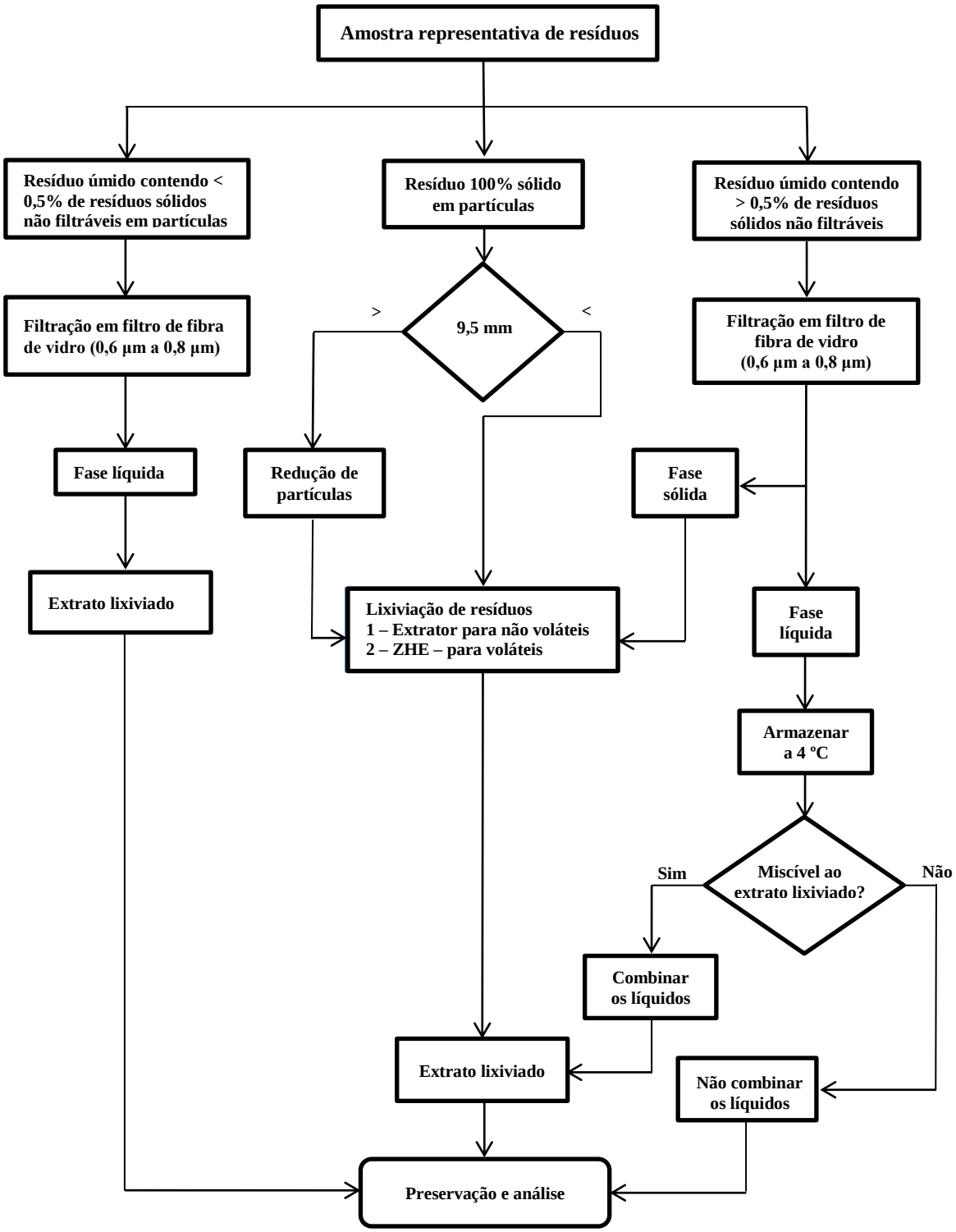


Figura 3.3: Fluxograma de Extração para teste de lixiviação – NBR 10005

3.2.5.2. SOLUBILIZAÇÃO

Este ensaio é regido pela norma NBR 10006 que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio o ambiente e a saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. A amostra submetida à análise foi coletada conforme as condições citadas na NBR 10007. A ABNT apresenta o número de amostras a serem coletadas em função do tipo de resíduo e do local onde se deseja retirar as amostras. Esta Norma traz as exigências necessárias para que na operação de amostragem sejam mantidas as características do resíduo. De acordo com USEPA (1986), os resultados das análises somente terão valor se a massa do resíduo tomada representar corretamente a composição e as propriedades do resíduo como um todo.

Na realização do ensaio, colocou-se uma amostra representativa de 250 g de massa seca do resíduo em um frasco de 1500 mL. Em seguida, foram adicionados 1000 mL de água deionizada mantendo agitação com baixa velocidade por um período de 5 minutos. Após o período de sete dias, a solução foi filtrada, para ser submetida às análises químicas. Para a obtenção da fase líquida utilizou-se equipamento de filtração adaptado a uma bomba de vácuo e filtros com porosidades entre 0,6 µm a 0,8 µm. Os parâmetros do extrato solubilizado foram determinados de acordo com as metodologias descritas no Standard methods for the examination of water and wastewater - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods (USEPA, 2008). Na Figura 3.4 são mostradas as etapas seguidas neste teste para a classificação tanto do resíduo como das argamassas conforme a NBR ABNT 10004.

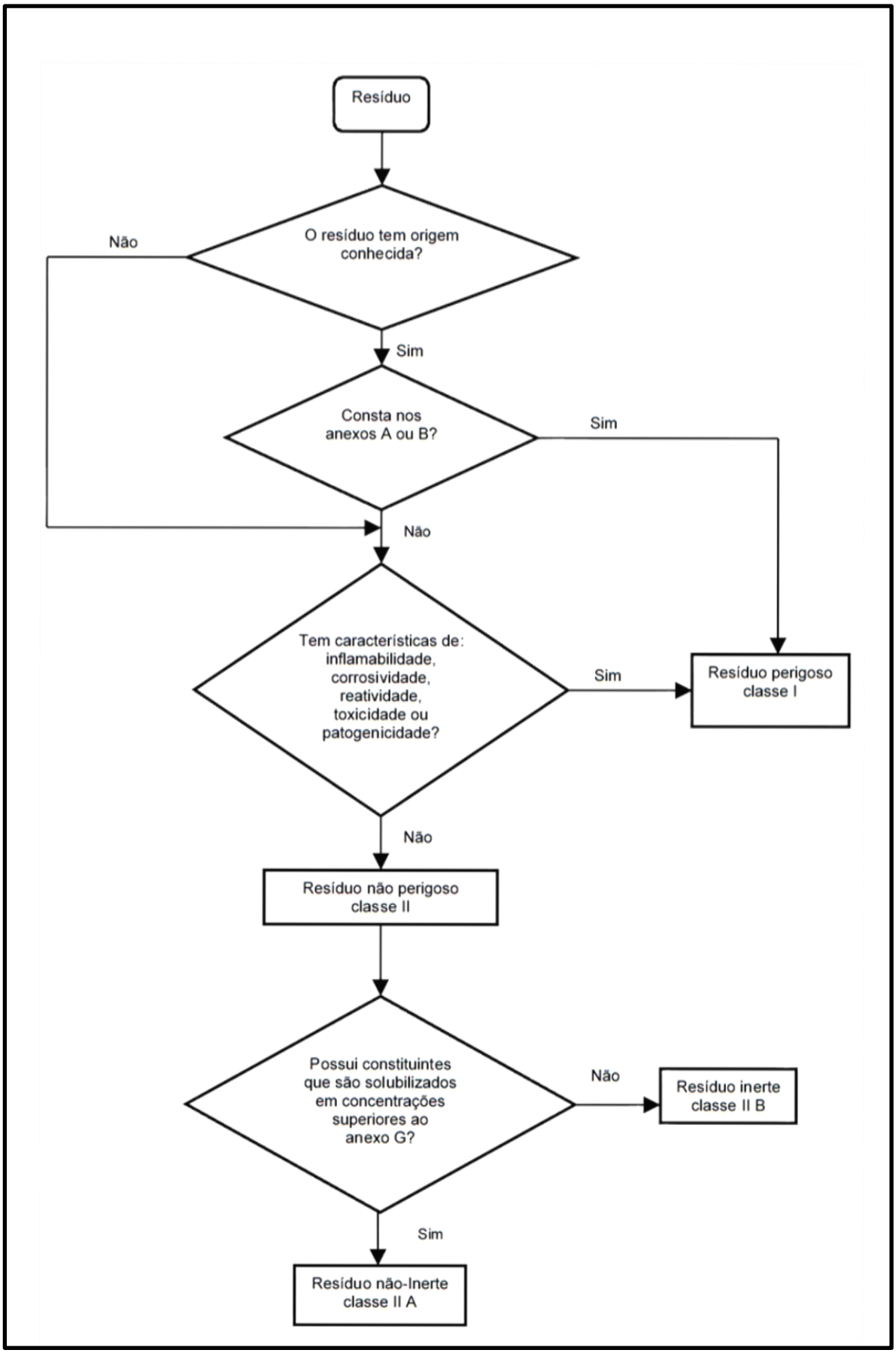


Figura 3.4: Caracterização e classificação de resíduos

3.3. CIMENTO

O aglomerante empregado na preparação das argamassas e das pastas foi o CP II E-40 da MIZU. Este cimento tem como características principais a regularidade nas propriedades físico-químicas, resistências iniciais e finais elevadas e maior plasticidade. É um cimento Portland do tipo composto e contem cerca de 40% de escoria de alto forno. Suas propriedades químicas e físicas são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Propriedades químicas e físicas do cimento CP II E-40.

Propriedades químicas e físicas	**CP II E-40**
CaO (%)	49,4
SiO_2 (%)	28,3
Al_2O_3 (%)	8,90
Fe_2O_3 (%)	3,15
MgO (%)	2,82
K_2O (%)	0,76
SO_3 (%)	1,80
CO_2 (%)	4,95
Resíduo insolúvel(%)	1,72
Densidade (g/cm^3)	3,04
Inicio de pega (min)	137
Fim de pega (min)	196

Fonte: Magalhães, 2007

No presente trabalho foi realizado um estudo do comportamento desse cimento com relação ao início e fim de sua pega. A norma brasileira seguida neste ensaio, a NBR NM 65:2003 - Cimento Portland – Determinação do tempo de pega, utiliza a pasta de consistência normal (NM 43:2002) e o aparelho de Vicat. Também define no item 3.1 o conceito de tempo de inicio de pega: "*É, em condições de ensaio normalizadas, o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa base*". Já para o fim de pega, o item 3.2 define que este tempo ocorre quando a agulha estabiliza a 0,5 mm na pasta.

3.4. AREIA

A determinação da composição granulométrica da areia utilizada neste trabalho foi baseada no método de ensaio regimentado pela norma NBR 7217. O agregado conhecido como areia de Alagoinhas foi passado em sete peneiras com malhas de diferentes tamanhos (4,8 mm a 0,075 mm) para ser caracterizado quanto ao tamanho e à distribuição de suas partículas.

3.5. ÁGUA

A água utilizada na fase experimental de moldagem dos corpos de prova foi a proveniente da rede de abastecimento da cidade de Feira de Santana - BA. Para as análises das propriedades físico-químicas do resíduo e das argamassas foi utilizada água ultrapura milli-Q.

3.6. PASTA

A determinação do fator água no cimento se faz necessário para estabelecer a melhor rentabilidade em suas aplicações. A quantidade de água no cimento está ligada diretamente ao tempo de pega, que por sua vez, tem em vista os tipos de aplicações do material. Além disso, o fator água/cimento é o principal parâmetro controlado na dosagem, pois se credita a ele a responsabilidade por 95% das variações na resistência do concreto. Assim, seu estudo se faz necessário para uma melhor compreensão das propriedades do cimento conforme mistura de água. Neste estudo, a pasta (simples mistura de aglomerante e água) foi obtida com diferentes proporções água/cimento de forma a conduzir a uma consistência ideal. Essa consistência foi verificada no aparelho de Vicat seguindo a norma regulamentadora desse ensaio, a NBR NM 43:2002. As pastas foram preparadas em um misturador mecânico (Figura 3.5) e moldadas em corpos cilíndricos (Figura 3.6) visando obter consistência normal de 6 mm ± 1 mm. O ensaio foi repetido até se obter a consistência desejada.

Figura 3.5: Misturador mecânico

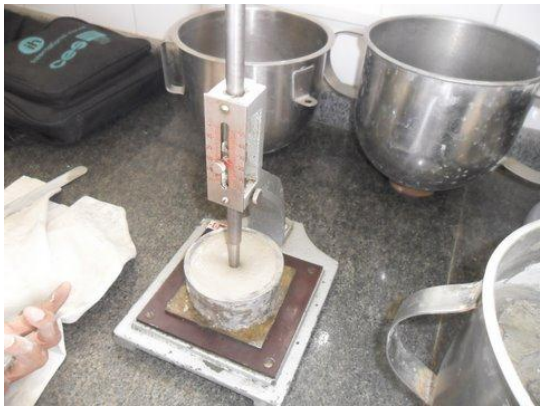


Figura 3.6: Ensaio de consistência

3.7. ARGAMASSA

3.7.1. DOSAGEM

As argamassas (misturas de aglomerante, agregado miúdo e água) foram elaboradas segundo o fluxograma representado pela Figura 3.7 que ilustra o esquema geral utilizado na sua preparação, obtenção e caracterização. O aglomerante utilizado nesse estudo foi o cimento Portland CP II E-40. A substituição do agregado miúdo foi adotada porque a granulometria do resíduo é similar a da areia e por acreditar que o resíduo não seja reativo, ou seja, não teria reação pozolânica considerável. Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2005), agregados miúdos são “agregados cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 4,75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 150 µm, em ensaio realizado de acordo com a ABNT NBR NM 248, com peneiras definidas pela ABNT NBR NM ISO 3310-1”. Desta forma, foram preparados quatro traços de argamassa com 0% (grupo de controle), 5%, 10% e 15% de substituição da areia de Alagoinhas pelo catalisador exaurido de níquel.

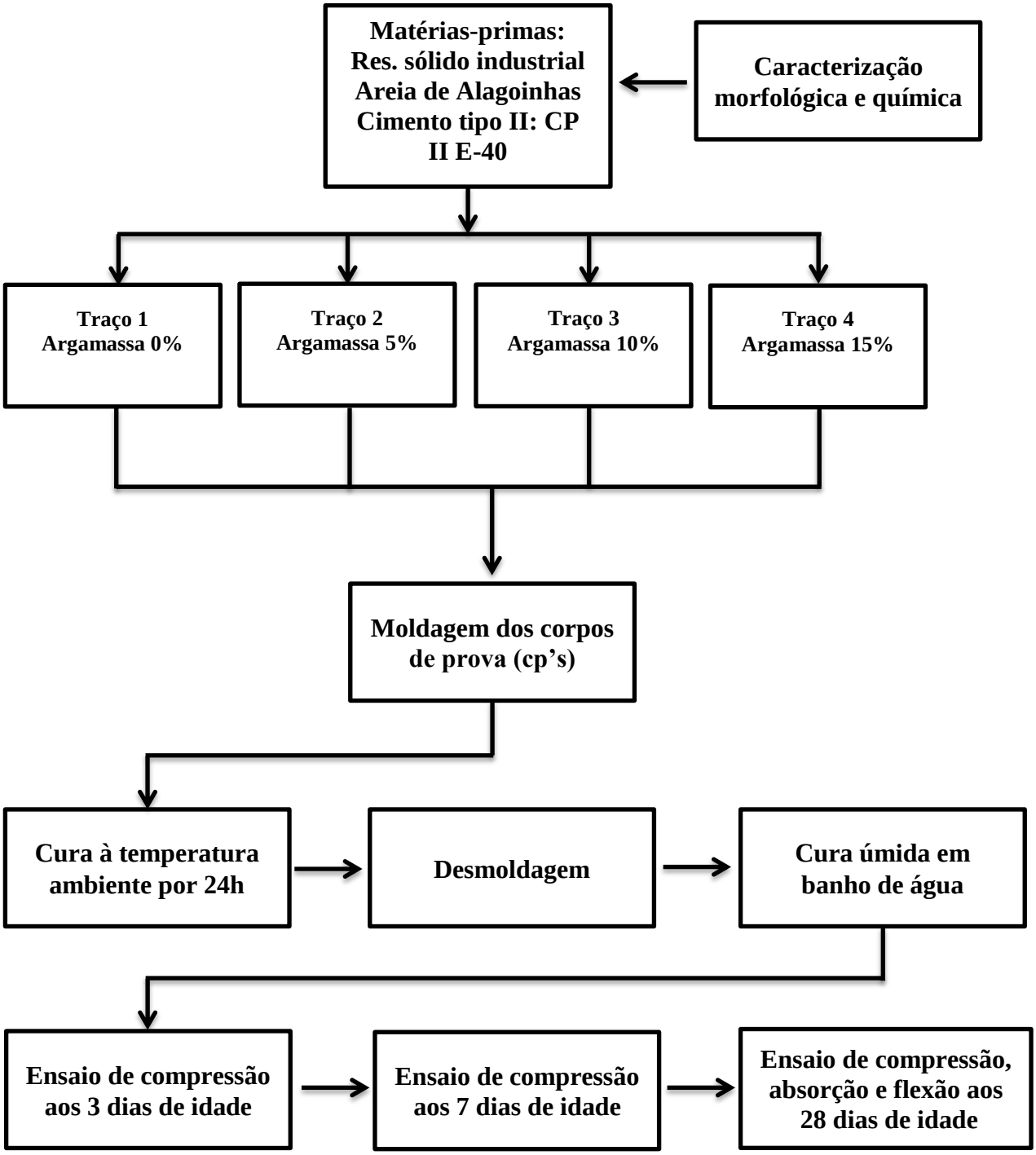


Figura 3.7: Fluxograma do procedimento experimental do preparo das argamassas e moldagem dos corpos de prova

3.7.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Depois de determinada a consistência normal e o tempo de inicio e fim de pega do cimento foram iniciados os procedimentos de moldagem dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos (resistência à compressão e à flexão), do teste de absorção e dos testes de lixiviação e solubilização. Para isso, foram utilizados moldes específicos para cada tipo de ensaio, a saber:

a) Cilíndricos – Ensaio de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias e ensaio de absorção;
b) Prismáticos – Resistência à flexão aos 28 dias e testes de lixiviação e solubilização

Neste projeto foram estabelecidos traços de argamassa com diferentes proporções baseadas nos teores de substituição do agregado fino (areia de Alagoinhas) pelo resíduo em questão, como ilustra a Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Proporção dos materiais utilizados para o preparo das argamassas

Traço (%)	Cimento	Areia	Resíduo	A/C
0	1	1	0	0,4
5	1	0,95	0,05	0,4
10	1	0,90	0,10	0,4
15	1	0,85	0,15	0,4

Dessa forma, o número de corpos de prova (cps) utilizados para cada tipo de ensaio em diferentes dias de rompimento é mostrado na Tabela 3.7 e na Tabela 3.8.

Tabela 3.7: Número de corpos de prova por tipo de ensaio e por traço

Ensaios	Nº Cps 0%	Nº Cps 5%	Nº Cps 10%	Nº Cps 15%
Absorção	3	3	3	3
Compressão	9	9	9	9
Flexão	3	3	3	3
Lixiviação e Solubilização	3	3	3	3
Nº de cp's por traço	18	18	18	18

Tabela 3.8: Número de cps por dia de rompimento e tipo de ensaio

Idade (dias)	3		7		28	
Ensaios	**Nº de cp's**	**Traço (%)**	**Nº de cp's**	**Traço (%)**	**Nº de cp's**	**Traço (%)**
Absorção	-	0	-	0	3	0
	-	5	-	5	3	5
	-	10	-	10	3	10
	-	15	-	15	3	15
Compressão	3	0	3	0	3	0
	3	5	3	5	3	5
	3	10	3	10	3	10
	3	15	3	15	3	15
Flexão	-	0	-	0	3	0
	-	5	-	5	3	5
	-	10	-	10	3	10
	-	15	-	15	3	15
Lixiviação e Solubilização	-	0	-	0	3	0
	-	5	-	5	3	5
	-	10	-	10	3	10
	-	15	-	15	3	15
Nº cps/idade	12		12		48	

Para a produção desses corpos-de-prova foi calculado a quantidade de material levando-se em conta as proporções requeridas no preparo dos traços de argamassa e nas dimensões dos moldes. Estes valores podem ser visualizados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Quantidades de materiais utilizados na moldagem dos cp's

Material	0%	5%	10%	15%	Total
Cimento (Kg)	3,85	3,82	3,78	3,74	15,19
Areia (Kg)	3,85	3,62	3,40	3,18	14,06
Resíduo (Kg)	0,00	0,19	0,38	0,53	1,09
Água (Kg)	1,54	1,52	1,51	1,50	6,07

Foi também realizado cálculos para se determinar o índice de consistência das argamassas. Para isso foi preenchido um molde troco-cônico com a argamassa sobre uma mesa de abatimento conforme regulamenta a norma NBR 13276 – 2002. Os resultados deste ensaio estão contidos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Índice de espalhamento para cada tipo de argamassa.

Traço	0%	5%	10%	15%
Espalhamento (cm)	33,17	33,07	31,17	30,03

3.8. MÉTODOS DE ENSAIO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS

3.8.1. PASTAS

3.8.1.1. TEMPO DE PEGA

A norma brasileira NBR NM 65:2003 utiliza a pasta de consistência normal (NM 43:2002) e o aparelho de Vicat para determinar o tempo de pega no cimento Portland. A norma diz que o tempo de inicio de pega é, em condições de ensaio normalizadas, o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa base. Já para o fim de pega, define que este tempo ocorre quando a agulha estabiliza a 0,5 mm na pasta. As figuras 3.8 e 3.9 mostram a instrumentação utilizada nesse experimento.

O resultado do tempo de início de pega é expresso em horas e minutos, com aproximação de 5 minutos, sendo seu valor obtido em uma única determinação. O mesmo se aplica ao resultado do tempo de fim de pega.

Figura 3.8: Preparo da pasta

Figura 3.9: Aparelho de Vicat com agulha

3.8.1.2. TG / DTG

A termogravimetria (TG) avalia as mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição de uma amostra. As análises foram realizadas em um equipamento STA Netsch, modelo 409 C com a temperatura variando entre 30 e 1000 °C a uma taxa de 20 °C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio.

3.8.2. ARGAMASSAS

3.8.2.1. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão foi medida com trinta e seis corpos-de-prova cilíndricos de dimensões próximas a 95 mm x 50 mm aos 3, 7 e 28 dias de idade segundo a norma NBR 7215/91. Foi também realizada essa medição utilizando-se uma das metades de cada corpo-de-prova ensaiado à flexão, de acordo com a norma EN 1015 – Part 11/93, com velocidade de carregamento de 100 N/s.

3.8.2.2. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Esse experimento foi feito em 3 corpos-de-prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm para cada tipo de argamassa, segundo a norma NBR 12142/91 e moldados em mesa da EM 196 com 20 quedas em uma camada e rompidos aos 28 dias, segundo a norma EN 1015 – Part 11/93, em uma prensa Emic DL10000, com velocidade de carregamento de 13 $N.s^{-1}$. A figura 3.10 ilustra o processo de moldagem.

Figura 3.10: Mesa da EM 196 e molde prismático

3.8.2.3. ENSAIOS AMBIENTAIS

Foram realizados dois tipos de ensaios ambientais: lixiviação e solubilização. O objetivo desses dois testes é de verificar a capacidade da matriz cimentícia, quando em contato com um meio extrator, reter seus constituintes em concentrações abaixo dos padrões de potabilidade da água. A metodologia para os ensaios de lixiviação e solubilização já se encontram descritas neste trabalho nos itens 3.2.5.1 e 3.2.5.2 respectivamente.

3.8.2.4. ABSORÇÃO, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA

Segundo Vilasboas (2004), o principal fator que irá influenciar na durabilidade do concreto, quando exposto à água e eventuais compostos dissolvidos, é a maior ou menor facilidade com que se deixa atravessar por ela. Essa facilidade de penetração da água depende da capilaridade e do coeficiente de permeabilidade. Por isso, foi realizado ensaio de absorção para as argamassas em estudo. Nesse ensaio, foram empregados três corpos de prova de cada proporção de substituição do resíduo catalítico na idade de cura de 28 dias, seguindo a metodologia proposta pela NBR 9778:2005, que determina os procedimentos para verificar a absorção de agua, índice de vazios e massa específica para argamassas e concreto endurecido. O ensaio consistiu em secar os corpos-de-prova em estufa a 110 ºC. Após esta etapa, os mesmos foram resfriados em temperatura ambiente e imersos em agua. Então, decorrido 24 horas, foram realizadas as medições a cada 2 horas ou até que não fosse registrada diferença de massa superior a 0,5% entre duas leituras consecutivas.

A massa obtida, denominou-se de massa seca, sendo simbolizada por Ms. A partir de então, os corpos foram submersos em água à temperatura ambiente, tendo-se o cuidado de mantê-los emergidos sob uma coluna de água de aproximadamente 50 ± 1 mm, retirados para nova pesagem após 5, 15, 30, 60, 120 e 1440 minutos de submersão. Quando da retirada da água, enxugava-se a superfície da amostra com pano seco.

O cálculo da massa específica para a amostra seca e saturada e o percentual da absorção e do índice de vazios, bem como a massa específica real considerou a

massa do corpo-de-prova saturado de água e seco em estufa, e foi calculado por meio das equações 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

Equação 1

$$\mu_{seca} = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i}$$

Equação 2

$$\mu_{sat} = \frac{M_{sat}}{M_{sat} - M_i}$$

Equação 3

$$\%\ abs. = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \cdot 100$$

Equação 4

$$I.v\ (\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \cdot 100$$

Equação 5

$$\mu_{seca} = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i}$$

Em que: μ_{seca} é massa específica da amostra seca), μ_{sat} é a massa específica da amostra saturada, $Abs.$ é a absorção de água, $I.v.$ é o Índice de vazios, M_i é a massa imersa, Ms é a massa seca e $Msat$ é a massa saturada.

As figuras 3.11 a – d apresentam fotos dos equipamentos e outros detalhes do teste de resistência à compressão.

Figura 3.11 – a) máquina de compressão uniaxial, b) sistema de compressão com corpo de prova, c) capeadores de corpo-de-prova e d) corpos de prova rompidos.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

4.1.1. GRANULOMETRIA

A reação de hidrogenação do óleo de mamona é a mais importante no setor de produção da indústria BOM BRASIL. Essa reação envolve como reagentes o hidrogênio, responsável pela quebra das ligações duplas e um catalisador de níquel. Tal processo gera um resíduo sólido, o qual é conhecido como catalisador exaurido de Ni.

Para avaliar o efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento de partículas, testes granulométricos no resíduo foram realizados. Os procedimentos experimentais seguidos nesse ensaio se encontram estabelecidos na norma NBR 7217/82. Abaixo, a Figura 4.1 e a Figura 4.2 ilustram a distribuição granulométrica do resíduo catalítico.

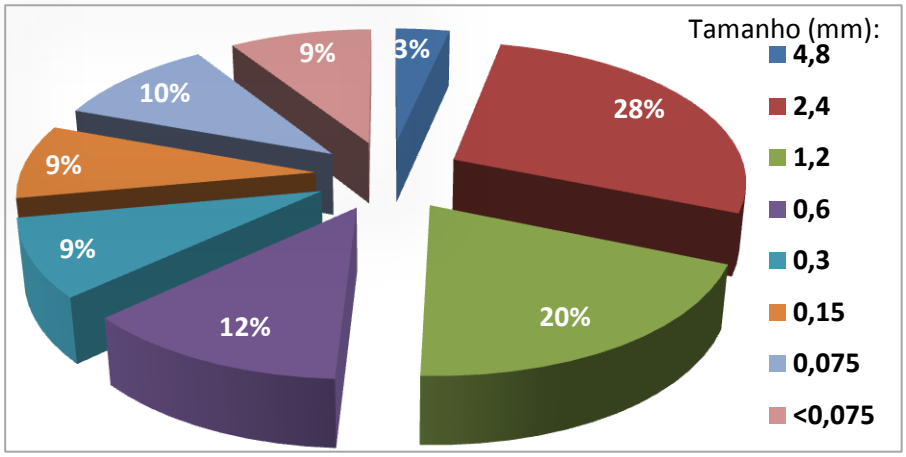


Figura 4.1: Distribuição das partículas do resíduo em função do seu tamanho.

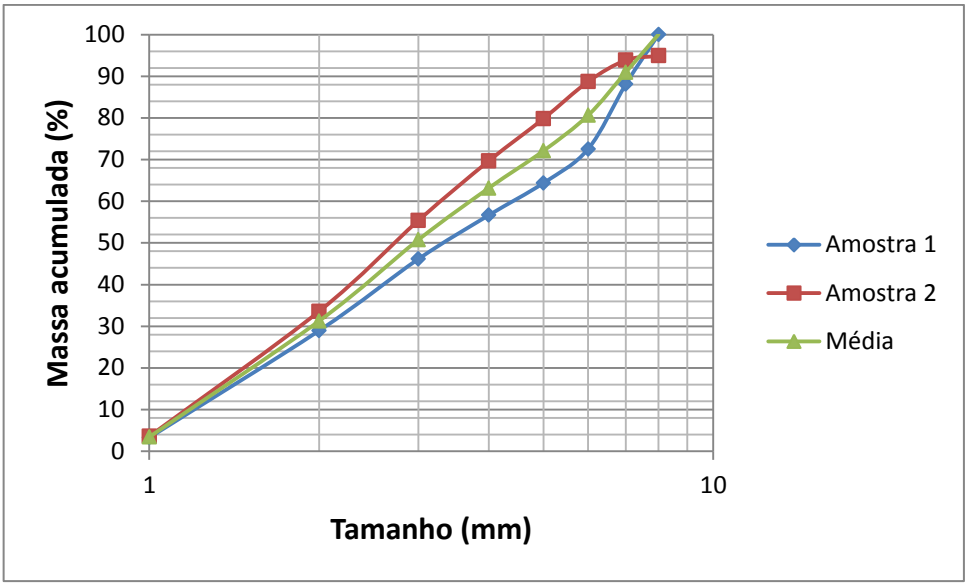


Figura 4.2: Curva granulométrica do catalisador exaurido de Ni

Nota-se, pelo perfil da curva granulométrica do catalisador exaurido de Ni, uma granulometria típica de um agregado miúdo, pois o percentual de massa retida acumulada na peneira de malha 4,8 mm foi de 3,4% e na peneira de malha 0,15 mm foi de 80,6%. Segundo a NBR 7211, tais resultados satisfazem os limites granulométricos de um agregado miúdo, o qual deve obedecer à seguinte norma: reter de 0 – 5% da massa acumulada na peneira de 4,8 mm e 85 – 100% na peneira de malha 0,15 mm.

4.1.2. MASSA ESPECÍFICA

A massa específica do resíduo determinada pelo método do frasco volumétrico de Lê Chatelier foi de 1,64 g cm^{-3}. Comparando este valor com as massas específicas do cimento (3,04 g cm^{-3}) e da areia (2,62 g cm^{-3}), nota-se que o resíduo se trata de um material leve e tem influencia na quantidade do agregado catalítico a ser dosado e na redução da massa específica aparente das argamassas. Essa redução pode resultar numa maior absorção de água. Contudo a relação água/cimento também depende de outros fatores como a quantidade de material pulverulento, reologia, forma dos grânulos do RSIN e porosidade.

4.1.3. ANÁLISE QUÍMICA

Foi realizada uma análise química multielementar por ICP-OES visando a determinação de metais e não metais na composição química do catalisador exaurido. Os resultados deste teste são exibidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações de alguns elementos presentes no resíduo

Elementos	[C] (mg/g)	%
Al	42,15	4,21
As	ND	ND
Ba	0,054	0,01
Ca	9,982	1,00
Cd	< 0,01	-
Cr	0,029	0,00
Cu	0,028	0,00
Fe	34,804	3,48
Mn	0,400	0,04
Ni	22,023	2,20
Pb	ND	ND
Zn	0,190	0,02

Pelos resultados apresentados, observa-se que Al, Fe, Ni e Ca são os elementos mais abundantes. Há ainda na composição do agregado, elementos em menores concentrações tais como: Cd, Cr, Cu, Mn e Zn. Não foi possível quantificar As e Pb pois a concentração dessas espécies se encontra abaixo do limite de detecção do equipamento.

4.1.4. ENSAIOS AMBIENTAIS

4.1.4.1. LIXIVIAÇÃO

Para avaliar o potencial de liberação dos componentes constituintes do resíduo para o meio ambiente e, portanto, seu potencial de vir a impactar solos e águas subterrâneas, foi feito um ensaio de lixiviação com uma amostra representativa do RSIN. Os resultados deste teste se encontram na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Teores obtidos no lixiviado das amostras do resíduo e comparação com os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004:2004 (mg L^{-1})

PARÂMETROS	RESULTADOS	*LME
ARSÊNIO	<0,01	1,0
BÁRIO	<0,10	70
CÁDMIO	0,174	0,50
CHUMBO	<0,04	1,0
CROMO TOTAL	<0,02	5,0
FLUORETO	0,09	150
MERCÚRIO	0,006	0,10
PRATA	<0,04	5,0
SELÊNIO	<0,01	1,0

*Limite Máximo Estabelecido segundo Anexo F da NBR 10004:2004.

De acordo com os resultados desta análise, todos os parâmetros encontram-se abaixo dos valores máximos permissíveis (LME – NBR 10004:2004). Sendo assim, o resíduo analisado pode ser considerado como não perigoso.

4.1.4.2. SOLUBILIZAÇÃO

O ensaio de solubilização avalia o potencial dos resíduos de liberar seus componentes constituintes para a água pura, comparativamente ao padrão de potabilidade. Os resultados deste ensaio para o resíduo catalítico estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Teores obtidos no solubilizado das amostras do resíduo e comparação com os limites máximos estabelecidos (*LME) pela NBR 10004:2004 em mg L^{-1}

PARÂMETROS	Resultados	*LME
ALUMINIO	**<0,2**	0,2
ARSÊNIO	<0,01	0,01
BÁRIO	<0,10	0,7
CÁDMIO	**0,021**	0,005
CHUMBO	<0,01	0,01
CIANETO	<0,02	0,07
CLORETOS	12,40	250,0
COBRE	<0,02	2,0
CROMO TOTAL	**0,094**	0,05
FENOL	<0,001	0,01
FERRO TOTAL	0,49	0,3
FLUORETO	0,25	1,5
MANGANÊS	0,285	0,1
MERCÚRIO	<0,001	0,001
NITRATOS	2,60	10,0
PRATA	<0,04	0,05
SELÊNIO	<0,01	0,01
SÓDIO	91,3	200,00
SULFATO	150,0	250,0
SURFACTANTES	1,0	0,5
ZINCO	0,120	5,0

*Limite Máximo segundo Anexo G da NBR 10004:2004;

Com base nos resultados desta análise, os parâmetros cádmio, cromo total, ferro total, manganês e surfactantes, destacados em vermelho, encontram-se acima dos valores máximos permissíveis (LME – NBR 10004). Para classificar o resíduo em questão fez-se uso das seguintes NBR's – ABNT:

- NBR – 10004:2004 – Classificação dos Resíduos Sólidos;
- NBR – 10005:2004 – Lixiviação de Resíduos;
- NBR – 10006:2004 – Solubilização de Resíduos;
- NBR – 10007:2004 – Amostragem de Resíduos Sólidos;

Os valores obtidos nas análises efetuadas e a pré-caracterização do resíduo foram comparadas e analisadas com as normas citadas. Dessa forma, verificando os resultados analíticos obtidos nos testes de lixiviação e solubilização, o resíduo foi classificado como classe II A – Não Inerte, pois apresenta solubilidade em água para os constituintes destacados na Tabela 4.3.

4.1.5. CARACTERIZAÇÃO DA AREIA

Foi empregada uma areia quartzosa da cidade de Alagoinhas – BA. O quartzo existe praticamente em todas as rochas ígneas e na maior parte das rochas metamórficas, em quantidades que vão de vestigial a cerca de 40%. Esta areia é formada devido aos fenómenos de alteração química e ao desgaste das rochas sedimentares. Verifica-se que normalmente essas rochas têm frequências bastante maiores de quartzo, cuja percentagem pode atingir praticamente 100% nos quartzitos. (DIAS, 2004).

As características físicas e a composição granulométrica deste material estão apresentadas, respectivamente, na Tabela 4.4 e na Figura 4.3.

Tabela 4.4: Caracterização física do agregado miúdo do presente estudo.

Ensaio	Resultado	Norma
Módulo de finura (mm)	1,76	NBR NM 248 – ABNT, 2003
Dimensão máxima característica (mm)	1,20	NBR NM 248 – ABNT, 2003
Massa específica (g cm^{-3})	2,62	NBR NM 52 – ABNT, 2003

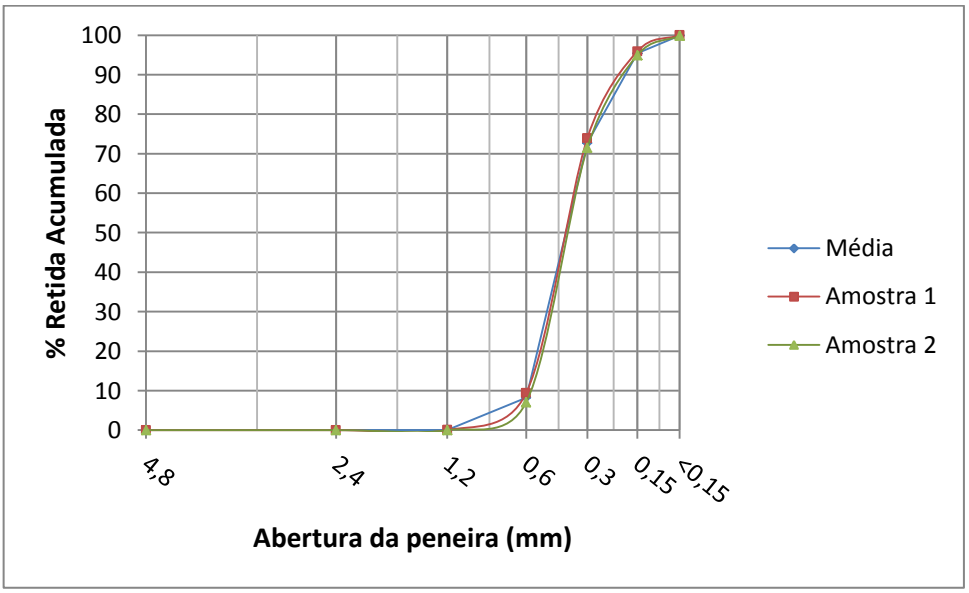


Figura 4.3: Curva granulométrica da areia de Alagoinhas

O perfil da curva granulométrica é típico de um agregado miúdo, ou seja, seus grânulos apresentam um diâmetro máximo menor que 4,8 mm. Trata-se de um agregado leve e fino, pois seu módulo de finura é inferior a 2,4 mm, ou seja, a maioria aparente dos grãos tem diâmetro entre 0,42 e 0,05 mm.

4.2. PASTAS

4.2.1. TEMPO DE PEGA

Os teores de substituição do catalisador exaurido de Ni por areia foram de 5%, 10% e 15% em massa sendo denominados de ARG5%, ARG10% e ARG15%. Para esses teores de substituição, verificou-se que o tempo de pega inicial e final diminuiu exceto para ARG10%. A maior redução nos tempos de inicio e fim de pega foi observada na ARG15%.

Esses resultados constatam que a presença do resíduo foi o responsável pela moderada aceleração da pega como mostra a Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Tempos de inicio e fim de pega para as argamassas

ARGAMASSA (%)	INICIO DE PEGA (HORAS)	FIM DE PEGA (HORAS)
0	**2,39**	**2,96**
5	**2,36**	**2,92**
10	**2,38**	**3,22**
15	**2,35**	**2,89**

Apesar da diminuição do tempo de inicio e fim de pega, o material analisado não pode ser considerado um acelerador de pega, pois segundo os resultados da Tabela 4.5, essa redução foi muito discreta. Essa moderada aceleração, principalmente na argamassa com maior teor de substituição se justifica, pois ao observar a Tabela 4.1, nota-se que o alumínio é o metal mais abundante no resíduo e está presente como ferro aluminato tetracálcico e aluminato tricálcico, sendo este último, o principal composto responsável pela rapidez de pega quando em sua forma cristalina. Este composto provém das terras de diatomáceas (85% de sua massa é constituída basicamente pelos óxidos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3) que correspondem à cerca de 75% do resíduo. Os teores dos outros óxidos tais como óxidos alcalinos

(K_2O e Na_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) são baixos (Souza et al., 2003). A composição química do material diatomáceo é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Composição química do material diatomáceo

Compostos	Peso (%)
SiO_2	65,8
Al_2O_3	17,4
Fe_2O_3	2,19
CaO	0,12
MgO	0,60
Na_2O	0,30
K_2O	0,88
TiO_2	0,96
Perda ao fogo (PF)	11,8

Fonte: Souza, 2003

As terras diatomáceas obedecem aos requisitos aplicáveis à NBR 12653/1992 que classifica os materiais pozolânicos. Segundo a citada norma, este material pertence a Classe N que são as pozolanas naturais e artificiais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico, “cherts” silicosos, e argilas calcinadas (NBR 12653, 1992).

Os requisitos químicos para essa Classe de pozolanas são em termos de peso percentual: ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) $\geq$ 70%; $SO_2 \leq$ 4%; $Na_2O \leq$ 1,5%; PF $\leq$ 10%. Com base nos resultados da Tabela 4.6, verifica-se que, do ponto de vista químico, o material é constituído basicamente pelos óxidos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, que correspondem à cerca de 85%. A perda ao fogo de 11,75% é relativamente alta e pode estar relacionada principalmente com a presença de impurezas na amostra, tais como argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica. Os teores dos óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) são baixos. (Souza *et al*., 2003).

Já era esperado que a argamassa com maior percentual de substituição do catalisador exaurido (ARG 15%) tivesse uma pega mais rápida em virtude da maior concentração da espécie química $3CaO \bullet Al_2O_3$ (C_3A). O mesmo raciocínio é valido também para o silicato tricálcico (C_3S) que é o segundo componente que mais influencia o tempo de pega. Os outros constituintes se hidratam lentamente, não tendo efeito considerável sobre este parâmetro.

4.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As amostras analisadas não apresentaram um perfil de curva termogravimétrica bem delineada, condizentes com as curvas típicas de pastas hidratadas (Figuras 4.4). Dessa forma, não se pode quantificar a água de desidroxilação do $Ca(OH)_2$ e da água de descarbonatação ($CaCO_3$ e $MgCO_3$), representadas por picos exotérmicos geralmente bem definidos na faixa de temperatura em torno de 400 ºC e de 600 ºC respectivamente.

O que se observou nos respectivos gráficos é que, em ambas as faixas de temperaturas, ocorreram eventos paralelos (picos) muito próximos, sendo que em particular na faixa de 400 ºC, os picos se somam (amostras 10% e 15%), o que torna difícil perceber o inicio e final de cada um dos eventos ocorridos. Estes picos podem estar relacionados à formação de um composto químico resultante da interação do cimento com o resíduo catalítico.

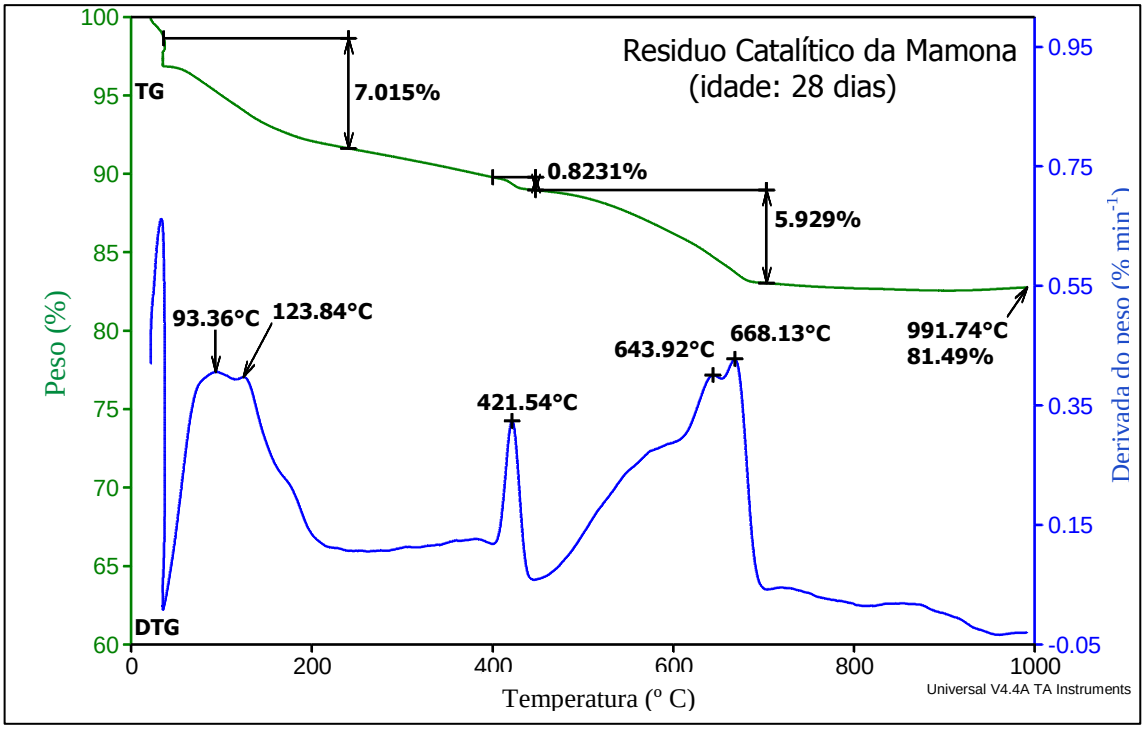


Figura 4.4a: Curva termogravimétrica da amostra contendo 0% do resíduo

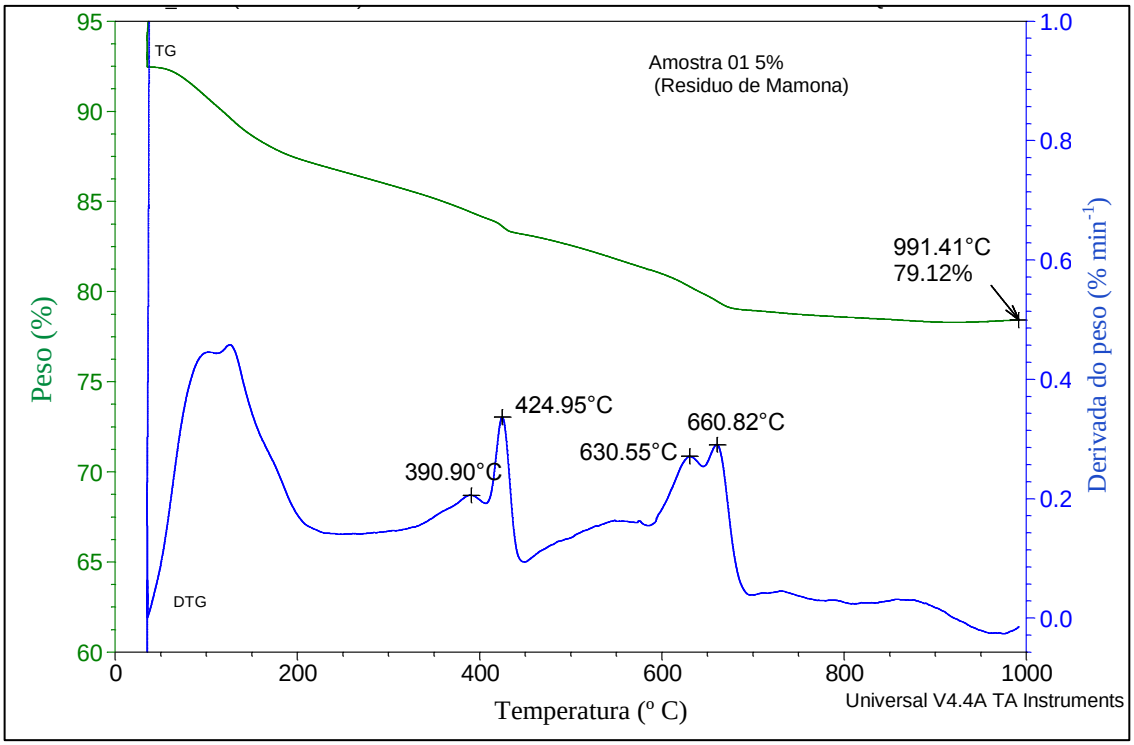


Figura 4.4b: Curva termogravimétrica da amostra contendo 5% do resíduo

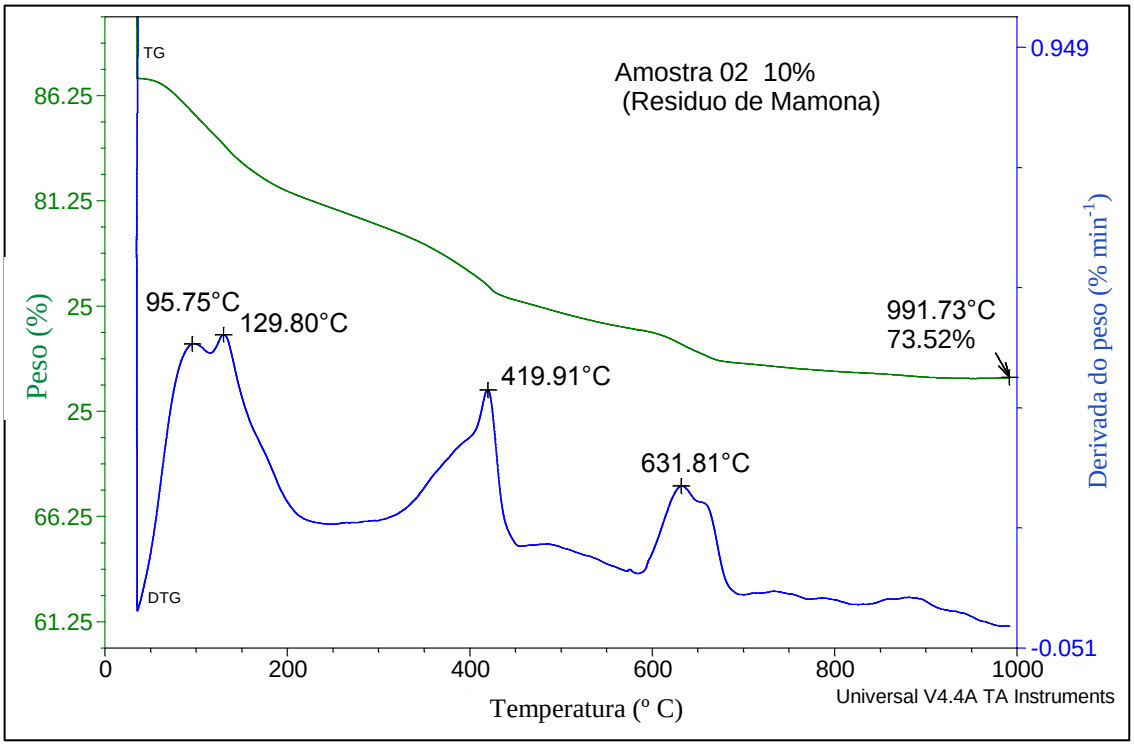


Figura 4.4c: Curva termogravimétrica da amostra contendo 10% do resíduo

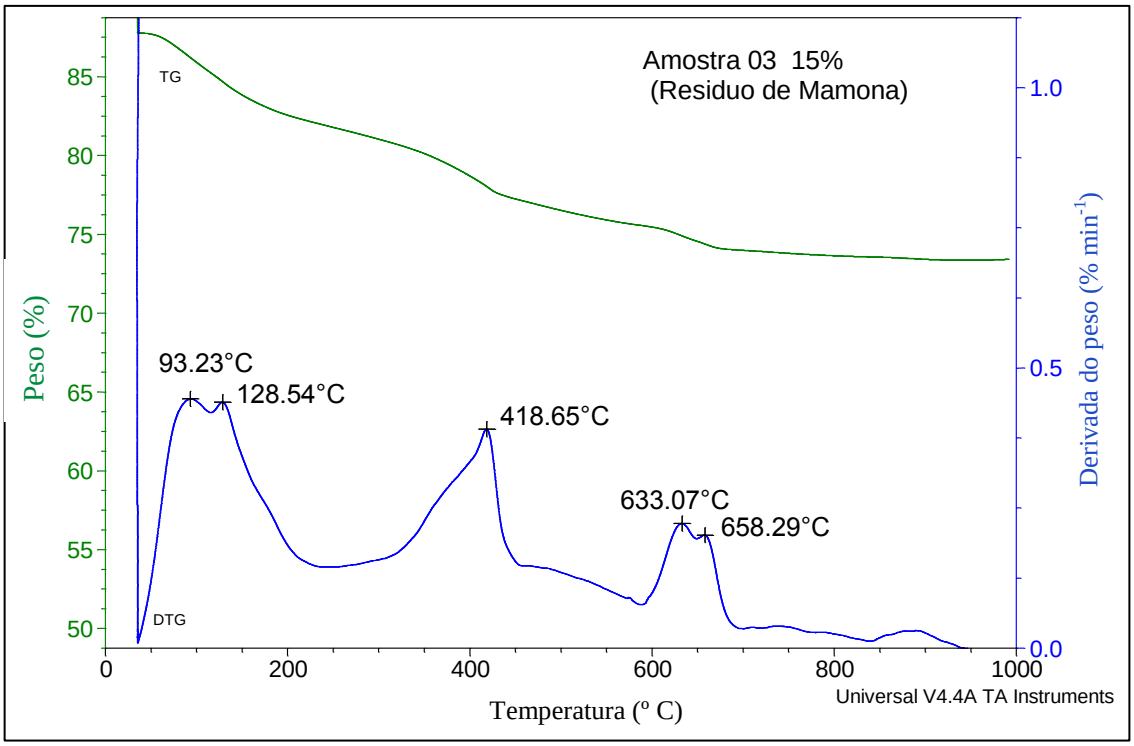


Figura 4.4d: Curva termogravimétrica da amostra contendo 15% do resíduo

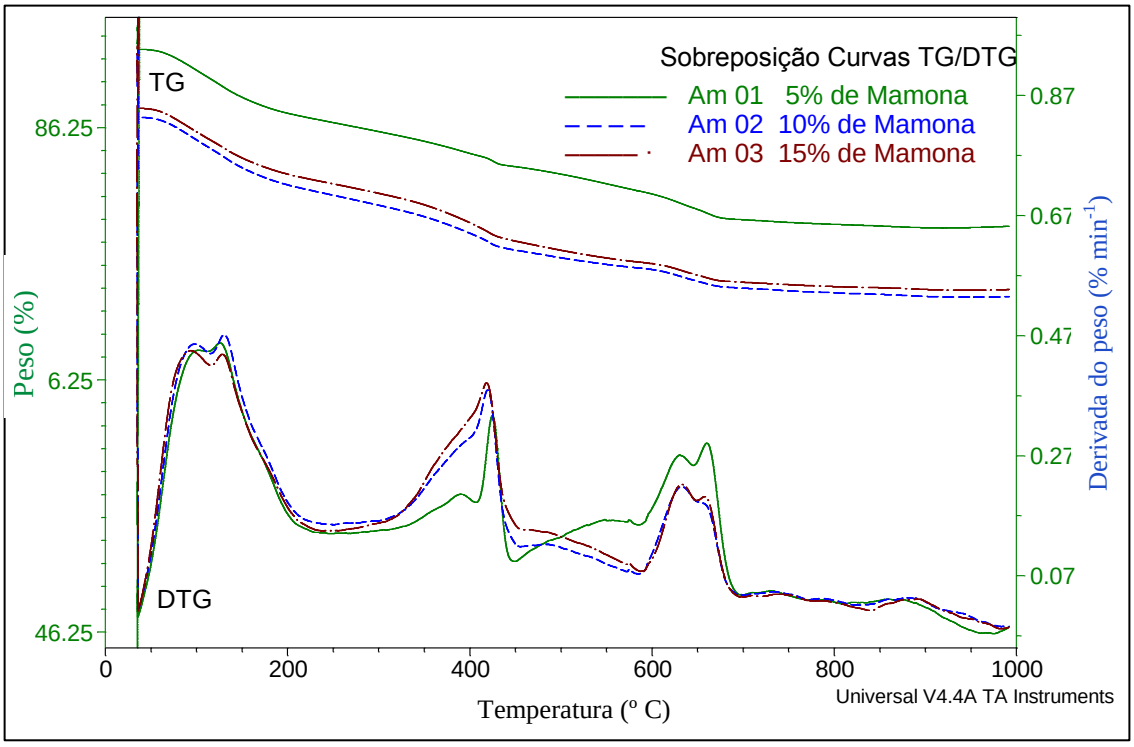


Figura 4.4e: Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras

4.3. ARGAMASSAS

4.3.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.3.1.1. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O ensaio de resistência à compressão foi realizado de acordo às diretrizes da norma ABNT NBR 7215:1996. Os resultados deste ensaio bem como as curvas de evolução da resistência à compressão com a idade para todas as misturas podem ser vistos respectivamente na Tabela 4.7 e Figura 4.5.

Tabela 4.7: Resistência à compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias – C.V. (%).

Argamassa (%)	Resistência à compressão (MPa) – C.V. (%)			
	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS (CP'S CILINDRICOS)	28 DIAS (CP'S PRISMÁTICOS)
0	27,23 – 3,80	36,46 – 3,09	51,11 – 2,37	55,73 – 7,94
5	27,21 – 1,65	32,62 – 8,80	43,14 – 4,41	41,31 – 10,7
10	26,36 – 6,08	33,14 – 5,60	41,27 – 4,13	29,44 – 14,3
15	24,76 – 3,06	32,18 – 9,35	43,00 – 6,49	37,02 – 11,7

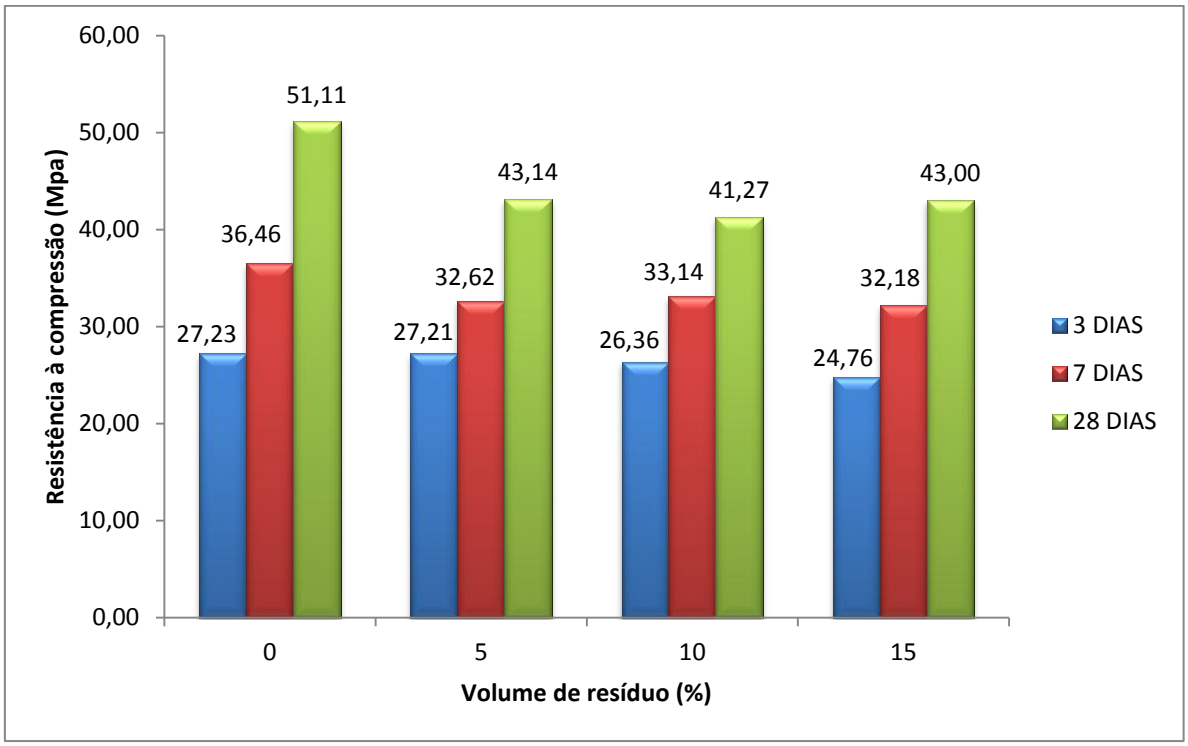


Figura 4.5: Evolução da resistência à compressão com a idade das misturas

Os resultados médios mostraram que para a argamassa isenta de resíduo, o acréscimo de resistência do 3º ao 7º dia foi de 34% e de 40% do 7º ao 28º dia de rompimento. Este comportamento já era previsto, pois o efeito de nucleação mais intenso nas idades iniciais (até o 7º dia) aceleram as reações de hidratação, o que contribui para um rápido crescimento de resistência (Fontes, 2008). No entanto, para as misturas contendo resíduo, se observou que esse aumento evoluiu com o tempo a uma taxa menos acelerada nas primeiras idades. Ao comparar os resultados das argamassas com resíduo, observa-se que a ARG15% teve um discreto ganho de resistência após o 7º dia de idade superior às demais. O maior ganho de resistência, do 3º ao 28º dia, foi em ordem decrescente: ARG15% (42%), ARG5% (37%) e ARG10% (35%). Mas se for comparado os resultados desse parâmetro aos 28 dias, pode-se verificar que a ARG5% foi a que menos perdeu resistência em comparação à argamassa de referência.

Como a diferença da força de resistência da ARG5% e ARG15% aos 28 dias é de apenas 0,28%, há uma possibilidade de que argamassas com um maior teor de resíduo tendem ao aumento da força de compressão em idades mais avançadas.

4.3.1.2. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO

Na Tabela 4.8 apresentam-se os resultados dos ensaios experimentais de resistência mecânica dos moldes prismáticos ensaiados à flexão após 28 dias de idade.

Tabela 4.8: Resultados do ensaio à flexão em três pontos para os materiais com diferentes proporções do resíduo aos 28 dias.

ARGAMASSA %	0	5	10	15
TENSÃO DE RUPTURA (MPa)	14,53	14,14	12,43	11,73
DESVIO PADRÃO	1,43	0,91	0,46	0,60

Segundo os resultados, há uma tendência à diminuição da tensão de ruptura com o incremento do RSIN na argamassa. A ARG5% teve uma redução na tensão de ruptura de 2,7%. As demais argamassas apresentaram comportamento

semelhante, diminuindo a resistência em aproximadamente 17% como mostra a Figura 4.6. A análise dessas observações leva a crer que o incremento de pequenas quantidades de resíduo na argamassa não influencia significativamente a resistência do compósito. No entanto, é possível que composições com substituição do resíduo acima de 15% possam afetar a resistência do material.

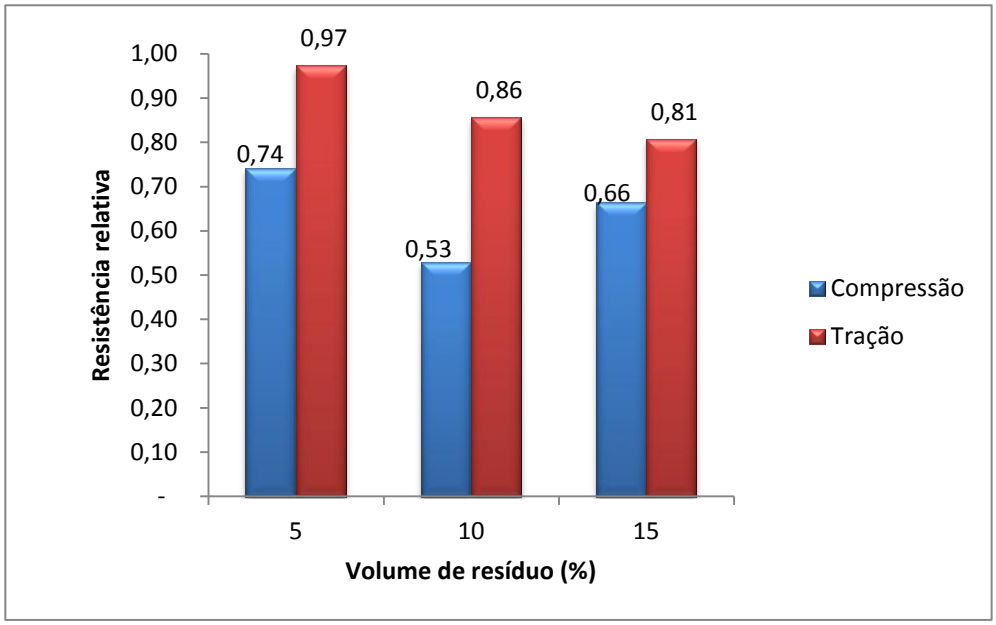


Figura 4.6: Resistência relativa das argamassas com diferentes volumes de resíduo

Portanto, avaliando os resultados dos ensaios mecânicos, vê-se que dentre as argamassas estudadas, aquela com 5% de resíduo mostrou-se mais resistente.

4.3.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS

4.3.2.1. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Os resultados referentes aos ensaios de lixiviação para as amostras de argamassas estão apresentados na Tabela 4.9. A norma ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos – foi utilizada nesse ensaio ambiental.

Tabela 4.9: Teores obtidos no lixiviado das argamassas e comparação com os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004:2004.

PARÂMETROS	RESULTADOS (mg L^{-1})				*LME
	0%	5%	10%	15%	
ARSÊNIO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,0
BÁRIO	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	70
CÁDMIO	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,50
CHUMBO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,0
CROMO TOTAL	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	5,0
FLUORETO	1,3	1,1	1,2	1,1	150
MERCÚRIO	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,10
PRATA	0,08	<0,02	0,04	0,07	5,0
SELÊNIO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,0
NIQUEL	<0,02	<0,02	<0,02	0,11	-

*Limite Máximo estabelecido segundo Anexo F da NBR 10004:2004.

Comparando os resultados acima obtidos com os LME's da norma NBR 10004, (Anexo F), constatou-se que a concentração de todos os parâmetros encontrou-se abaixo do limite máximo estabelecido para todas as amostras. Dessa forma, as argamassas estudadas podem ser consideradas como material não tóxico.

O maior teor encontrado foi para fluoreto. Este íon pode ser um dos responsáveis pela retenção de alguns metais, como por exemplo, o níquel. Apesar da estabilidade termodinâmica da maioria dos fluoretos metálicos, o flúor ao reagir com níquel e outros metais forma um filme superficial passivo não solúvel (Shriver & Atkins, 2008).

4.2.3.2. ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO

Os resultados mostrados na Tabela 4.10 referem-se aos teores obtidos no ensaio de solubilização realizado para todos os traços de argamassa. A norma que rege e estabelece os procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos é a ABNT NBR 10006:2004.

Tabela 4.10: Teores obtidos no solubilizado e comparação com os limites máximos estabelecidos (*LME) pela NBR 10004:2004.

PARÂMETROS	RESULTADOS (mg L^{-1})				*LME
	0%	**5**	**10**	**15**	
ALUMINIO	**2,5**	**2,5**	**2,7**	**2,8**	0,2
ARSÊNIO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
BÁRIO	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	0,7
CÁDMIO	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005
CHUMBO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
CIANETO	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,07
CLORETOS	1,96	0,49	1,96	1,96	250,0
COBRE	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,0
CROMO TOTAL	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
FENOL	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
FERRO TOTAL	0,03	0,03	0,08	0,04	0,3
FLUORETO	0,16	<0,07	0,35	0,45	1,5
MANGANÊS	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,1
MERCÚRIO	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
NITRATOS	0,90	1,0	0,3	0,2	10,0
PRATA	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
SELÊNIO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
SÓDIO	14,75	10,50	13,00	13,00	200,00
SULFATO	5,0	10,0	8,0	6,0	250,0
SURFACTANTES	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,5
ZINCO	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	5,0
NIQUEL	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	-

*Limite Máximo segundo Anexo G da NBR 10004:2004;

Segundo o anexo G da NBR 10004, o único parâmetro analisado que ficou acima do limite máximo permitido para as argamassas em estudo é o alumínio. Por conta do alto teor de alumínio, estas argamassas foram classificadas como **Material classe II A - Não inerte.** Este elemento apresentou um comportamento sistemático, pois o mesmo pode ser identificado em todos os traços de argamassas. O aumento de sua concentração também tende a tornar-se maior para argamassas com maior teor do resíduo, o que se pressupõe que esse metal faça parte da composição não só do RSIN como também dos outros materiais tais como o cimento e a areia.

A comparação desses resultados com os da Tabela 4.3 mostra que as argamassas estudadas, tem a propriedade de encapsular metais pesados como Cd, Cr, Fe e Mg. Apesar de o alumínio ter solubilizado nas argamassas, a concentração deste metal se manteve dentro dos limites de potabilidade da água em testes de solubilidade com o resíduo. Isto leva a crer que o alumínio está predominantemente em maior quantidade no cimento e não no resíduo. Esta constatação pode ser confirmada comparando a concentração deste analito nas argamassas. Observa-se que a contribuição na concentração do alumínio mesmo para a argamassa com maior percentual de resíduo não ultrapassa 0,3 mg L^{-1}. Contudo, como o teor deste analito nas argamassas é maior que o limite máximo estabelecido (0,2 mg L^{-1}), do ponto de vista ambiental, é mais confiável utilizar a argamassa com menor concentração de alumínio. Logo a ARG5% é a mais ambientalmente segura.

Além dos riscos à saúde humana (intoxicações agudas em pessoas com insuficiência renal e Mal de Alzheimer), o alumínio pode causar contaminação ambiental principalmente nos primeiros horizontes do solo. Altos teores de saturação desse metal (> 1,0 ppm) pode conferir caráter álico (solo com muito baixo potencial nutricional abaixo da camada arável). Essa limitação traz implicações como alta acidez, baixa fertilidade química natural e diminuição dos valores de cálcio, magnésio e potássio, pois a grande maioria das cargas elétricas da CTC (capacidade de troca de cátions) estaria ocupada pelo alumínio e não pelos citados metais. Portanto, caso seja constatada a contaminação, e se deseje utilizar esse solo para fins agrícolas, a prática de calagem e também o fornecimento de cálcio ou magnésio seriam indispensáveis para promover a neutralização do efeito tóxico do alumínio para as plantas (Ker, 1995).

4.2.3.2.1. ENSAIO DE ABSORÇÃO, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA

Os resultados de absorção de água, índice de vazios das argamassas e massa específica, aos 28 dias, estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados do ensaio de determinação da absorção de água das argamassas no estado endurecido.

Traço (%)	N° CP	Absorção	Índice de vazios	Massa específica Seca	Massa específica saturada	Massa específica real
		(%)		($g.cm^{-3}$)		
0	1	13,85	26,51	1,91	2,18	2,60
	2	13,01	25,28	1,94	2,20	2,60
	3	13,07	25,37	1,94	2,19	2,60
	Média	13,31	25,72	1,93	2,19	2,60
5	4	4,87	9,20	1,89	1,98	2,08
	5	6,32	11,87	1,88	2,00	2,13
	6	4,64	8,78	1,89	1,98	2,08
	Média	5,28	9,95	1,89	1,99	2,10
10	7	3,70	6,99	1,89	1,96	2,03
	8	3,33	6,26	1,88	1,94	2,00
	9	3,88	7,19	1,85	1,93	2,00
	Média	3,64	6,81	1,87	1,94	2,01
15	10	3,65	6,67	1,83	1,90	1,96
	11	3,68	6,79	1,84	1,91	1,98
	12	3,53	6,48	1,83	1,90	1,96
	Média	3,62	6,65	1,84	1,90	1,97

Nota-se que os resultados apresentados na Tabela 4.6 das argamassas com resíduo (ARG5%, ARG10% e ARG15%) comparativamente à argamassa de referência (ARG0%) são inferiores para todos os parâmetros analisados. Constata-se também que a ARG15% apresenta menores densidades (devido à menor massa específica real do agregado reciclado relativamente à areia quartzosa), absorção e índice de vazios.

Do ponto de vista de trabalhabilidade, um excesso de partículas finas presentes nos agregados (materiais pulverulentos) aumenta o consumo de água (o consumo de cimento no concreto torna-se antieconômico), a retração quando de seu endurecimento e o grau de reatividade dos minerais dos agregados com os álcalis

do cimento (COSTA, 2006). Tendo em vista que o resíduo utilizado tinha granulometria inferior a 150 µm é possível que uma grande quantidade de material reativo estivesse presente em uma forma finamente dividida (i.e., abaixo de 75 µm). Uma evidencia considerável de reação é mostrada na Figura 4.4e, onde podem ser observados picos nos gráficos de TG/DTG das amostras ARG10% e ARG15% na faixa de 400 ºC que não são compatíveis com o perfil da curva de hidratação em pastas de cimento e pressupõe a formação de um composto químico. Apesar da reatividade do resíduo, não ocorreram expansões significativas. Este fato é positivo para o compósito formado uma vez que muitos problemas de expansão e fissuração em argamassas e cimentos, atribuíveis à reação álcali-agregado, são associados com a presença de partículas reativas a álcalis, do tamanho da areia no agregado (MONTEIRO, 1985). Abaixo a Figura 4.7 dá uma ideia do comportamento dessas argamassas considerando os parâmetros discutidos nesse tópico.

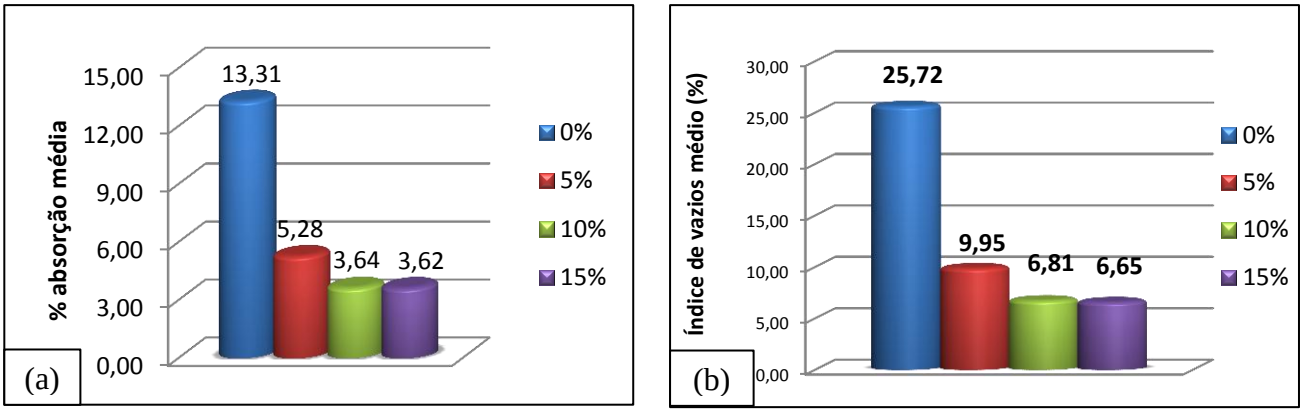


Figura 4.7 – a) Gráfico do percentual médio de absorção e b) Gráfico do percentual médio de índice de vazios.

Estudos realizados por Su *et al.* (2001) indicaram que a absorção de água aumenta com o aumento do tempo de cura e aumenta com o decréscimo da relação água/cimento (A/C). Para a relação A/C = 0,42, por exemplo, Su verificou que a absorção aumentou significativamente com o aumento dos níveis de substituição do resíduo de um catalisador zeolítico. Isto ocorreu porque o resíduo catalítico utilizado era poroso, resultando assim num aumento da absorção de água.

Paralelamente, no presente estudo, apesar da porosidade do RSIN, observou-se que a absorção de água e o índice de vazios diminuem com o aumento dos níveis de substituição da areia pelo resíduo (Figura 4.7 a-b). Esta constatação

se justifica pela quantidade significativa de material pulverulento (± 19% - Figura 4.1) que torna mais compacta a argamassa, diminuindo assim a quantidade de vazios e afetando a capacidade da absorção.

Há também uma correlação entre a força de resistência e a absorção de água. Su e colaboradores mostraram que argamassas com 5% e 10% de substituição (A/C = 0,55) tiveram a força de resistência à compressão 18% e 34% maiores que o grupo de controle após 7 dias de cura e 13 – 19% maiores que o grupo de controle após 28 dias de cura. Na argamassa com 15% de substituição, a força de resistência foi menor em comparação às argamassas com a mesma idade. Atribui-se a isto o fato de que a maior quantidade de resíduo absorve mais água o que leva a um material com trabalhabilidade e compactação pobres. Por outro lado, a amostra com 5% de substituição (A/C = 0,42) mostrou -8% e +7% de força de compressão em comparação ao grupo de controle, respectivamente aos 7 dias e 56 dias de cura. Para Su *et al.*, este aumento da força de compressão é atribuído a reações pozolânicas. A composição do resíduo do catalisador zeolíta, segundo a NBR 12653/1992, o classifica como pozolânico, pois a quantidade de SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 é superior a 70%. Portanto, assume-se que ao adicionar ao cimento esse material pozolânico, cujos óxidos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 estão presentes em estado amorfo ou com sua estrutura cristalina fraca, em presença de água e à temperatura ambiente, estes óxidos reagem com o hidróxido de cálcio (produzido pela hidratação dos silicatos do cimento Portland) formando compostos que possuem propriedades aglomerantes. Como neste estudo não foi constatado aumento da resistência para as argamassas substituídas em comparação ao grupo de controle (ARG0%), tudo indica que o aumento da resistência nas argamassas em função do aumento do teor de resíduo implicou num maior consumo de cimento e maior volume de pasta. Dessa forma, não houve reação pozolânica. O menor número de poros absorveu menos água e o efeito disso foi a redução das forças de compressão e flexão em virtude da menor intensidade das reações de hidratação.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

A caracterização química do resíduo catalítico considerado neste estudo permitiu identificar que os seus constituintes em maiores proporções são em ordem decrescente: Al, Fe, Ni e Ca. Há também na composição química do catalisador exaurido outras espécies em menor concentração: Cd, Cr, Cu, Mn e Zn. Do ponto de vista ambiental, segundo a ABNT NBR 10004 este resíduo é classificado como **Classe II A – não inerte**, ou seja, o mesmo não se enquadra nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B – inertes pois, quando amostrado de forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, os parâmetros cádmio, cromo total, ferro total, manganês e surfactantes, solubilizaram a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

As argamassas contendo o catalisador exaurido de níquel se mostraram ambientalmente seguras, com níveis dos parâmetros inorgânicos abaixo dos limites da Norma ABNT NBR 10004 referentes à lixiviação, sendo, portanto consideradas não tóxicas. Segundo o teste de solubilização, essas argamassas solubilizam o alumínio a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, sendo por isso, consideradas como material não perigoso e não inerte.

A utilização do resíduo catalítico proveniente do processamento do óleo de mamona como substituinte parcial da areia em teor de 5% se mostrou eficiente para a produção de argamassa. Além disso, o ensaio de consistência revelou que esse traço apresentou boa trabalhabilidade.

A reação do resíduo com o aglomerante atesta seu caráter não inerte. Apesar dessa interação química não resultar num material com melhores propriedades

mecânicas, as argamassas apresentaram as exigências físicas e mecânicas que possibilitam o seu uso na construção civil (ver Tabela iv em anexo, página 98).

O aumento da substituição pelo RSIN indicou uma tendência à redução da resistência à compressão e flexão. A argamassa que apresentou menor redução para estes parâmetros foi a ARG5% e por isso esta é a mais indicada para os fins propostos. Composições com outros teores de substituição resultaram num material com uma diminuição da resistência de aproximadamente 10% nas primeiras idades (até o 7º dia) e de 17% no 28º dia em comparação à argamassa de referência.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em virtude das evidências experimentais apontarem uma tendência de crescimento gradual da força de resistência à flexão após 28 dias, outros experimentos com cp's em idades mais avançadas deverão ser realizados a fim de investigar a possibilidade de maior ganho de resistência. Paralelamente, testes com diferentes relações A/C e diferentes tipos de cimento também seriam necessários para a produção de compósitos com melhores propriedades mecânicas.

O uso de superplastificantes com o resíduo sólido industrial em estudo poderia aumentar a fluidez das argamassas de cimento. Essa mistura tornaria as argamassas em estudo ideais para usos diversos tais como assentamento de pisos, nivelamento e reparação de superfícies de concreto com acabamento rugoso ou levemente áspero, além da diminuição dos níveis de metais, sobretudo a do alumínio em excesso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates – Test Method – C 136-01. June, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Amostragem de Resíduos – Procedimento – NBR 10007 / 1987. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica – Método de Ensaio – ABNT NBR 9778. Julho, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência – Procedimentos – NBR 13276 / 2002. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Concreto - Determinação do abatimento por tronco de cone – Método de Ensaio – NBR NM 67. Agosto, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Concreto – Determinação da resistência à flexão na tração em corpos-de-prova prismáticos – Métodos de Ensaio – NBR 12142. Dezembro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Determinação da composição granulométrica dos agregados – Método de Ensaio – NBR 7217. Fevereiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Determinação da pasta de consistência normal – Método de Ensaio – NBR NM 43. Setembro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio – NBR 7215. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Determinação do tempo de pega – Método de Ensaio – NBR NM 65. Julho, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto. Procedimento – NBR 5739. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Lixiviação de Resíduos – Procedimento – NBR 10005 / 1987. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Moldagem e Cura de Corpos-de-prova Cilíndricos e Prismáticos de Concreto. Procedimento – NBR 5738. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Resíduos Sólidos – Classificação – NBR 10004/1987. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Solubilização de Resíduos – Procedimento – NBR 10006 / 1987. Rio de Janeiro, 1987.

BARBUT, M. Cleaner Production. [Editorial]. Industry and Environment, v.27, n.4, p. 1-6, dez., 2004.

BOGUE, R. H. Chemistry of Portland Cement. New York. Reinbold, 1955.

CARDOSO, M. L.; SILVA, C. S. Relatório de visita para Levantamento Preliminar de Riscos Físicos e Químicos, FUNDACENTRO, 2000.

CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L. ; LEMOS, M.M. G. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001.

ÇOLAK**,** A. Properties of plain and latex modified Portland cement pastes and concretes with and without superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, Istanbul, p. 1510–1521, 1 nov. 2004.

COLLEPARDI, M.; CORRADI, M.; VALENTE, M. Influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement in: V.M. Malhotra (Ed.), 2nd International Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Canada, 1981, pp. 485 – 498.

COSTA, J. S.; MARTINS C. A.; BALDO, J. B. Análise da absorção de água por imersão em argamassa com reciclado da indústria cerâmica. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, p. 3661 – 3671, 15 nov 2006.

DAIMON, M.; ROY, D.M. Rheological properties of cements mixes: I. Methods, preliminary experiments and adsorption studies, Cem Concr Res 8 (1978) 753 – 764.

DAIMON, M.; Roy, D.M. Rheological properties of cements mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, Cem Concr Res 9 (1979) 103 – 110.

DIAS, J. A. A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos. Universidade de Algarve. Portugal, 2004.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, Botucatu – SP, vol. 15, n. 1, 2000.

DUFRESNE, P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. Appl Catal A Gen 2007; 322:67–75.

FREIRE, R. M. M. Cultivo da Mamona. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona_2ee/oleo.html>. Acesso em abr. 2011.

FILHO, M. J. A. Desenvolvimento e Caracterização de Laminados Cimentíceos Reforçados com fibras longas de sisal. 2005. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2005.

FONTES, C. M. A. Utilização das Cinzas de Lodo de Esgoto e de Resíduo Sólido Urbano em Concretos de Alto Desempenho. 2008. 294 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2008.

FURIMSKY, E. Review of spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization, Catal Today 30 (1996) 223 – 286.

GONÇALVES, J. P.; MOURA, W. A. Uso de resíduos sólidos como material de construção: uma alternativa para redução do impacto ambiental na construção civil. Revista Diálogos & Ciência – Revista da rede de Ensino da FTC, Feira de Santana – BA, Ano V, n. 10, 2007.

GUIMARÃES, A. Comunicação pessoal, maio/2010.

HSU, W.; CHANG, H.; HWANG, C.; LIAO, C. Utilization of ceramics products made from waste, Ceramics 15 (1) (1996) 20 – 35.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma Revisão. Viçosa, MG, UFV, p.17-40. 1995.

KIM, B.G.; JIANG, S.; JOLICOEUR, C.; AÕÈTCIN, P. C. The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. *Cement and Concrete Research*, Canada, p. 887 - 893, 10 mar 2000.

LIN, J.; TARN, J.; YU, D.; HSIAO, L. Utilization of ROC spent catalyst on asphalt concrete, Proceedings of the International Conference on Industrial Waste Minimization, Taiwan, National Central University Press, November, 1995, pp. 667 - 674.

London European Catalysts Manufacturers Association (ECMA). Guidelines for the management of spent catalysts; 2001.

LONDON EUROPEAN MEDICINES AGENCY (EMEA). *Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts***.** London: Committee for Human Medicinal Products, 2007. 32 p.

MAGALHÃES, A. *Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno*. 2007. 268 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais. 2007.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent catalyst waste management: A review Part I - Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Elsevier*, Kuwait, p. 859 – 860, feb. 2008.

MONTEIRO, P. J. M. **Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties**. Thesis (Doctor or Philosophy in Civil Engineering) - Graduate Division. University of California. Berkeley, USA, 1985. 153 p.

MOZETO, A. Caracterização de resíduos sólidos de algumas indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira, SP. Revista Brasileira de Ciências Ambientais, São Carlo – SP, agosto 2006.

NETO, S. C. Uso e Aplicações do Óleo de Mamona. Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP). Disponível em:<http://www.cnpa.embrapa.br/ produtos/mamona/publicacoes/cbm3/palestras/Salvador%20Claro%20Neto.PDF>. Data de acesso: 13 de jan. 2012.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 2ª edição, revisada e atualizada. Tradução Salvador E. Gammusso. São Paulo: Pini, 1997.

OHAMA, Y.; DEMURA, K.; SATOH, Y.; TACHIBANA, K.; MIYAZAKI, Y. Development of admixtures for highly durable concrete, in: V.M. Malhotra (Ed.), Proceedings of Third International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI Spec. Publ., SP-119, Ottawa, Canada, 1989, pp. 321 – 341.

PEREIRA, R.L. Resíduos sólidos industriais: uma fonte alternativa na elaboração de materiais cerâmicos de baixa densidade. 2002. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina, SC. 2002.

SANTANA, G. A toxidade dos “metais pesados”. Disponível em: < http://www.cq. ufam .edu.br/Artigos/ Metais_pesados/Metais_pesados.html> Acesso em: 17 de novembro de 2011.

SANTIAGO, E. Q. R. Utilização de agregados de EVA e RCD para a obtenção de concretos leves. 2008. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Bahia. 2008.

SBRIGHI NETO, C. A importância dos conceitos tecnológicos na seleção dos agregados para argamassas e concretos. Areia e Brita, São Paulo, n. 12, p. 26-28, 1999.

SCHNEIDER, R. C. S. Extração, Caracterização e Transformação do Óleo de Rícino. 2002. 205 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2002.

SILVA, M.I. P.; NERY, M.P.; TÉLLEZ, C.A. Castor oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy. Materials Letter, Niteroi – RJ, vol. 45, p. 197–202, 22 fev 2000.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; Química Inorgânica, 4a ed., Bookman, Rio de Janeiro, p. 423, 2008.

SIQUEIRA, L. V. M. Cimento Portland. Disponivel em: < http://www.joinville.udesc.br/portal/departamentos/dec/labmcc/materiais/ensaios_tecnologicos_cimento_portland.pdf >. Acesso em:17 de agosto de 2011.

SOUZA, G. P., FILGUEIRA, M., ROSENTHAL, R., HOLANDA, J. N. F. Caracterização do material compósito diatomáceo natural. Cerâmica. n. 49, p. 40-43. Rio de Janeiro, 2003.

SU, N.; CHEN, Z.; FANG, H. Reuse of spending catalyst as a fine use aggregate in mortar. *Cement & Concrete Composites*, Taiwan, p. 111 – 118, 10 nov. 2000.

SU, N.; CHEN, Z.; FANG, H.; LIU, F. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement & Concrete Research*, Taiwan, p. 1773 - 1783, 8 aug. 2000.

TAVARES, T. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Bahiano. Química Nova, Salvador – BA, vol. 15, 1992.

USEPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm> Acesso em: 06 de janeiro de 2012.

UTER W.; SCHUCH, A.; FROSCH, P. Epidemiolog of contact dermatitis. The information network of Departments of Dermatology (IVDK) in Germany. Eur J Dermatol. 1998. p 36 – 40.

VILASBOAS, J. M. L. Durabilidade das edificações de concreto armado em salvador: uma contribuição para a implantação da NBR 6118:2003. Dissertação (mestrado). Salvador, 2004.

ANEXO

A - CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO

i. CIMENTO PORTLAND

NOME TÉCNICO		Sigla	Classe	Identificação do tipo e classe
Cimento potland comum (NBR 5732)	Cimento portland comum	CP I	25	CP I – 25
			32	CP I – 32
			40	CP I – 40
	Cimento portland comum com adição	CP I –S	25	CP I – S-25
			32	CP I – S-32
			40	CP I – S-40
Cimento portland composto (NBR 11578)	Cimento portland composto com escória	CP II –E	25	CP II – E-25
			32	CP I – E-32
			40	CP I – E-40
	Cimento portland composto com pozolana	CP II –Z	25	CP II – Z-25
			32	CP II – Z-32
			40	CP II – Z-40
	Cimento portland composto com fíller	CP II –F	25	CP II – F-25
			32	CP II – F-32
			40	CP II – F-40
Cimento portland de alto forno - NBR 5735		CP III	25	CP III – 25
			32	CP III – 32
			40	CP III – 40
Cimento portland pozolânico NBR 5736		CP IV	25	CP IV – 25
			32	CP IV – 32
Cimento portland de alta resistência inicial (NBR 5733)		CPV-ARI-RS	--	CPV-ARI-RS
		CP V – ARI	--	CP V – ARI
Cimento portland resistente aos sulfatos (NBR 5737)		-	25 32 40	Siglas e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC. Exemplo: CP I – 32RS, CP III - 40BC etc.
Cimento portland de baixo calor de hidratação (NBR 13116)		-	25 32 40	Siglas e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC. Exemplo: CP I – 32C, CP II – F-32BC, CPIII – 40BC etc.
Cimento portland branco estrutural (NBR 12989)		CPB	25	CPB – 25
			32	CPB – 32
			40	CPB – 40
Cimento para poços petrolíferos (NBR 9831)		CPP	G	CPP - classe G

ii. TIPO DE CIMENTO PORTLAND

Propriedade	TIPO DE CIMENTO PORTLAND				
	Comum e Composto	Alto – Forno	Pozolânico	Alta Resistência Inicial	Baixo Calor de Hidratação
Resistência à compressão	Padrão	Menor nos primeiros dias e maior no final da cura	Menor nos primeiros dias e maior no final da cura	Muito maior nos primeiros dias	Menor nos primeiros dias e padrão no final da cura
Calor de hidratação	Padrão	Menor	Menor	Maior	Menor
Impermeabilidade	Padrão	Maior	Maior	Padrão	Padrão
Resistência a água do mar esgoto e poluição	Padrão	Maior	Maior	Menor	Maior
Durabilidade	Padrão	Maior	Maior	Padrão	Maior

iii. APLICAÇÕES ADEQUADAS DO CIMENTO PORTLAND EM ARGAMASSA

APLICAÇÕES ADEQUADAS DOS DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO PORTLAND EM ARGAMASSA	
Aplicação	Tipos de cimento portland
Argamassa de revestimento e assentamento de tijolo e blocos	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), e Pozolânico (CP IV)
Argamassa de assentamento de azulejos e ladrilhos	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), e Pozolânico (CP IV)
Argamassa de rejuntamento de azulejos e ladrilhos	Branco (CPB)
Argamassa armada	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto Resistência inicial (CP V-ARI, CPV-ARI-RS) (CP II-E, CP II-Z, CP II-F) e Branco Estrutural (CPB) Estrutural
Argamassas para meio agressivo (água do mar e de esgotos) e ambiente com alto grau de poluição	De Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV) e Resistente aos Sulfatos

iv. QUADRO DE EXIGÊNCIAS FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND

Tipo	Classe	Finura		Tempo de pega		Resistência à compressão				
		Resíduo na peneira de 0,075 mm (%)	Área específica (m^2 / kg)	Inicio (h)	Fim (h)*	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7dias (MPa)	28 dias (MPa)	91 dias (MPa)
CP I CP I –S	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10	--	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	--
	32		≥ 260			--	≥10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
	40	≤ 10,0	≥ 280			--	≥15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP II-E	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10	--	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	--
CP II-Z	32		≥ 260			--	≥10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
CP II-F	40	≤ 10,0	≥ 280			--	≥15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP III **	25	≤ 8,0	--	≥ 1	≤ 12	--	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0
	32					--	≥10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0
	40					--	≥12,0	≥ 23,0	≥ 40,0	≥ 48,0
CP IV **	25	≤ 8,0	--	≥ 1	≤ 12		≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0
	32						≥10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0
CP V – ARI		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤ 10	≥14,0	≥ 24,0	≥ 34,0	--	--
CPV-ARI-RS						≥11,0	≥ 24,0	≥ 34,0	--	--

* Ensaios facultativos

** Outras características podem ser exigidas, como calor de hidratação, inibição da expansão devido à relação álcali-agregado, resistência a meios agressivos, tempo máximo de inicio de pega.