

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SERRAGEM DE COURO
TRATADA QUIMICAMENTE NAS CARACTERÍSTICAS DE ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND

Shih Yung Yuan

São Carlos
2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SERRAGEM DE COURO
TRATADA QUIMICAMENTE NAS CARACTERÍSTICAS DE ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND**

Shih Yung Yuan

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S555ei

Shih, Yung Yuan.

Estudo da influência da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas características de argamassas de cimento Portland / Shih Yung Yuan. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

103 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Cerâmica. 2. Cimento Portland. 3. Serragem de couro. 4. Resistência mecânica. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que sempre lutaram para um futuro melhor de seus filhos

VITAE DO CANDIDATO

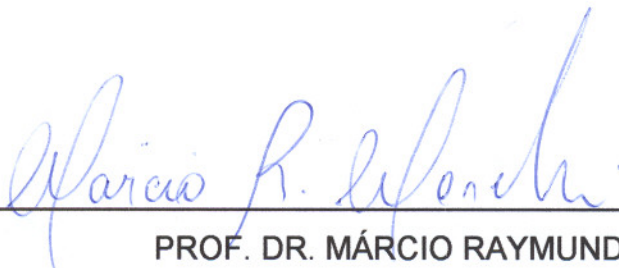
Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

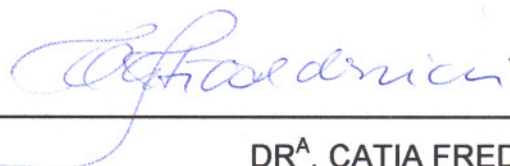
SHIH YUNG YUAN

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 15 DE MAIO DE 2009.

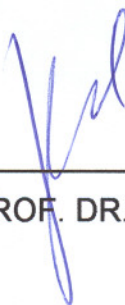
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM / UFSCar



DR^A. CATIA FREDERICCI
IPT / SP



PROF. DR. JOSÉ ANGELO GREGOLIN
PPG-CEM / UFSCar

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº <u>501</u> / <u>109</u> DE <u>28</u> / <u>05</u> / <u>09</u>
SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Fu que me ensinou como ser um verdadeiro homem, de que toda a sinceridade e a verdade sempre prevalecem;

À minha mãe Li Chuan que sempre soube nos acolher nos momentos mais difíceis e ajudar a nos reerguer;

Ao meu irmão Hong, sempre batalhando na frente da melhor forma possível para mostrar o que realmente a vida nos espera;

Ao meu irmão Chin que esteve e ainda continua presente em todos os momentos desta batalha e que soube com suas palavras mostrar que a vida pode ser visto com outros olhos;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Márcio R. Morelli, que possui um coração grande, fazendo dele mais que um orientador, um amigo;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado;

Aos colegas de laboratório: José, Márcio, Claudia, Daniel, Laís pela companhia e ajuda durante período.

Aos técnicos do DEMa, Zezinho, Binotto, Lula e em especial Walter pelas contribuições neste trabalho.

Ao Osvaldo Contador, o Buga, pelo auxílio em Bocaina para obtenção do material e incentivo neste trabalho.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente em relação ao grande volume de resíduos tóxicos que são gerados pelas indústrias de curtumes e a busca por uma solução tecnológica para o tratamento destes resíduos são objetos deste estudo. O resíduo (serragem cromada ou raspa de couro) passou, durante a execução deste projeto por um tratamento químico, na tentativa de imobilização do íon cromo presente em uma matriz de cimento Portland. Na primeira etapa, foram preparadas soluções com diferentes pHs (ácido, neutro e básico), bem como concentrações de resíduo distintas para estes três meios, obtendo-se, assim, as soluções denominadas “resíduo tratado”. Numa segunda etapa, pastas cimentícias foram obtidas por meio da mistura do cimento Portland composto, água e adições de diferentes proporções de soluções de resíduo tratado (5 e 10% em relação à massa do cimento). Foi medido o pH das pastas no seu estado fresco e submetidas ao ensaio de consistência normal (trabalhabilidade) e de tempo de pega. Por fim, em uma terceira etapa, corpos-de-prova foram confeccionados utilizando-se argamassas, ou seja, misturas dos elementos que formam as pastas juntamente com o agregado fino (areia). Estes corpos-de-prova foram submetidos, após a idade de 28 dias, à caracterização física e ao ensaio de resistência mecânica à compressão axial. Para as composições mais promissoras foram realizados ensaios de caracterização estrutural, utilizando-se as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com espectroscopia dispersiva de energia por raios X (EDS). Os resultados mostraram que os meios utilizados para o pré-tratamento do resíduo foram eficientes para a dissolução do material, mas interferem na resistência mecânica das argamassas. Os pHs das soluções químicas de resíduo tratado não influenciaram significativamente nas características das pastas e argamassas no estado fresco e endurecido. Dessa forma, esperou-se contribuir, de maneira científica e tecnológica, para um problema ambiental de um setor extremamente importante para o Brasil, que é a indústria de curtume para a produção de couro.

**STUDY OF INFLUENCE OF THE SHAVE LEATHER CHEMICALLY
TREATED ADDITION ON THE CHARACTERISTICS OF MORTAR CEMENT
PORTLAND**

ABSTRACT

The purpose of this study was to examine the major environmental concern for the large volume of toxic wastes generated by industries of tanneries and the search for a technological solution for the treatment of this waste. The attempt to tie the chromium ion present on residue, shave chrome leather, was used in three steps. In the first step, solutions were prepared with different pHs (acidic, neutral, and basic) and concentrations of residue, obtaining the solution called "waste treated". In the second stage, cement pastes were obtained by mixture of the cement Portland, water, and addition of different proportions of waste treated (5 and 10% on the mass of cement). Normal test of consistency, workability, and the set time were applied on these pastes in its fresh state. Also, the pHs of the paste were evaluated to verify the influence of it on setting time. Finally, in the third stage, samples were prepared using mortar and after 28 days were physically characterized and tested for axial compressive strength. The most promising compositions were subjected for the structural characterization for analysis of the phases formed (DRX) and the microstructure (MEV / EDS). The results show that the reagents used for the pre-treatment of the residue are effective, but it causes some decrease of the mechanical strength of the mortar. The pHs of the "waste treated" do not modify that much on characteristic of the paste and mortar on the fresh and hardened state. It is expected that these results will contribute a solution to an environmental problem of a very important sector for Brazilian companies, which is industries of tannery for the production of leather.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE ASSUNTOS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Indústria de curtume	5
2.1.1 Processo da indústria de curtume	7
2.1.1.1 Armazenamento e conservação.....	8
2.1.1.2 Ribeira.....	9
2.1.1.3 Curtimento.....	11
2.1.1.4 Acabamento	13
2.1.2 Resíduos	15
2.1.2.1 Visão geral	15
2.1.2.2 Resíduos gerados na indústria de curtumes	18
2.1.2.2.1 Efluentes Líquidos.....	19

2.1.2.2.2	Poluição atmosférica	21
2.1.2.2.3	Resíduos Sólidos.....	21
2.1.2.2.3.1	Cromo na problemática do resíduo	24
2.2	Matriz cimentícia para a imobilização do resíduo	26
2.2.1	Introdução	26
2.2.1.1	Aditivos	27
2.2.1.2	Principais compostos do Cimento Portland	28
2.2.1.3	Hidratação	29
2.2.2	Processo de Solidificação / Estabilização	30
2.2.2.1	Aspectos fundamentais	30
2.2.2.2	Estudo do Cromo presente no cimento	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Materiais	39
3.1.1	Cimento Portland composto.....	39
3.1.2	Areia.....	40
3.1.3	Água.....	41
3.1.4	Serragem de couro	41
3.1.5	Ácido para pré-tratamento	44
3.1.6	Base para pré-tratamento	44
3.2	Métodos	44
3.2.2	Pré-tratamento do resíduo	44
3.2.3	Preparação das pastas	48
3.2.3.1	Tempo de pega	49
3.2.3.2	Consistência Normal	50
3.2.3.3	pH das pastas.....	50
3.2.4	Argamassas	51
3.2.4.1	Porosidade e Densidade Aparente.....	57
3.2.4.2	Resistência à compressão axial	58
3.2.4.3	Formação de fases (DRX)	58
3.2.4.4	Microestrutura (MEV) / EDS	59

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Matérias-primas	61
4.1.2 Areia	61
4.2 Resíduo tratado.....	62
4.3 Pastas	65
4.3.1 Água de consistência normal.....	65
4.3.2 Tempo de pega	67
4.3.3 pHs das pastas.....	68
4.4 Argamassas	71
4.4.1 pH das argamassas.....	71
4.4.2 Porosidade e densidade aparente	73
4.4.3 Resistência à compressão.....	78
4.4.4 Porosimetria de Mercúrio.....	80
4.4.5 Formação de fases (DRX)	81
4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / EDS	86
5 CONCLUSÕES	97
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	99
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Evolução das exportações brasileiras de couro [1].....	6
Tabela 2.2	Principais estados exportadores de couro [1].....	6
Tabela 2.3	Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo [3,10].....	19
Tabela 3.1	Tabela 3.1 Faixa de composição química do cimento Portland composto.....	39
Tabela 3.2	Caracterização física da serragem de couro [4].....	41
Tabela 3.3	Composição química do ácido fosfórico (% em peso) utilizado para tratamento prévio da serragem de couro.....	44
Tabela 3.4	Frações de cada componente para a preparação da solução de resíduo tratado.....	47
Tabela 3.5	Quantidades mássicas dos componentes para o preparo da argamassa com adição de resíduo em 5%.....	55
Tabela 3.6	Quantidades mássicas dos componentes para o preparo da argamassa com adição de resíduo em 10%.....	56
Tabela 4.1	Quantidades mássicas dos reagentes e resíduos e suas relações.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Evolução da produção brasileira de couro bovino. [2].....	5
Figura 2.2	Principais países compradores do couro brasileiro no ano de 2007.[1].....	7
Figura 2.3	Armazenamento e conservação de peles [3].....	8
Figura 2.4	Bateria de fulões [3].....	10
Figura 2.5	Processo de caleiro [5].....	10
Figura 2.6	Representa a máquina de descarne [3].....	11
Figura 2.7	Rede estrutural do couro após o processo de curtimento (couro “wet blue”) [7].....	12
Figura 2.8	Máquina de rebaixamento [3].....	14
Figura 2.9	Máquina de pintura e brilho por spray [5].....	15
Figura 2.10	Resíduos da classe I gerados por setores industriais por a ano (dados levantados em 1996) [8].....	17
Figura 2.11	Destino dos resíduos gerados no estado de São Paulo (dados levantados em 1996) [8].....	18
Figura 2.12	Serragem de couro gerada na máquina de triturar.....	22
Figura 2.13	Fluxos básicos principais de um curtume [3].....	23
Figura 2.14	Adição de aditivos ao clínquer para obtenção de diferentes tipos de cimentos.[14].....	27
Figura 2.15	Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo – água a 25°C. Os valores de Eh são relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os regimes característicos dos ambientes internos do cimento comum e do misturado com escória são mostrados nas regiões escuras [13].....	33
Figura 2.16	Curva de solubilidade calculada para Cr(OH) ₃ em função do pH [13].....	34
Figura 3.1	Difratograma de raios X do cimento. Os componentes estão representados da seguinte forma: * - (C3S) e + - (C2S) [4].....	40
Figura 3.2	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da serragem de couro em 2 regiões distintas [4].....	42
Figura 3.3	Difratograma de raios X da cinza da serragem de couro.	

os picos indicados com asteriscos * são de Cr_2O_3 [4].....	42
Figura 3.4 Microanálise por EDS da serragem de couro (os picos não identificados são relativos ao Au utilizados para o recobrimento da amostra) [4].....	43
Figura 3.5 Fluxograma do pré-tratamento químico do resíduo sólido serragem de couro.....	48
Figura 3.6 Aparelho de VICAT.....	50
Figura 3.7 Esquema representativo dos ensaios no estado fresco de pastas de cimento Portland.....	51
Figura 3.8 Corpos-de-prova confeccionados utilizando argamassas de cimento Portland com adições de resíduo (serragem de couro) previamente tratado em soluções químicas.....	52
Figura 3.9 Corpos-de-prova de argamassas de cimento Portland contendo resíduo tratado rompido após o ensaio de resistência mecânica à compressão aos 28 dias de idade.....	58
Figura 3.10 Fluxograma do processo de solidificação/estabilização empregado para estabilização do íon cromo presente nas soluções do resíduo tratado quimicamente.....	60
Figura 4.1 Distribuição granulométrica da areia utilizada na produção Argamassas.....	62
Figura 4.2 Variação de pH para as soluções de serragem de couro (raspa) preparadas em diferentes meios e concentrações: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	65
Figura 4.3 Relação da quantidade de água de consistência normal para pastas com adição de 5 e 10% de solução de serragem de couro (raspa) tratado em: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio Neutro.....	67
Figura 4.4 Tempos de início e fim de pega das pastas obtidas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	70
Figura 4.5 Variação do pH das pastas obtidas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio	

ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	71
Figura 4.6 Variação do pH das argamassas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	73
Figura 4.7 Porosidade aparente de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	75
Figura 4.8 Densidade aparente de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	76
Figura 4.9 Absorção de água de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	78
Figura 4.10 Variação da resistência mecânica à compressão axial de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.....	80
Figura 4.11 Distribuição do tamanho de poros obtida por porosimetria de mercúrio (Hg) de corpos-de-prova de argamassas com adição de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; em meio básico; c) em meio neutro.....	81
Figura 4.12 DRX da argamassa de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:2 (ácido:água) aos 28 dias de idade.....	82
Figura 4.13 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:2 (ácido:água) aos 28 dias de idade.....	85
Figura 4.14 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:6 (ácido:água) aos 28 dias de idade.....	85
Figura 4.15 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em básico	

1:2 (base:água) aos 28 dias de idade.....	86
Figura 4.16 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico 1:6 (base:água) aos 28 dias de idade.....	86
Figura 4.17 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio neutro 1:6 (ácido+base:água) aos 28 dias de idade.....	87
Figura 4.18 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de corpos- de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo 10% em peso de soluções de serragem de couro tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro. Concentração 1:6 (reagente:água)	89
Figura 4.19 Figura 4.19 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido (1:6) ácido:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita; b) microanálise da região fraturada.....	90
Figura 4.20 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico (1:6) base:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita; b) microanálise da região da fratura.....	91
Figura 4.21 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico (1:6) base:água: a) placas de portlandita; b) microanálise da região fraturada.....	92
Figura 4.22 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio neutro (1:6) ácido +base: água. a) matriz de C-S-H com cristaus de etringita e placas de portlandita; b) microanálise da região fraturada.....	93
Figura 4.23 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura	

de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido (1:2) ácido:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita. b) microanálise da região fraturada.....	94
Figura 4.24 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio Básico (1:2) base:água: a) placas de portlandita. b) microanálise da região fraturada.....	95

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamentos de Resíduos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Relação água/ cimento (em massa)
A/R	Relação ácido / raspa
B/R	Relação base / raspa
°C	Graus Celsius
°C / min	Graus Celsius por minuto
CICB	Centro das Indústrias de Curtume do Brasil
cm	centímetro
cm ³ / g	Centímetro cúbico por grama
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPII – F	Cimento Portland Composto com Fíler
CPII – E	Cimento Portland Composto com Escória
CPII – Z	Cimento Portland Composto com Pozolana
Cr (III)	Cromo trivalente
Cr (VI)	Cromo hexavalente
d:	Distância interplanar
DA	Densidade Aparente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia dispersiva de energia por raios X
E _h	Potencial oxi-redução
EPA	Environmental Protection Agency
g	Gramas
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
HDPE	High-Density Polyethylene (Polietileno de alta densidade)
Kg	Quilograma
kWh	Quilowatts hora
m ² /g	Metro quadrado por grama

m^3	Metro cúbico
m^3 / t	Metros cúbico por tonelada
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
mg / kg	Miligramas por quilo
M_l	Massa imersa
mm	milímetro
MPa	Megapascal
M_s	Massa seca
M_T	Massa total
M_u	Massa úmida
n:	número inteiro correspondendo à ordem de difração
NBR	Norma Brasileira
NBR NM	Norma Brasileira e Norma Mercosul
%PA	porcentagem de porosidade aparente
P_{ap}	Pressão aplicada
pH	Potencial hidrogeniônico
P + L	Produção mais Limpa
ppm	Garte por milhão
R_l	Raio de intrusão de mercúrio
S / R	Relação sal / raspa
S / S	Stabilization / Solidification (Estabilização / Solidificação)
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SS	Sólidos suspensos
T / ano	tonelada por ano
TEM	Transmission Electron Microscope
US	United States
γ_{LV}	Energia de interface mercúrio-ar
θ :	Ângulo de incidência
λ :	comprimento de onda característico do feixe
μm	micrometro
ρ	Massa específica
ω	Ângulo de contato entre mercúrio e a amostra

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente devido a ação descontrolada do homem sobre este meio vem se tornando um dos grandes paradigmas da sociedade contemporânea. Dentre os diversos fatores que afetam a qualidade de vida das pessoas está o grande volume de resíduos industriais gerados.

Dentro deste contexto, a chamada “indústria do couro” é responsável por uma grande geração de resíduos perigosos (classe I), provenientes de seu processo de curtimento para a produção de couros semi-acabados e acabados para suprir os mercados de calçados e os crescentes setores automobilísticos e de móveis. Para se ter uma idéia, o Brasil, segundo a CICB, é o segundo maior produtor de couros do mundo, e teve um aumento significativo no número de empresas de curtumes gerando, conseqüentemente, uma grande quantidade de resíduos.

A questão ambiental tornou-se uma variável importante para a indústria de curtumes, uma vez que é empregado o elemento pesado cromo, na forma de sulfato básico ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), durante o processo de curtimento para conferir propriedades importantes e essenciais ao couro, como durabilidade e maleabilidade. Mesmo o cromo sendo adicionado no curtimento em sua forma trivalente (menos tóxica do que o cromo no estado hexavalente, o qual é cancerígeno), ele é apontado, segundo a norma NBR 10004/2004, como classe I (“perigoso”) necessitando, assim, um tratamento antes da deposição em aterros controlados.

Assim, a busca por soluções tecnológicas para o tratamento destes resíduos está entre as grandes preocupações destas indústrias. Diversos estudos têm sido realizados em todo o mundo, abrindo um leque de oportunidades para a utilização deste resíduo.

Estes estudos vislumbram desde processos simples, como estabilização e encapsulamento em matrizes cerâmicas até processos mais sofisticados como separação das fases do couro, com extração do colágeno e purificação do cromo.

No presente estudo, é apresentada uma tentativa de inertizar o resíduo do couro em uma matriz cimentícia, de baixo custo e processamento relativamente simples. Para tal, utilizou-se a serragem cromada (conhecida também como raspa de couro) originada durante o processo de acabamento do couro curtido, que antecede a fabricação de calçados. Um tratamento prévio foi feito para que todo o material orgânico do resíduo se decompusesse em diferentes produtos químicos, com valores de pH distintos

Entre as diversas matrizes utilizadas o para tratamento de resíduos contendo metais pesados, a de cimento Portland é o mais utilizado, devido à durabilidade no meio ambiente, grande capacidade de redução de materiais inorgânicos e o baixo custo. Mesmo o cimento sendo amplamente utilizado ao longo do tempo, ainda há divergências sobre o mecanismo de imobilização do cromo no cimento Portland.

Para se avaliar a influência da presença do resíduo de couro na matriz de cimento Portland, foram preparadas soluções com diferentes classes de pHs (ácido, neutro e básico), bem como concentrações de resíduos distintas para estes três meios, obtendo-se, assim, as soluções denominadas “resíduos tratados”.

Numa segunda etapa, pastas cimentícias foram obtidas por meio da mistura do cimento Portland, água e adições de diferentes proporções de resíduos tratados (5 e 10% em relação à massa do cimento). Estas pastas, no seu estado fresco, tiveram sua consistência normal (trabalhabilidade) e o tempo de pega (utilizando o aparelho de Vicat) verificado. Ainda no estado fresco, foram determinados os pHs das pastas e argamassas a fim de se verificar a influência destes no tempo de pega.

Por fim, em uma terceira etapa, foram moldados corpos-de-prova de argamassas, ou seja, misturas dos elementos que formam as pastas juntamente com o agregado fino (areia). Estes corpos-de-prova foram submetidos a um ambiente com umidade controlada por um período de 28 dias e, então, foram avaliadas as características físicas como porosidade e densidade aparente e a resistência mecânica pelo ensaio de compressão axial.

As técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com espectroscopia dispersiva de energia por raios X (EDS) foram utilizadas para a caracterização microestrutural.

Utilizando-se dessas técnicas para as caracterizações químicas, físicas e microestruturais, foram propostos alguns objetivos iniciais a serem atingidos, dentre elas estão: seleção do pré-tratamento químico, seleção da melhor concentração de resíduos, seleção da melhor concentração de resíduo tratado / cimento Portland e seleção da melhor composição concentração de resíduo / tipo de tratamento / concentração de cimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria de curtume

As exportações brasileiras de couro tiveram um grande aumento no ano de 2007. Houve um crescimento no setor de 17% em relação ao ano de 2006. Isto representa um aumento de US\$ 1,87 bilhões para US\$ 2,19 bilhões, segundo o Centro das Indústrias de Curtume do Brasil (CICB). O aumento das exportações está relacionado com o foco em mercados com maiores valores agregados, como setores automobilísticas e de móveis, que hoje demandam mais de 60% da produção nacional [1].

Com o crescente aumento da produção e da exportação de couro brasileiro, o Brasil teve um salto na sua produtividade e no crescente número de empresas inseridas na indústria de curtumes, representando agora, o segundo maior produtor e o quarto maior exportador de couros do mundo, ultrapassando a sua marca no ano de 2001, no qual ocupava apenas o quinto lugar em produção de couro mundial. A Figura 2.1 mostra a evolução na produção nacional de couro bovino.

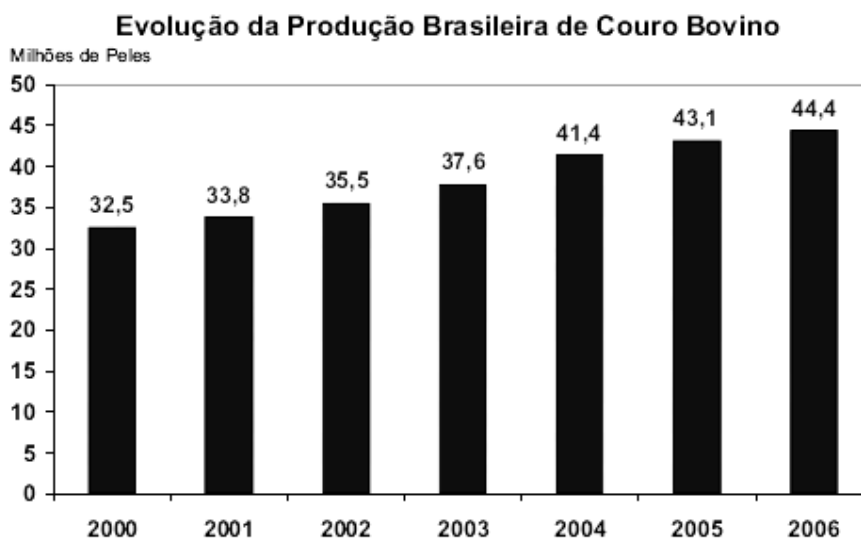


Figura 2.1 Evolução da produção brasileira de couro bovino.[2]

A evolução das exportações brasileiras de couros e os principais estados exportadores, durante o período compreendido entre 2003 a 2007 são apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 Evolução das exportações brasileiras de couro [1].

Evolução das exportações brasileiras de couros	
Ano	US\$ em Bilhões
2003	1,03
2004	1,29
2005	1,40
2006	1,87
2007	2,19

Tabela 2.2 Principais estados exportadores de couro [1].

Principais exportadores de couro em 2007			
Estados	Participação	Aumento	Valor (US\$ Milhões)
São Paulo	35,44%	25%	777,54
Rio Grande do Sul	24,17%	5%	530,28
Ceará	6,58%	13%	144,45
Paraná	6,17%	34%	135,33

O grande aumento na produção requer também grande mercado consumidor. No ano passado, os principais destinos do couro brasileiro foram países como China, Itália e Estados Unidos, como mostrado na Figura 2.2.

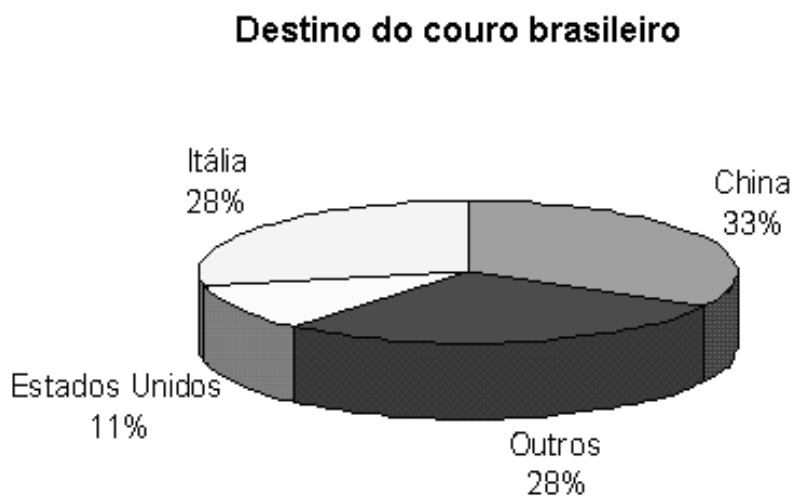


Figura 2.2 Principais países compradores do couro brasileiro no ano de 2007 [1].

As exportações brasileiras de couro atendem a três setores, sendo 65% destinados a indústrias de estofamento, principalmente para a indústria automotiva, 25% para a indústria calçadista e os 10% restante destinado a artefatos de couro.

Para o ano de 2008 era esperado um aumento da exportação brasileira em relação a 2007 que foi de US\$ 2,2 bilhões ao exterior, podendo chegar a US\$ 2,5 bilhões, mas com a crise mundial que aconteceu no final deste mesmo ano, as exportações brasileiras de couro tiveram um recuo para US\$ 2,0 bilhões, estima o novo presidente do CICB, Luiz Bittencourt [1].

2.1.1 Processo da indústria de curtume

A indústria de curtume pode ser definida como uma indústria da transformação de peles de animais para a obtenção do couro, conferindo-lhe propriedades e características desejáveis. Essas indústrias estão cadastradas ao CICB, que hoje possui aproximadamente 800 associados, empregando cerca de 44 mil trabalhadores.

Os processos básicos da indústria de curtumes são divididos em 4 etapas: armazenamento e conservação, ribeira, curtimento e o acabamento.

2.1.1.1 Armazenamento e conservação

Para a produção de um couro de alta qualidade, é necessário que se tenha todo cuidado com a pele antes mesmo do abate. O modo de como o gado é cuidado, os tipos de alimentação, identificação do animal, entre outros fatores, podem afetar a qualidade do couro. A pele, depois do abate, deve ser bem conservada para que se evite a deterioração por microorganismos, tornando-a imputrescível.

Quando o tempo para o curtimento é muito grande, é necessário um pré-tratamento, chamado “cura” das peles, no qual é adicionado sal para aumentar o tempo de conservação. Além do sal, são utilizados também inseticidas e biocidas como auxiliares de conservação durante o transporte e o estoque [3].

A Figura 2.3 mostra um tipo de empilhamento para o armazenamento das peles.



Figura 2.3 Armazenamento e conservação de peles [3].

2.1.1.2 Ribeira

Nesta etapa são retirados materiais indesejáveis que constituem a pele, como por exemplo, os pêlos e o tecidos adiposos. As peles são preparadas para que a reação com os produtos químicos, que serão adicionados posteriormente nas etapas de curtimento e acabamento, seja mais efetiva.

As peles são tratadas em sub-etapas realizadas nos “moinhos” de madeira denominados fulões. Estas sub-etapas do processo ribeira são: pré-remolho e remolho, depilação e encalagem, purga/descarne, desencalagem e piquelagem [3,4].

a- pré-remolho e remolho: as peles que foram armazenadas e conservadas com a adição de sal são colocadas de remolho nos fulões, para que a pele desidratada com o sal adquira novamente uma forma hidratada. Nesta sub-etapa também são removidas outras substâncias, tais como o sangue e o sebo.

b- depilação e encalagem: a depilação dos pêlos ocorre com a aplicação de uma pasta que contém o sulfeto de sódio diretamente com a pele, a fim de se remover os pêlos por difusão.

c- purga/descarne: os tecidos adiposos, musculares e subcutâneos são retirados nesta etapa e as peles são separadas em 2 camadas denominadas “flor” (parte superior) que é a mais nobre e a “raspa” (parte interna) da pele que pode ser processada e obter sub-produtos.

d- desencalagem: O cal, que antes foi adicionada a pele para o inchamento para facilitar o processo de retirada dos pêlos, agora é retirada por meio de uma lavagem, diminuindo assim a sua alcalinidade pela adição do sulfato de amônio.

e- piquelagem: Usualmente são utilizados os ácidos sulfúrico e fórmico para a redução do pH do meio, facilitando assim os agentes curtentes e evitando a precipitação de sais de cromo durante a etapa de curtimento.

A Figura 2.4 mostra uma série de fulões no qual ocorre a maior parte do processamento das peles.



Figura 2.4 Bateria de fulões [3].

A Figura 2.5 mostra o processo caleiro ou encalagem, no qual é adicionada a cal, que incha a pele para um processo mais efetivo na remoção dos pêlos.



Figura 2.5 Processo de caleiro [5].

A Figura 2.6 mostra a máquina de descarne no qual ocorre a remoção da carne aderida à superfície interior ou inferior das peles.



Figura 2.6 Representa a máquina de descarne [3].

2.1.1.3 Curtimento

Após todas as sub-etapas do processo de ribeira, no qual todas as substâncias indesejáveis são retiradas da pele, são adicionados então, durante o curtimento, agentes curtentes que transformam a pele em couro, deixando-o imputrescível e impermeável [3,4,6]. O curtimento da pele pode ser de três tipos:

a-curtimento mineral: devido à alta qualidade conferida ao couro e ao curto tempo de processo, o cromo é o curtente mais utilizado. A tentativa de utilizar o curtente vegetal e o sintético não é tão satisfatória, pois utilizando o cromo para o curtimento são obtidas melhores propriedades como, maciez, resistência mecânica e térmica, leveza, propriedades tintoriais, redução do tempo de processo e, conseqüentemente, a redução de custo de processo. O sulfato de cromo é o reagente mais utilizado no processo de curtimento mineral onde sua concentração no banho de curtimento é de aproximadamente 1,5 - 5,0% em relação ao peso total bruto de pele salgada inicial. Este sulfato básico de cromo é obtido conforme a equação abaixo:



O cromo adicionado em forma de sulfato atua como ponte, interligando os grupos protéicos do couro (Figura 2.7), resultando em uma maior estabilidade química e mecânica do produto final.

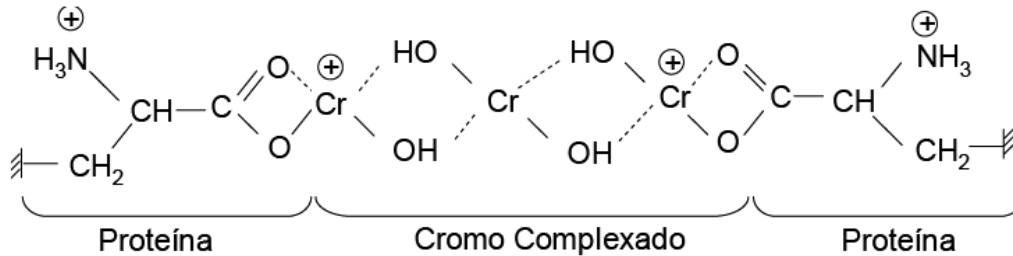


Figura 2.7 Rede estrutural do couro após o processo de curtimento (couro “wet blue”) [7].

A suspeita de que o cromo possui propriedades cancerígenas quando na forma hexavalente fez com que muitos órgãos e empresas começassem a se preocupar com a utilização do couro curtido ao cromo. Mesmo que, na maior parte do processo, o cromo está na forma trivalente, não causando risco de saúde aos trabalhadores, existe a questão do despejo do resíduo no final do ciclo. Empresas, tais como a Volkswagen, dentre outras, começaram a exigir que o cromo seja retirado do processo de curtimento. Países, como a Alemanha e o Japão, não permitem que sapatos de crianças sejam curtidos ao cromo [6].

b- curtimento sintético: o curtente usado neste tipo de curtimento é geralmente orgânico, composto por resinas e taninos sintéticos à base de fenol. Este tipo de curtente não é tão utilizado porque o seu custo é mais elevado do que os outros tipos. É mais utilizado como um curtente auxiliar, ou seja, é aplicado no recurtimento, melhorando as propriedades de enchimento, lixabilidade e estampagem, com propriedades de solidez à luz e leveza.

c-curtimento vegetal: o curtente vegetal, que é mais conhecido como tanino, que é extraído de cascas e raízes, apresenta alto custo devido a sua difícil exploração sendo, portanto, pouco utilizado. Este tipo de curtente é normalmente utilizado no recurtimento, favorecendo os aspectos de penetração, tonalidade, enchimento e solidez à luz e remove a elasticidade do couro cromado para facilitar a estampagem e o lixamento.

Devido aos problemas ambientais e de saúde que podem ser causados pelo cromo, alguns substitutos estão sendo estudados como, por exemplo, o glutaraldeído e os curtentes vegetais. Peles que são curtidas por estes substitutos são chamadas de couro “Wet White”. As propriedades do couro “Wet White” não se diferem muito daquelas do couro “Wet Blue”. Enquanto o couro curtido ao cromo resiste à água fervente de até 110°C, o couro curtido ao glutaraldeído suporta temperaturas de aproximadamente 100°C. Outro fator positivo é o preço do curtente de glutaraldeído. Ele é apenas 10% mais caro do que o curtente de sulfato de cromo, porém este tipo de curtente apresenta característica biocida, pois a carga orgânica na estação de tratamento de efluentes é aumentada, destruindo as bactérias do tratamento biológico [7].

Estudos recentes mostram que o resíduo sólido gerado do couro “Wet White” é um bom nutriente nas rações de porcos e cães. Além disso, estudos realizados na Alemanha classificaram as raspas deste mesmo couro como excelente fertilizante de nitrogênio orgânico para culturas agrícolas e hortigranjeiras, verduras e plantas decorativas.

2.1.1.4 Acabamento

Assim como a etapa de ribeira, o processo de acabamento é dividido em sub-etapas que são denominadas como: acabamento molhado (ou pós-curtimento), pré-acabamento e o acabamento final [3].

a- Acabamento molhado (ou pós-curtimento): Esta sub-etapa visa complementar o processo de curtimento principal, conferindo algumas propriedades físicas e mecânica desejáveis ao couro, tais como cor básica,

maciez, impermeabilidade, flexibilidade, resistência à tração e elasticidade. Alguns processos desta sub-etapa são descanso, enxugamento, rebaixamento, recorte e engraxe.

b- Pré-acabamento: as operações físico-mecânicas realizadas são cavalete, estiramento, secagem e a impregnação de produtos termoplásticos na superfície do couro para lhe conferir algumas propriedades.

c- Acabamento final: é o conjunto de processos que fornecerá o aspecto final ao couro.

A Figura 2.8 mostra uma máquina típica de rebaixamento utilizado para acerto de espessura do couro após o curtimento.



Figura 2.8 Máquina de rebaixamento [3].

A Figura 2.9 mostra o processo de pintura e brilho por “spray” para conferir características finais ao couro.



Figura 2.9 Máquina de pintura e brilho por spray [5].

2.1.2 Resíduos

2.1.2.1 Visão geral

O crescimento populacional aliado ao crescimento das atividades industriais tem acarretado um aumento considerável na produção de resíduos sólidos. Paralelamente a esse crescimento, a questão do desenvolvimento sustentável tem sido uma preocupação mundial. Desta forma, verifica-se a necessidade, com urgência, de se efetuar o gerenciamento criterioso desses resíduos, de modo a permitir o controle e a prevenção da poluição do meio ambiente [8,9].

Os resíduos sólidos são materiais heterogêneos, inertes, minerais e orgânicos resultantes das atividades humanas e da natureza. Segundo especificado pela norma NBR - 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação de 1987: “resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam das atividades da comunidade de origem industrial, hospitalar, doméstica, comercial agrícola, de serviços e de varrição”.

Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de água residuária, aqueles gerados por equipamento de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água ou exijam, para isto, soluções inviáveis economicamente, em face da melhor tecnologia disponível.

A NBR – 10.004 estabelece ainda três classes de resíduos: Classe I – Perigosos; Classe II A – Não inertes e Classe II B – Inertes. Segundo esta norma, “como perigosos, são definidos todos os resíduos sólidos ou misturas de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada”.

A classe II A – são denominados não inertes os resíduos que não apresentam periculosidade; porém podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

A classe II B – “inertes são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização - NBR-10.006, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões listados pela norma”.

Segundo a ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos, dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas, cerca de 22%, recebem tratamento adequado, ou seja, os 78% restantes dos resíduos sólidos são depositados inadequadamente em lixões. Ainda segundo o presidente da ABETRE, Carlos Fernandes, dos rejeitos tratados, 16% vão para aterros, 1% é incinerado e os 5% são co-processados [9].

No estado de São Paulo, a diversidade do parque industrial, decorrente de fatores sócio-econômico de mercado, da localização geográfica e características regionais diversas, a gestão de resíduos sólidos industriais tornou-se uma questão importante. Outro fator que ressalta a necessidade de

uma atuação mais urgente é o tratamento inadequado de resíduos sólidos, causando danos ao meio ambiente e à população [8].

Em 1988, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA aprovou a resolução 006/88 que instituiu o inventário de Fontes Poluidoras no Estado de São Paulo, tendo o primeiro sido realizado em 1988, com o cadastramento de 1.923 indústrias.

Após 1988, foram feitos estudos, tais como o levantamento de dados de 1996, onde foi observado que as indústrias do Estado de São Paulo geraram mais de 500 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos por ano, cerca de 20 milhões de toneladas de resíduos sólidos não-inertes e não perigosos, e acima de um milhão de toneladas de resíduos inertes.

Neste estudo também foi revelado que 53% dos resíduos sólidos perigosos são tratados, 31% são armazenados e os 16% restantes são depositados no solo, como mostrado nas Figuras 2.10 e 2.11.

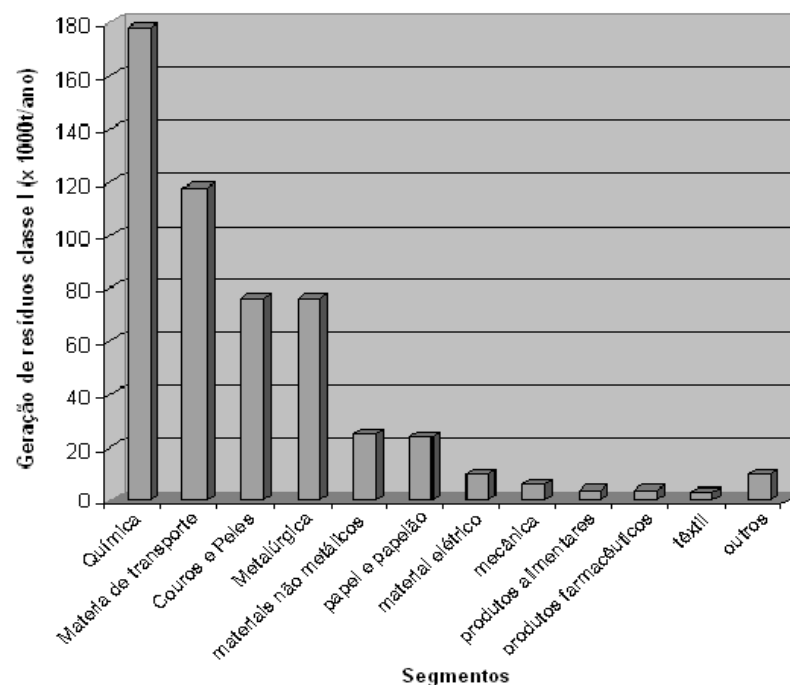


Figura 2.10 Resíduos da classe I gerados por setores industriais por ano (dados levantados em 1996) [8].

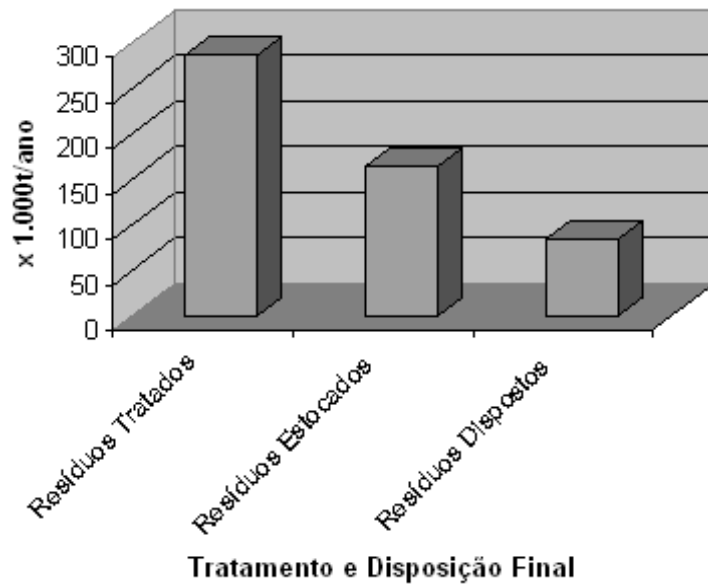


Figura 2.11 Destino dos resíduos gerados no estado de São Paulo (dados levantados em 1996) [8].

2.1.2.2 Resíduos gerados na indústria de curtumes

Como se sabe, os poluentes são gerados por atividades humanas. Atividades econômicas do primeiro, segundo e terceiro mundo resultam na produção de resíduos, que devem ser tratados adequadamente. A indústria de couros não é o único setor no qual há leis que controlam a produção. Em um processo comum da indústria de curtume para a produção de couros, a quantidade de sub-produtos e resíduos gerados é maior do que quantia obtida do produto final [10].

A poluição causada pela indústria de curtume está relacionada à grande quantidade de resíduos sólidos e o volume de efluentes líquidos gerados durante o processamento das peles, principalmente entre as etapas de ribeira e curtimento (couro "Wet Blue"). Segundo o Centro Tecnológico do Couro, SENAI – Rio Grande do Sul, o consumo total médio atual dos curtumes no Brasil para cada tonelada de pele salgada é de aproximadamente 30 metros cúbicos de água.

Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles por dia, consumiria em torno de 1.900 m³ de água por dia, o que equivale ao consumo diário de uma população de 10.500 habitantes de uma cidade, considerando que o consumo médio de cada indivíduo seja de 180 litros de água diários [10].

2.1.2.2.1 Efluentes Líquidos

No processo da indústria de curtume, a etapa de ribeira é onde o maior volume de efluentes líquidos é gerado, pois é nesta etapa que ocorre o processo no qual as peles estão dentro dos fulões, ou seja, consistem nas sub-etapas de pré-remolho até a purga. Durante este processo parcial, o volume de efluentes líquidos gerados é em torno de 65% a 70% do total, o que equivale a aproximadamente 22m³ por tonelada de pele salgada, como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo [3,10].

MACRO ETAPA DO PROCESSO	ETAPA DO PROCESSO	EFLUENTES GERADOS	
		m ³ /t	% do total
RIBEIRA	PRÉ-REMOLHO	2,4	7,5
	LAVAGEM	1,3	4,1
	REMOLHO	2,4	7,5
	DEPILAÇÃO / CALEIRO	2,4	7,5
	LAVAGEM	4	12,5
	LAVAGEM PÓS-DESCARNE	7,8	24,4
	DESCALCINAÇÃO E PURGA	1,3	4,1
SUBTOTAL RIBEIRA		21,6	67,6
PRÉ-CURTIMENTO E CURTIMENTO	EVENTUAIS LAVAGENS	4,3	13,5
	PÍQUEL	1,3	4,1
	CURTIMENTO	1,3	4,1
SUBTOTAL PRÉ-CURTIMENTO E CURTIMENTO		6,9	21,7
ACABAMENTO	ENXUGAMENTO	0,13	0,4
	NEUTRALIZAÇÃO	0,76	2,4
	RECURTIMENTO	0,69	2,2
	LAVAGENS	0,55	1,7
	TINGIMENTO	0,5	1,6
	ENGRAXE	0,8	2,5
SUBTOTAL ACABAMENTO		3,43	10,7
TOTAL GERAL CURTUME		31,93	100

Este grande volume de efluente gerado na etapa ribeira é fortemente alcalino e esbranquiçado (devido à cal adicionada em excesso) e contém sebo, pêlos, tecido muscular, gordura e sangue que, normalmente, se encontram em suspensão. Todavia, outros componentes e sais como o sulfeto, sulfato, cloreto, sódio, cálcio, amônio, proteínas e aminoácidos diversos, tensoativos, aminas e, eventualmente, alguns conservantes ou biocidas e inseticidas encontram-se em solução [3,4].

Nas etapas de píquel e curtimento, os efluentes líquidos gerados contêm principalmente cloreto de sódio, ácidos minerais (sulfúrico e clorídrico), ácidos orgânicos (lático e fórmico), cromo e/ou taninos e proteínas. Este efluente tem características turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanha (curtimento por taninos), apresentam pH ácido, podendo ter altas concentrações de DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (Demanda bioquímica de oxigênio), conforme o curtente utilizado.

No acabamento molhado ou pós-curtimento, os efluentes possuem certo teor de cromo, sais diversos, cores diversas (devido aos corantes utilizados no tingimento) e temperaturas elevadas.

As substâncias químicas adicionadas às etapas do processo são liberadas juntamente com os efluentes líquidos do processamento das peles. Estas substâncias químicas podem ser prejudiciais ao meio ambiente, podendo vir a contaminar a lençol freático e ser prejudicial à saúde humana. Por exemplo, o sulfeto eliminado junto com os efluentes no processo de ribeira é mais tóxico para o ser humano do que o efluente contendo cromo eliminado no processo de curtimento, já que o cromo utilizado como curtente está na sua forma trivalente. Assim, pode ser visto que o impacto ambiental que os efluentes líquidos dos curtumes podem causar é grave e podem trazer sérias conseqüências também ao ser humano.

2.1.2.2.2 Poluição atmosférica

Odores podem ser problemas nas indústrias de curtumes uma vez que a sua matéria-prima, a pele, que é um material orgânico, pode entrar em decomposição e gerar o mau cheiro provindo da amônia. Odores também podem ser gerados devido aos produtos químicos adicionados durante as etapas do processo, como o gás sulfídrico, derivado do sulfeto.

2.1.2.2.3 Resíduos Sólidos

Além dos efluentes líquidos e odores gerados durante o processo da indústria de curtume, também há a geração de resíduos sólidos provenientes das etapas do processo.

As aparas não caleadas, ou seja, pele que ainda não sofreu o processo de encalagem são os resíduos com a menor probabilidade de contaminação química. Este tipo de resíduo no estado bruto apresenta composição de 62% de água, 23,5% de proteína, 13,5% de material graxo e 1% de substância mineral. A quantidade de aparas geradas é de aproximadamente 40kg por tonelada [11].

As aparas caleadas são geradas após as sub-etapas de depilação e caleiro. Sua composição química é de 75% de água, 22,5% de proteínas, 0,3% de material graxo e 2,2% de substâncias minerais. A cada tonelada de pele salgada, são gerados em torno de 80 kg deste resíduo.

Um outro resíduo sólido é a carnaça, que é obtida na operação de pré-descarne e descarne. O teor de umidade deste resíduo é de 80% e, em base seca, ela apresenta composição de 50% de proteínas, 35% de matéria graxa e 15% de material mineral. A quantidade de resíduo gerado é de 150Kg por tonelada de pele salgada.

As aparas curtidas consistem em um outro tipo de resíduo sólido da indústria de curtume, elas apresentam 55% de umidade e, em base seca, apresentam 5,5% de cromo trivalente, isso quando utilizado o cromo como curtente.

Já as aparas curtidas ao tanino vegetal apresentam 55% de umidade e, em base seca, apresentam 38% de taninos combinados. São produzidos 115Kg deste tipo de resíduo por tonelada de pele salgada.

A serragem cromada é oriunda da máquina de rebaixar, operação esta que uniformiza a espessura do couro e, devido ao seu baixo peso específico, apresenta um grande volume. Devido à alta concentração de cromo em sua composição, este tipo de resíduo não pode ser estocado nos pátios das indústrias de curtumes, porque ele pode ser lixiviado pela água da chuva. A serragem cromada apresenta 40% de umidade e, em base seca, o teor de cromo pode chegar a 3%. São gerados 100Kg deste tipo de resíduo para cada tonelada de couro salgado [11]. A serragem cromada será o foco deste presente trabalho.

A Figura 2.12 mostra a máquina de triturar as raspas e o empilhamento da serragem cromada que é estocado em pátio de um curtume na cidade de Bocaina – SP. As raspas trituradas tornam-se pós, semelhante ao pó de café moído, porém com um aspecto fofo, que são ensacados.



Figura 2.12 Serragem de couro gerada na máquina de triturar.

O estoque de pós de serragem ensacados não tem destino legal e representa uma alternativa de se burlar as leis ambientais, pois os pós podem clandestinamente ser incorporado em produtos como papelão, cartolina, caixa de ovos e outros materiais que muitas vezes estão em contato com alimentos ou nas mãos de crianças em período escolar.

O pó de lixadeira é um outro tipo de resíduo proveniente da máquina de lixar couro. O teor de umidade deste tipo de resíduo é de 16% e, em base seca, o teor de cromo pode chegar a 4%. A quantidade gerada deste resíduo é de 2Kg por tonelada de pele salgada.

E, por fim, o último resíduo sólido gerado é a apara de couro semi-acabada e acabada. O teor de umidade da apara pode chegar a 15% e, em base seca, o cromo presente é de 3,5%. A quantidade do resíduo gerado é de 30Kg por tonelada de peles salgadas [11].

Na Figura 2.13 é mostrado, de uma forma geral, os tipos de insumos utilizados, o couro acabado e os respectivos resíduos gerados.

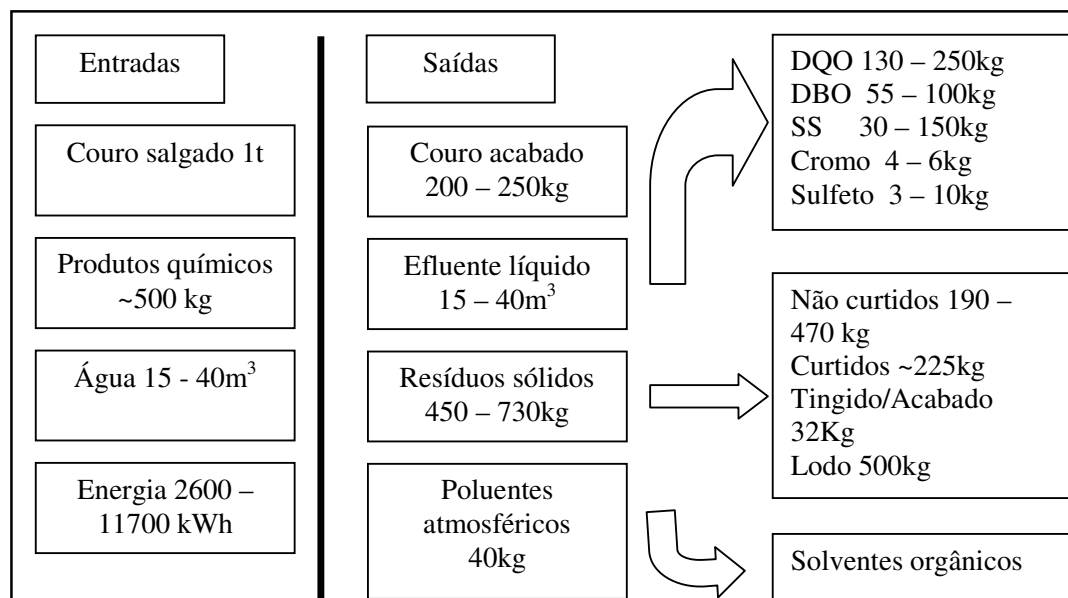


Figura 2.13 Fluxos básicos principais de um curtume [3].

O que pode ser notado é a grande quantidade de resíduos (gasosos, sólidos ou líquidos) gerados pela indústria de curtume para a fabricação do couro. A maioria destes resíduos é eliminada juntamente com as substâncias químicas aderidas, sem haver um tratamento prévio ou a reutilização para o processo prejudicando, assim, o meio ambiente e a saúde humana. Órgãos ambientais e os próprios centros consumidores têm exigido produtos mais “limpos”.

Nesse sentido, um processo que tem sido cada vez mais utilizado pelas empresas é a “produção mais limpa” (P+L), que é a aplicação contínua de uma estratégia ambiental preventiva integrada, aplicada a processos, produtos e serviços, para aumentar a eficiência global e reduzir os riscos para a saúde humana e o meio ambiente. Dentre eles, é possível citar a redução ou a eliminação do uso de matérias-primas tóxicas, aumento da eficiência no uso das matérias-primas, água ou energia, redução na geração de resíduos e efluentes e o reuso de recursos.

O benefício gerado pela produção mais limpa não só favorece o meio ambiente, como principalmente a própria indústria. Para ela, a P+L reverte em redução de custo de produção, aumento de eficiência e competitividade, diminuição de riscos ambientais, melhoria da condição de saúde e segurança do trabalhador, melhoria da imagem da empresa junto aos consumidores, ampliação de suas perspectivas de atuação no mercado interno e externo e, por fim, também a melhoria de relacionamento com os órgãos ambientais e a sociedade [3,12].

2.1.2.2.3.1 Cromo na problemática do resíduo

O cromo é um elemento químico do grupo VI-B da tabela periódica e, em termos de quantidades, é o sétimo metal mais abundante da crosta terrestre, com uma concentração média de 100mg/Kg. Ele está presente em rochas, animais, vegetais, solo e poeiras. A exploração do cromo só é economicamente viável através do mineral cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) que apresenta cerca de 40% a 50% de cromo.

O número atômico do cromo é 24 e seu peso atômico é de 51,9961. Em seu estado natural, o cromo apresenta quatro isótopos estáveis como 50, 52, 53 e 54, nas seguintes proporções 4,31%, 83,76%, 9,55% e 2,38%, respectivamente. Os estados de oxidação do cromo podem variar de -2 a +6, mas somente os estados 0, +3 e +6 são relativamente estáveis no ambiente.

A diferença de potencial elétrico entre os estados trivalente e hexavalente, constatada na equação abaixo, reflete a propriedade oxidante do Cr (VI) e a energia que é necessária para a oxidação do Cr (III) para o estado Cr (VI):



Sabe-se que o cromo no seu estado de oxidação +6 é extremamente tóxico, mais que o cromo no estado de oxidação +3. Com uma simples transferência de elétrons para a mudança de oxidação ocorre, conseqüentemente, uma transformação em sua geometria, pois o ânion cromato $(\text{CrO}_4)^{2-}$ tem a mesma geometria tetraédrica dos íons sulfatos e fosfatos, os quais podem entrar e sair livremente das membranas celulares sem causar efeitos danosos, ao contrário do Cr (III) que forma complexa octaédricos de difícil penetração na pele [4].

O cromo pode ser absorvido pelos homens por meio do trato gastrointestinal e respiratório e a quantidade absorvida diferem para cada sistema e depende da forma de que o cromo se encontra.

O cromo hexavalente em altas doses apresenta vários efeitos negativos à saúde humana: pode causar câncer no trato intestinal, dermatites e úlceras na pele e nas narinas, e ainda há indícios de que pessoas expostas a ambientes com altos níveis de cromo hexavalente apresentam uma maior probabilidade de contraírem câncer nos pulmões.

Níveis de cromo hexavalente superiores a 10mg/kg de peso corporal podem provocar necroses do fígado, nefrite e morte em seres humanos e, em doses menores, podem causar sérias irritações na mucosa gastrointestinal, que são de difícil diagnóstico.

Por outro lado, o cromo parece ser necessário para o metabolismo da glicose e de lipídios e para a utilização de aminoácidos em muitos sistemas, e ainda é necessário na prevenção de diabetes e arteriosclerose em seres humanos [11].

Embora o descarte de resíduos da indústria de curtume contenha o cromo trivalente, as condições de potencial de redox, pH do meio, umidade, oxigênio, entre outros fatores, podem favorecer a reação de oxidação para a formação do cromo hexavalente. Contudo, mesmo que a reação de oxidação do cromo não ocorra, o descarte do cromo trivalente no meio pode ser prejudicial, uma vez que a quantidade absorvida é acumulativa no organismo sendo, portanto, necessária alguma tecnologia para que este elemento possa ser reutilizado e não simplesmente descartado na natureza em forma de resíduo.

2.2 Matriz cimentícia para a imobilização do resíduo

2.2.1 Introdução

A necessidade para se encontrar uma solução tecnológica para o destino dos resíduos perigosos, principalmente dos resíduos gerados pela indústria de curtume, acarretou num processo bastante conhecido, a estabilização/ solidificação (S/S), utilizando uma matriz monolítica para o aprisionamento de elementos perigosos.

O cimento pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água. Na forma de concreto, torna-se uma “pedra artificial”, que pode ganhar forma e volume definido. Devido a essas características, o concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, superado apenas pela água e seguido pelo ferro [12].

Os cimentos Portland são comumente utilizados para aprisionar resíduos devido a seu custo baixo e sua grande aplicação em diversos setores. Sua alcalinidade reduz a solubilidade de muitos materiais tóxicos e perigosos,

inibindo também os processos biológicos. Além disso, já que as matrizes de cimentos requerem água para a hidratação, os resíduos não necessariamente precisam estar secos para serem adicionadas junto à matriz [13].

Devido à maior exigência do mercado para diversas aplicações de cimentos, diferentes tipos desse material foram desenvolvidos a partir da mudança de composição alterando, conseqüentemente, suas propriedades finais.

2.2.1.1 Aditivos

O desenvolvimento dos vários tipos de cimento, com o uso de aditivos como escórias e pozolanas, como mostrado na figura 2.14, contribuíram para a diminuição do consumo de energia durante o processo de fabricação e aproveitamento de subprodutos poluidores. As escórias do alto-forno e cinzas voltantes, assim como outros aditivos, conferem melhorias em algumas características dos materiais, tais como a impermeabilidade, diminuição da porosidade capilar, maior resistência aos sulfatos e redução do calor de hidratação [9].

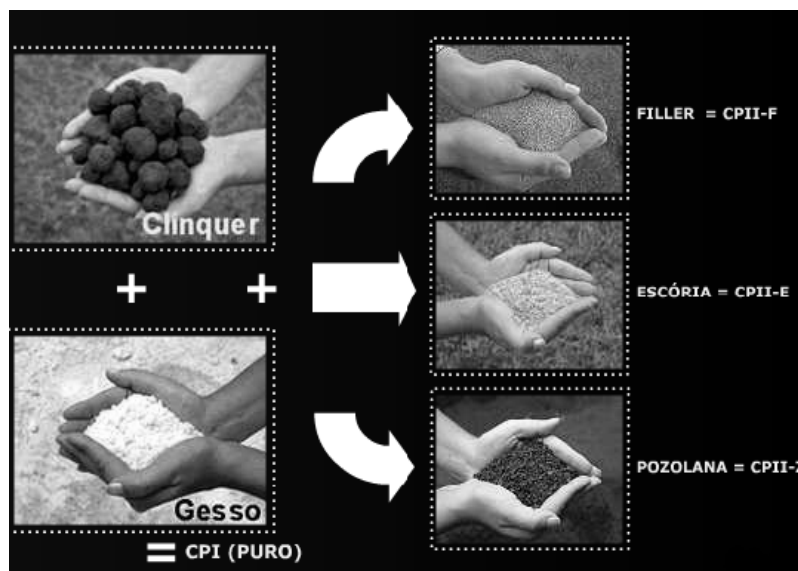


Figura 2.14 Adição de aditivos ao clínquer para obtenção de diferentes tipos de cimentos.[14].

Os aditivos pozolânicos, que podem ser cinzas volantes, argilas calcinadas, diatomitos, rochas vulcânicas ou sílica ativa têm a vantagem de promover a diluição do aluminato de cálcio (C_3A), componente do clínquer, que é o principal responsável pelo calor de hidratação e, quando combinado com a cal pela hidratação do cimento, diminui a permeabilidade do concreto e argamassa aumentando sua resistência aos ataques químicos.

O gesso aumenta o tempo de endurecimento do clínquer moído e a escória de alto forno, um subproduto da fabricação de ferro gusa, possui atividades hidráulicas.

O “filler” calcário ou materiais carbonáticos tornam o material mais trabalhável, funcionando como um lubrificante [13,14].

2.2.1.2 Principais compostos do Cimento Portland

Cimento portland é uma mistura de quatro compostos principais:

- C_3S (Ca_3SiO_5) 50-70% - que é o principal responsável pelas propriedades hidráulicas do cimento, conferindo ao material a resistência inicial e liberação de calor quando reagido com a água;
- C_2S (Ca_2SiO_4) 20-30% - que inicialmente apresenta pouca resistência mecânica quando reagido com a água, proporcionando a pega após alguns dias e liberação de calor de hidratação moderado;
- C_3A ($Ca_3Al_2O_3$) 5-12% - quando hidratado, ocorre a pega rapidamente com grande desprendimento de calor e apresenta uma resistência inicial que não se altera com o tempo. Dessa forma, o composto C_3A é pouco adicionado ao cimento, pois pode resultar em algumas propriedades indesejáveis como o aumento de calor, baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica;
- C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) 5-12% - reage logo no início da hidratação havendo também desprendimento de calor.

Um outro composto presente no cimento é o MgO que, quando hidratado, forma o Mg(OH)₂ causando expansão volumétrica nos materiais, fato que pode prejudicar as pastas, argamassas ou concretos devido à formação de tensões internas na estrutura [15,16].

2.2.1.3 Hidratação

A reação química de hidratação do cimento é muito complexa, particularmente devido à cinética das reações e dos subprodutos formados. Quando a água é adicionada ao cimento, ocorre um aquecimento no sistema e a água se torna fortemente alcalina. As reações lentas após alguns minutos e um período conseqüente, normalmente de algumas horas, é conhecida como período de indução ou período dormente.

O comportamento macroscópico do sistema pode ser correlacionado com as mudanças microestruturais que ocorrem neste período. Durante os primeiros minutos de reação, os grãos anídricos do “clínker” se tornam revestidos com um precipitado quase amorfo, o qual atua como um filme semi-protetivo e retarda as reações durante o período de indução. Durante este estágio, a mistura continua relativamente fluida e, no final do período de indução, a quebra dos filmes marca o início da rápida hidratação.

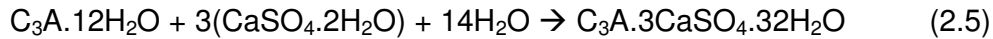
A hidratação inicia também o desenvolvimento contínuo, mas inicialmente tenuouso, de um gel ligando as partículas, que resulta na mudança do aspecto físico, onde o endurecimento ocorre. Depois disso, o gel continua a endurecer e densificar e, conseqüentemente, promover o aumento da resistência [13].

Os silicatos de cálcio, quando hidratados, formam os compostos C-S-H e hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ segundo as equações de reações abaixo:



Vale ressaltar que a velocidade de reação do C2S é mais lenta do que a C3S.

A hidratação do aluminato tricálcico ocorre quando o sulfato de cálcio é adicionado. Essa reação forma o aluminato trissulfato de cálcio hidratado (C₃A.3CaSO₄).32H₂O, que é praticamente insolúvel.



O C4AF, quando presente, reage facilmente e de maneira rápida com Ca(OH)₂ e H₂O [16].

Durante a hidratação, é muito importante se ater ao volume de água que é adicionado no sistema. A relação água / cimento já foi estudado por diversos autores [13,15,18], que concluíram que relações a/c abaixo de 0,25 não contêm água o suficiente para ativar toda a hidratação possível do cimento. Já uma relação acima de 0,35 aumenta a fluidez, mas também aumenta o volume de poros e conseqüentemente, proporciona uma maior permeabilidade e menor resistência mecânica.

Outros aspectos importantes atualmente envolvidos na constituição do cimento estão ligados à variabilidade das fases presentes, uma vez que a indústria cimenteira tem empregado para a obtenção do “clinker” diversos tipos de compostos dispostos na forma de resíduos.

2.2.2 Processo de Solidificação / Estabilização

2.2.2.1 Aspectos fundamentais

Com a implementação da lei de Conservação e Recuperação de Recursos, em 1976, nos Estados Unidos, o processo de Solidificação / Estabilização (S/S) tem se tornado essencial no tratamento de substâncias perigosas que não são eliminadas ou tratadas adequadamente.

O processo de Solidificação / Estabilização baseado em cimentos e outros materiais pozolânicos tem sido amplamente usado para evitar contaminações do meio ambiente pelos metais pesados, produtos inorgânicos e compostos orgânicos. Originalmente o termo “Estabilização”, de um modo geral, significa o pré-tratamento antes da solidificação ou o processo no qual modifica fisicamente líquidos ou semilíquidos. Também significa tratamento de esgotos com o CaO para interromper processos biológicos e reduzir o odor [15,17].

Mais recentemente, a US EPA tem definido estabilização e solidificação como:

Estabilização: refere-se às técnicas que reduzem o potencial tóxico dos resíduos, convertendo os contaminantes em resíduos menos solúveis, móveis ou na forma menos tóxica. O estado físico e as características de manuseio do resíduo não são necessariamente modificados por estabilização.

Solidificação: refere-se às técnicas que encapsulam o resíduo em um sólido monolítico de alta integridade estrutural. O encapsulamento pode resultar em partículas de resíduo fino (micro-encapsulamento) ou em um grande bloco ou container de resíduos (macro-encapsulamento). A solidificação não necessariamente envolve interações químicas entre o resíduo e os agentes de solidificação, mas pode ligar o resíduo no monólito.

A complexidade do processo de Solidificação / Estabilização resulta de combinações dos efeitos da dinâmica química do cimento com processos de cinética e equilíbrio da solução e com relação à área superficial. As interações entre o cimento e os poluentes precisam ser determinadas e incorporadas em modelo mais detalhado. O conhecimento de adsorção, precipitação e outros processos que envolvem superfícies, de qualquer modo, está longe de ser entendido completamente em sistemas dinâmicos, como a hidratação e o tempo de pega do cimento [15].

A escassez de informações, tais como: o comportamento de adsorção de diferentes cátions metálicos na superfície do cimento, as transformações químicas e físicas devido à adsorção dos íons metálicos, o efeito da estrutura do cimento na solidificação, a natureza química dos metais e o comportamento dos diferentes cátions metálicos adsorvidos na superfície do cimento durante a lixiviação, fazem do processo S/S difícil de ser compreendido, dificultando a separação do processo físico do químico, em razão da ação conjunta dos dois mecanismos [17].

Apesar da aparência sólida das matrizes de cimento, conceitos químicos aplicados para soluções aquosas, como o pH e potencial de oxi-redução, são parâmetros de caracterização normalmente empregados devido à presença de água nos poros:

pH do meio: A forma mais comum dos metais em processos de solidificação / estabilização é na forma de hidróxidos e sua solubilidade é determinada pelo pH. Desta maneira, a habilidade do sistema em imobilizar metais é dependente do pH do sistema. Quanto mais insolúvel for o composto metálico, melhor será o desempenho da imobilização da matriz [4].

A solução química alcalina de espécies inorgânicas permite definir três classes de comportamento: espécies podem ser solúveis em condições alcalinas, insolúveis ou anfóteras. As espécies que não precipitam são classificadas como solúveis. O intermediário, anfótero, é relativamente insolúvel para pH neutro, mas vai se tornando solúvel à medida que o pH aumenta. E, por último, os insolúveis [13].

Potencial de oxi-redução (Eh): Deve se tomar cuidado com o potencial de oxi-redução do sistema para que se tenha o controle do estado de valência dos metais.

A mudança de valência pode formar outros complexos e prejudicar a eficácia da imobilização do metal. A oxidação do Cr (III) (octaédricos) para o estado Cr (VI) (tetraédricos) não aumenta somente a característica de toxicidade do elemento, mas também a solubilidade e mobilidade, dificultando a imobilização do metal na matriz de cimento.

2.2.2.2 Estudo do Cromo presente no cimento

Para assegurar ou prevenir a mudança de valência dos metais, um método de representar a especiação química e as solubilidades de elementos específicos é utilizando-se do diagrama de Pourbaix para o cromo, representado na Figura 2.15. Este diagrama de potencial de oxidação-redução em função do pH mostra os campos de estabilidade ou de coexistência da valência dos metais presentes no sistema.

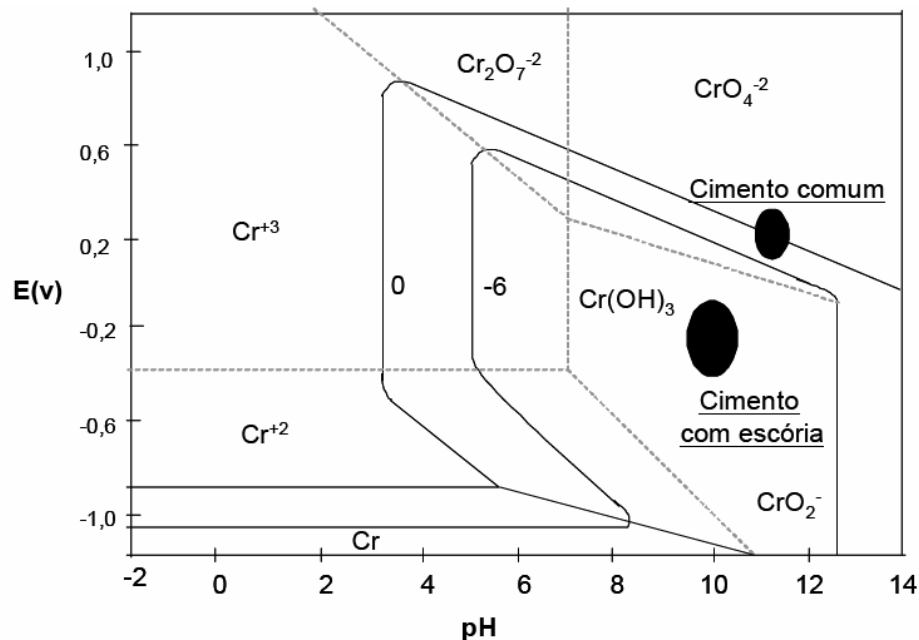


Figura 2.15 Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo – água a 25°C. Os valores de E_h são relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os regimes característicos dos ambientes internos do cimento comum e do misturado com escória são mostrados nas regiões escuras [13].

Pode ser visto, neste diagrama, que o cimento Portland comum se encontra na divisa dos campos próximos a Cr (III) e Cr (VI) e, na ausência de outros fatores, ambos Cr (VI) e Cr (III) persistem no sistema. No entanto, o Cr (VI) é mais facilmente reduzido a Cr (III) do que o inverso e experiências práticas sugerem que o Cr (III) é mais fácil de ser imobilizado do que o Cr (VI). Tanto o Cr (VI) e o Cr (III) são muito solúveis em soluções alcalinas.

Os aditivos adicionados ao cimento, como escórias de alto forno e cinzas volantes, situam o cimento em um campo mais privilegiado do diagrama, cujo Eh negativo reflete em ambiente redutor e favorece o cromo no estado trivalente. A introdução dos aditivos também diminui o pH do sistema, tornando-o menos básico e favorecendo, assim, o ensaio de lixiviação, que utiliza ácido como o líquido lixiviante, havendo então uma menor penetração no material [4,13].

Um estudo realizado para verificar o efeito da utilização de diferentes tipos de aditivos ao cimento na concentração de cromo nos ensaios de lixiviação mostra que esses aditivos são eficientes e favorece o aprisionamento do metal cromo. Os íons de cromo são quase que totalmente imobilizados nas fases sólidas hidratadas do cimento com aditivo, independentemente da razão inicial de água – sólido [18].

A Figura 2.16 mostra a curva de solubilidade do cromo predita para o cimento portland em função do pH.

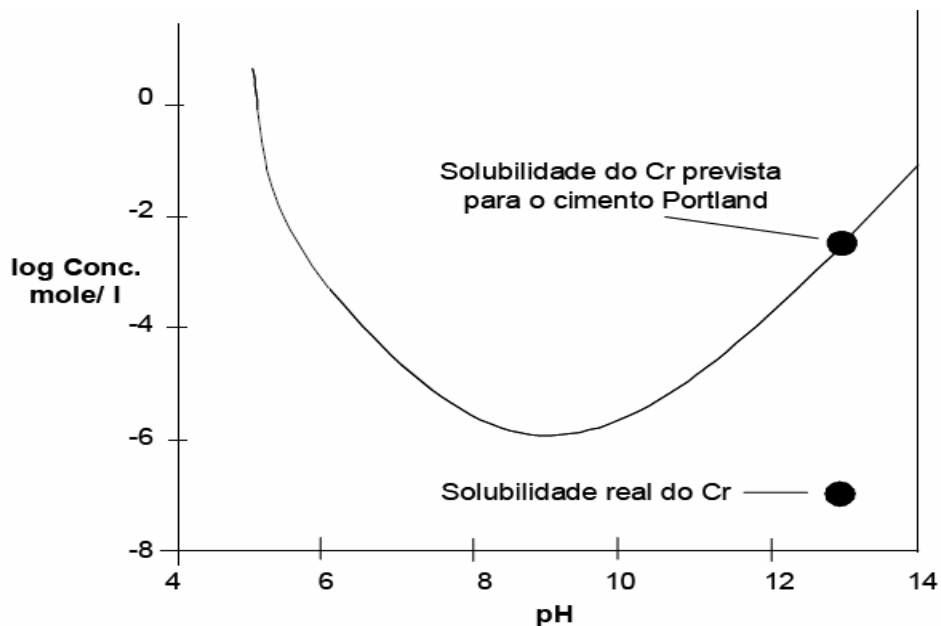


Figura 2.16 Curva de solubilidade calculada para $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em função do pH [13].

Este gráfico contrasta o que foi observado na solubilidade em cimento baseado na precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A partir do ponto mínimo de solubilidade, para maiores valores de pH, maior será a solubilidade do Cr no cimento, mostrando assim que o cimento é capaz de incorporar grandes quantidades do íon Cr(III).

Os produtos da hidratação do cimento contêm octaedros coordenados de Al, o qual é substituído pelo Cr(III). Desta forma, o potencial de imobilização química é devido à formação da fase aluminato de cálcio hidratado, onde o Al é substituído pelo Cr(III). Assim como o Al, o Cr(III) é anfótero e ambos permanecem relativamente insolúveis no sistema. Desta maneira, como a solubilidade de Al para pH 11-13 é controlada pela solubilidade do aluminato de cálcio hidratado, e não pelo $\text{Al}(\text{OH})_3$, a solubilidade de Cr(III) é limitada pela solubilidade do cálcio hidratado (cromo (III), - alumínio).

A reação não pode ser rápida. Inicialmente, parte do Cr precipitando como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, e a verdadeira fase limitante podem requerer semanas ou meses para se formar. Durante este período, a solubilidade do cromo nos poros decresce para um valor constante de 0,1 – 1,0 ppm.

Segundo TACHARD apud KINDNESS [7], utilizando K_2CrO_4 como fonte de Cr(VI) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para o Cr(III), foram obtidas as fases $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Em seu estudo, outro potencial químico de inertização revelado na matriz de cimento com escória deve-se à redução química do Cr(VI) para o Cr(III), surgida em consequência do baixo potencial de oxidação-redução. A presença de espécies eletroquímicas ativas (como por exemplo, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) reduz o cromo à sua forma trivalente que é menos solúvel. Ainda neste estudo, não foi observada a substituição do cromo nos silicatos de cálcio hidratados ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), mostrando que esta fase não incorpora este elemento.

Ainda foram observados, no estudo feito por DUCHESNE [18], que os íons de cromo foram detectados principalmente na fase aluminato de cálcio hidratado. Mas, em contraste com o estudo citado anteriormente, foram observados íons de cromo na fase C-S-H, mesmo que em pequenas proporções.

Em seu trabalho, LIN [17] utilizando o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ como fonte de cromo, o óxido de cromo hidratado ($\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é formado no processo de solidificação / estabilização utilizando o cimento Portland, com o cromo substituindo o silício. Posteriormente, utilizando $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ observou-se a formação de $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$ e CaCrO_7 , revelando assim a interação entre Cr, Si e Al e/ou a provável substituição do cromo pelo silício nos produtos hidratados do cimento.

Durante o estudo, adicionando o K_2CrO_4 como fonte de Cr(VI), foi notado que o Cr(VI) retarda os tempos iniciais e finais de pega, interferindo no processo normal de hidratação. Este processo é afetado pela presença de Cr(VI), pois parte do Ca^{2+} no cimento reage com o CrO_4^{2-} , que é a espécie mais importante do Cr(VI) no sistema de S/S, devido ao pH do cimento ser maior que 12 no estado de hidratação. A imobilização do cromo no cimento é alcançada devido à formação do complexo de CaCrO_4 com baixa solubilidade.

Utilizando-se das técnicas SEM e TEM com raios X, foi observado que o cromo presente na fase C-S-H está distribuído de modo aleatório, não havendo substituição do Cr no Ca ou Si. Desde que a fase C-S-H contendo cromo apareça como fase única, a incorporação química de cromo na fase C-S-H parece mais um mistura física de C-S-H com a fase amorfa $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ou um complexo de cromo e cálcio em uma escala menor [19].

Ainda, segundo OMOTOSO [19], duas principais hipóteses têm sido utilizadas para descrever o mecanismo de imobilização do cromo no cimento Portland e em C3S/matriz de alita. Essas hipóteses podem ser descritas como:

- Na hidratação do Cr(III) dopado com C3S, o cromo ocorre como hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que é insolúvel ao ácido acético utilizado para o teste de lixiviação. A natureza tetraédrica do ânion de silicato em C-S-H cria suspeita sobre a primeira hipótese. A configuração mais estável de Cr(III) é a coordenação octaédrica, na qual não poderia ser facilmente acomodado no sítio tetraédrico do Si.

- O cromo substitui a Si ou o Ca (ou ambos) na fase C-S-H: a estabilidade da cadeia de C-S-H proporciona uma imobilização adequada, prevenindo que o cromo seja lixiviado na solução.

No teste de lixiviação, foi detectado que a eficiência na imobilização foi maior que 80% e que era independente da quantidade inicial da concentração de Cr(VI). Já a resistência mecânica é dependente da quantidade de Cr(VI) adicionado ao sistema. Quanto maior a quantidade de Cr(VI) adicionado, menor a resistência mecânica do material [20]. Já o estudo feito por PALOMO [21] mostra que a resistência mecânica aumenta com o aumento da adição de Cr(VI), sendo formado o mesmo produto CaCrO_4 .

Uma pesquisa utilizando lodo de curtume contendo cromo no estado tri e hexavalente revelou que a resistência mecânica diminui com o aumento da quantidade de lodo adicionado. Este estudo mostrou também que a adição de aditivos como a areia e as cinzas volantes aumenta a resistência mecânica, ao contrário do volume de água adicionado, que diminui a resistência mecânica e atrasa o tempo de pega [22].

Num estudo recente feito por TACHARD [4], utilizando serragem de couro tratada em meio ácido, observou que a resistência mecânica decresceu, devido ao retardamento no tempo de pega causado pelo fosfato oriundo da solução ácida do pré-tratamento do resíduo. A diferença da resistência mecânica entre as amostra contendo o resíduo e a amostra padrão foi diminuindo lentamente ao longo do tempo, devido ao processo contínuo de hidratação do cimento.

Devido aos resultados escassos reportados na literatura, mais estudos se fazem necessários para a verificação da incorporação efetiva do cromo em uma matriz de cimento Portland, visando uma alternativa para a utilização de resíduos da indústria calçadista (serragem cromada), até então sem disposição adequada, em artefatos de cimento: argamassas, concretos ou pré-moldados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes que foram utilizados para o pré-tratamento do resíduo sólido (raspa ou serragem de couro) e materiais para a confecção dos corpos-de-prova (matriz de argamassa de cimento Portland), foram adquiridos e, posteriormente, caracterizados.

3.1.1 Cimento Portland composto

Cimento com aditivos, tais como escória e cinzas volantes, favorece a imobilização do cromo. Desta forma, foi utilizado como agente cimentante o cimento Portland composto, também conhecido como CII-Z-32. A intenção foi possibilitar a aplicação tecnológica do processo para qualquer ramo da construção civil, já que este cimento é amplamente utilizado neste setor.

O cimento Portland composto foi adquirido de uma casa comercial de materiais de construção da cidade de São Carlos – SP e a faixa de composição química usual dos óxidos presentes, fornecida pelo fabricante, está indicada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Faixa de composição química do cimento Portland composto.

Componentes (óxidos)	Quantidade (%)
CaO	58,9-66,8
SiO ₂	19,0-24,2
Al ₂ O ₃	3,9-7,3
Fe ₂ O ₃	1,8-5,0
MgO	0,8-6,0
SO ₃	0,9-3,0

Um difratograma característico obtido por TACHARD [4] do cimento Portland está representado na Figura 3.1, no qual foi observado a presença das fases alita (C_3S) e belita (C_2S). Na literatura estes dois componentes representam aproximadamente 50-70% e 20-30% respectivamente [15]. Outros componentes comuns do cimento composto como C_3A (5-12%) e o C_4AF (5-12%) não apresentaram picos consideráveis. Vale ressaltar que o difratograma aqui apresentado refere-se ao material do mesmo lote utilizado neste trabalho, como continuidade ao desenvolvido por TACHARD [4].

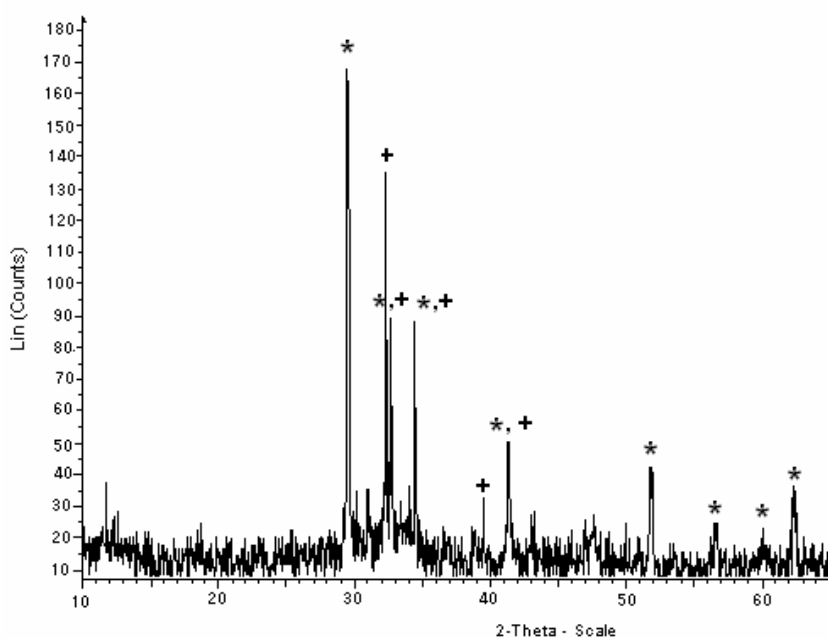


Figura 3.1 Difratograma de raios X do cimento. Os componentes estão representados da seguinte forma: * - (C_3S) e + - (C_2S) [4].

3.1.2 Areia

A areia que foi utilizada é a “areia de rio” fornecida pela Mineração Jundú pertencente ao Grupo Saint-Gobain. Para a análise da distribuição de tamanho de partículas da areia foi utilizado um conjunto de peneiras ABNT, segundo a norma NBR 7211 (determinação da composição granulométrica dos agregados). A partir da determinação da distribuição do tamanho de partículas, foram verificados o módulo de finura e a dimensão máxima característica.

3.1.3 Água

Para a confecção de argamassas foi utilizada água tratada proveniente do sistema de abastecimento público. Este tipo de água é normalmente utilizado na preparação de grandes quantidades de argamassas na construção civil.

3.1.4 Serragem de couro

Este tipo de resíduo de peles bovinas, oriundas do processo das indústrias de curtumes, foi coletado manualmente e de forma aleatória diretamente das pilhas de descarte de uma indústria de luvas de raspa de couro da cidade de Bocaina – SP e preservado em sacos plásticos e longe da incidência de calor, para preservar sua umidade original.

Este mesmo material foi utilizado anteriormente por TACHARD [4] no qual foram observadas algumas características físicas e estruturais das raspas. A Tabela 3.2 mostra as principais características físicas.

Tabela 3.2 Caracterização física da serragem de couro [4].

Densidade aproximada	0,25 g/cm ³
Umidade (% em peso)	44,5%
Perda ao fogo (% massa)	94,8%

Pode se notar que a serragem apresenta uma alta umidade que é quase a metade do seu peso. Esta serragem, que é obtida após o processo de curtimento, apresenta coloração azulada e, como já citado, alta umidade, por isso é denominada de couro *wet blue*.

A Figura 3.2 mostra através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura aspectos da estrutura fibrosa que compõe as raspas. Novamente vale ressaltar que se trata de raspas do mesmo lote que o utilizado por TACHARD [4] em seu estudo.

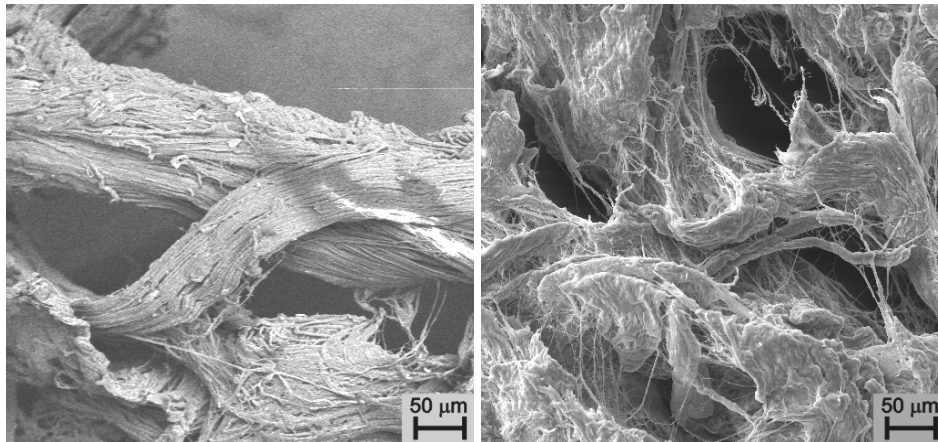


Figura 3.2 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da serragem de couro em 2 regiões distintas [4].

A grande porcentagem em massa da perda ao fogo (Tabela 3.2) refere-se ao material orgânico (fibras protéicas) que volatiliza durante a calcinação e deixa uma pequena quantidade de cinzas (5,2%). A Figura 3.3 mostra a principal fase cristalina detectada por DRX das cinzas resultantes do ensaio de perda ao fogo.

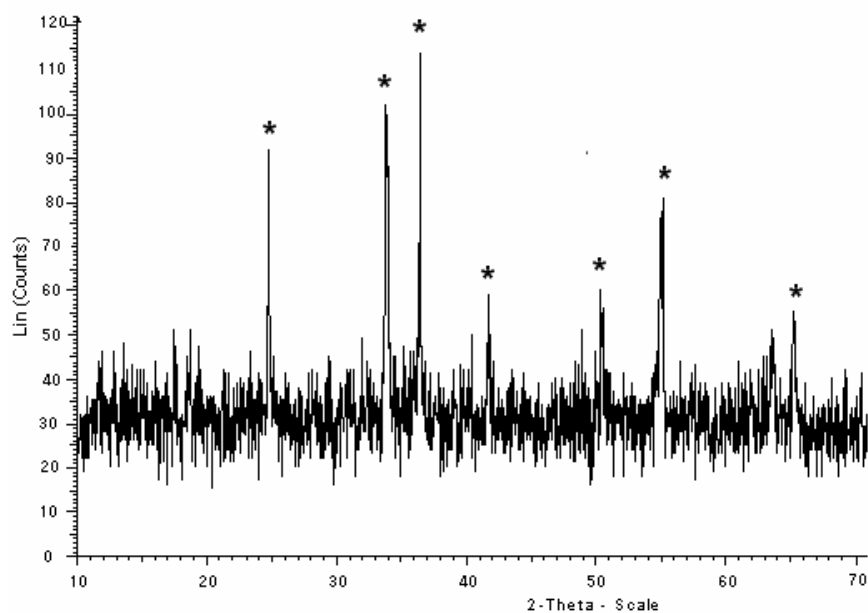


Figura 3.3 Difratoograma de raios X da cinza da serragem de couro. Os picos indicados com asteriscos * são de Cr_2O_3 [4].

Os picos em destaque (Figura 3.3) são relativos ao Cr_2O_3 advindo da oxidação do íon cromo que é o principal componente inorgânico presente neste material.

Foi realizada também microanálise por EDS e os principais elementos obtidos por TACHARD [4] estão apresentados na Figura 3.4.

Os resultados obtidos mais consideráveis foram o cloro (43% em peso atômico, dentre os elementos inorgânicos detectados), cromo (29%) e sódio (18%) e foram encontrados traços de alumínio, silício. Estes elementos foram detectados devido à grande quantidade de insumos utilizados no processo de tratamento do couro, desde a conservação, onde ocorre a salga das peles, passando pelo processo de ribeira, até o curtimento onde o cromo é utilizado.

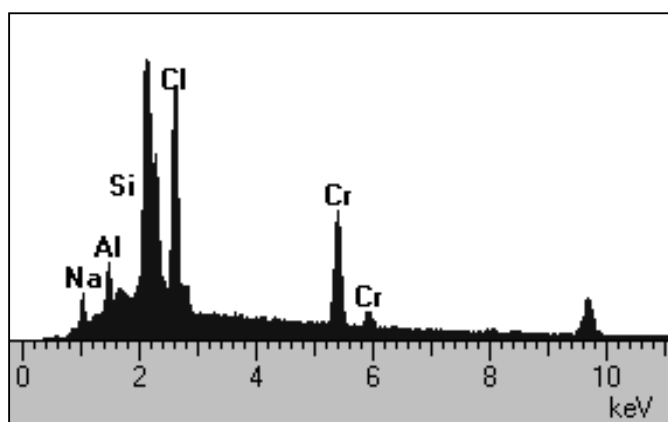


Figura 3.4 Microanálise por EDS da serragem de couro (os picos não identificados são relativos ao Au utilizados para o recobrimento da amostra) [4].

Segundo a classificação pela norma NBR 10.004, o cromo é o único elemento que pode conferir toxicidade. Assim, foi quantificada com maior precisão o teor de cromo presente na serragem de couro pelo método de absorção atômica e o valor obtido foi de 30,034g / kg na base seca, ou seja, 3% em massa, que é compatível com os valores reportados na literatura [3].

3.1.5 Ácido para pré-tratamento

O ácido que foi utilizado para o pré-tratamento da serragem contendo cromo foi o ácido fosfórico (concentração de 85% de P_2O_5 , pH = 1,5 e densidade de $1,646\text{g/cm}^3$). A composição química do ácido, segundo o fabricante (Quimifour Comercial LTDA), está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composição química do ácido fosfórico (% em peso) utilizado para tratamento prévio da serragem de couro.

Composição Química	
P_2O_5	85,01%
Sólidos	0,10%
Flúor	0,11%
H_2SO_4	0,61%

3.1.6 Base para pré-tratamento

A base que foi utilizada para o tratamento da serragem cromada foi a soda cáustica em escamas - NaOH (fabricante: Sansão) com concentração de 75%, comercialmente encontrada em casas de materiais de construção e mercados.

3.2 Métodos

O desenvolvimento experimental seguiu uma série de etapas que podem ser descritas a partir do tratamento químico da serragem de couro, preparação e caracterização das pastas de cimento Portland com adições das soluções, preparação das argamassas e caracterização dos corpos-de-prova finais após a idade de 28 dias.

3.2.2 Pré-tratamento do resíduo

Foi feito um pré-tratamento do resíduo de serragem de couro afim de que toda a cadeia de proteína, que é uma matéria orgânica, fosse quebrada.

O pré-tratamento foi realizado antes de se adicionar o resíduo sólido (serragem de couro) em uma matriz de cimento Portland, tanto às pastas, quanto às argamassas utilizadas para confecção de corpos-de-prova. Assim, quando este material previamente tratado é adicionado ao cimento, evita-se que ocorra a decomposição da matéria orgânica ao longo do tempo (envelhecimento) que pode levar à formação de grandes vazios na matriz de cimento Portland, e afetar significativamente sua resistência mecânica.

Além da diminuição da resistência mecânica, a degradação do material (serragem de couro) no estado sólido, quando adicionada a uma matriz de cimento Portland, pode aumentar a permeabilidade e, conseqüentemente, a possibilidade de lixiviação do íon cromo, se este não estiver quimicamente ligado a alguma fase insolúvel. Desta forma buscou-se a dissolução do resíduo através de soluções químicas.

O pré-tratamento da serragem de couro foi feito em três meios distintos: ácido e básico.

No primeiro meio, foi usada solução química com pH ácido para a quebra das cadeias de proteínas. As soluções foram preparadas adicionando-se a serragem em ácido fosfórico com concentração de 85% juntamente com a água em diferentes proporções, ou seja, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:12.

A solução química (água + H_3PO_4) foi preparada em um béquer e então o resíduo foi adicionado aos poucos, enquanto o sistema era elevado a uma temperatura de aproximadamente 70-80°C (placa aquecedora modelo PC 420 - Quimis). Foi mantida uma agitação constante, utilizando um bastão de vidro, até que toda a parte sólida da serragem de couro fosse dissolvida, formando assim uma solução viscosa de resíduo tratado que apresentou uma coloração esverdeada e um odor forte, característico do couro.

O tempo de preparo das soluções foi crescente à medida que a quantidade de ácido foi diminuindo e proporcionalmente o teor de água aumentando. Tal fato mostra que o ácido era o principal agente de dissolução das fibras do couro. A viscosidade das soluções de resíduo tratado também foi aumentando com a diminuição da quantidade de ácido, utilizado para a completa dissolução da serragem.

Embora não tenha sido medida a viscosidade de cada solução, vale ressaltar que a solução mais viscosa (1:12 ácido:água) apresentou, ao escoar, um comportamento típico do mel de abelha.

No segundo meio, a solução química básica foi preparada adicionando-se soda cáustica em escamas em água, com concentração de 75%, apresentando um pH básico. As proporções utilizadas foram as mesmas que as das soluções ácidas, ou seja, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:12.

Essas proporções, da mesma forma que na condição ácida, foram suficientes para dissolver toda a quantidade de resíduo sólido (serragem de couro) adicionada.

A solução química (água + NaOH) foi preparada em um béquer e, então, o resíduo foi adicionado aos poucos, acompanhado de elevação da temperatura até aproximadamente 70-80°C, com constante agitação utilizando bastão de vidro. A solução de resíduo sólido tratado em meio básico apresentou uma coloração verde escuro e com odor característico de couro, mas com maior intensidade se comparado com o odor da solução de resíduo tratado em meio ácido. O tempo de preparo e a viscosidade das soluções de resíduo tratado em meio básico apresentaram o mesmo comportamento que em meio ácido.

Com as soluções de resíduo tratado em meio ácido e básico, foi preparada uma terceira solução, ou seja, foram misturadas quantidades iguais de ambas as soluções para se obter uma solução neutra. As soluções neutras foram obtidas somente nas proporções em que se utilizou solução ácida e básica na proporção 1:6 e 1:12.

O tratamento da serragem de couro utilizando o ácido fosfórico como agente de diluição da serragem de couro pode, também, representar uma grande preocupação no que se refere à degradação do concreto. Ambientes ácidos junto à umidade podem facilitar a colonização de microorganismos, e a biodeteriorização ou deteriorização microbiológica ocorrer quando estes microorganismos (principalmente bactérias, fungos e algas) ataquem os compostos hidratados do cimento.

A soda cáustica (NaOH) que foi utilizada para o tratamento da serragem de couro para se obter as soluções básicas de serragem de couro, pode representar um problema sério para a argamassa e/ou concreto no estado endurecido. Isto porque a reação álcali-agregado (RAA) poderá formar um gel higroscópico ao redor dos agregados que, na presença de umidade, pode se expandir e causar tensões internas e fissuras. No entanto, apesar deste fato ter relativa importância no desenvolvimento desta pesquisa, as reações álcali-agregado (RAA) não foram foco principal do estudo.

Estes aspectos têm sido temas de vários estudos e controvérsias reportadas na literatura, e analisados cuidadosamente pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Concretagem (ABESC).

As soluções ácidas e básicas foram preparadas mantendo a quantidade de resíduo constante, variando somente a massa de água e de reagente. A Tabela 3.4 mostra a variação das frações mássicas de cada componente para o pré-tratamento do resíduo para obtenção da solução.

Tabela 3.4 Frações de cada componente para a preparação da solução de resíduo tratado.

Soluções	M_{água}(g)	M_{ácido}(g)	M_{base}(g)	M_{resíduo}(g)
1:2	150	176,5	150	150
1:3	200	117,65	100	150
1:4	225	88,25	75	150
1:5	240	70,6	60	150
1:6	250	58,8	50	150
1:12	275	29,4	25	150

Foram também medidos os pHs das soluções de resíduo tratado utilizando-se o pH-metro (modelo Q400 BD da Quimis) a fim de se verificar a mudança de pH quando estas soluções são preparadas com diferentes relações de água e reagente (ácido e/ ou base).

As soluções de resíduos tratados foram armazenadas em garrafas plásticas com tampas, em temperatura ambiente longe de alcance da luz solar, evitando-se assim qualquer interferência que pudesse causar algum tipo de precipitação ou degradação química.

A Figura 3.5 apresenta o fluxograma geral do pré-tratamento químico utilizado.

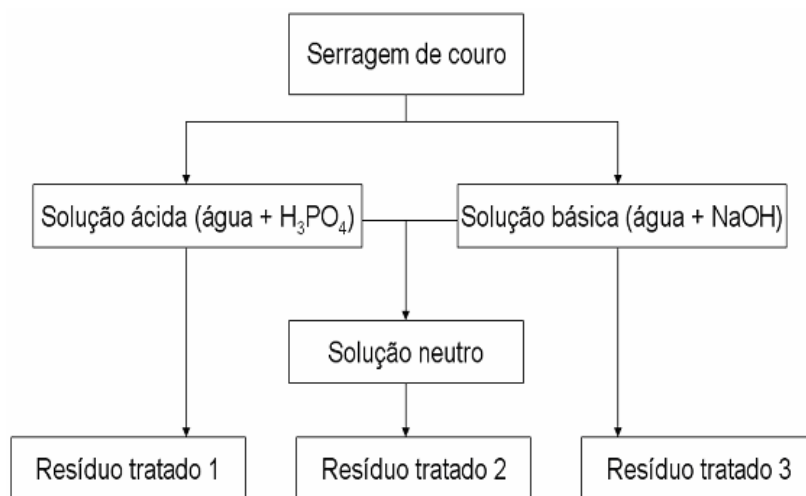


Figura 3.5 Fluxograma do pré-tratamento químico do resíduo sólido serragem de couro.

3.2.3 Preparação das pastas

As pastas são conhecidas como uma mistura de cimento e água, e normalmente são submetidas aos ensaios de consistência normal de água e de tempo de pega para se avaliar o comportamento do cimento no estado fresco.

Neste trabalho, um dos principais objetivos é a adição do resíduo tratado em uma matriz de cimento Portland. É necessária, então, a verificação do comportamento do cimento Portland perante a adição deste resíduo (em soluções químicas de diferentes concentrações e pHs) em diferentes quantidades.

Foram estudadas as adições de resíduo tratado em duas quantidades, ou seja, 5% e 10% em relação à massa do cimento. Estas adições foram feitas para cada tipo de solução previamente preparada (ácido ou base:água nas proporções 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:12). Tanto para o ensaio de consistência normal quanto para o tempo de pega, a massa de cimento Portland utilizada foi de 500g. Portanto, as massas de resíduo tratado adicionado ao sistema para estes dois ensaios foram de 25 e 50 gramas, respectivamente.

Foi determinada, primeiramente, a quantidade de água de consistência normal, ou seja, a quantidade de água necessária para se ter uma boa trabalhabilidade, determinada segundo a norma NBR NM 43. A quantidade de água para a consistência normal foi adicionada aos poucos, até que se encontrou a quantidade real de água para todas as pastas às quais foram adicionadas as diferentes soluções de resíduo tratado.

Depois de determinada a quantidade de água de consistência normal, foi preparada, então, uma nova pasta com esta quantidade de água e o resíduo tratado em teor pré-determinado, para se avaliar o comportamento do tempo de pega, segundo a norma NBR NM 65. Este estudo foi realizado com a adição destes resíduos em diferentes quantidades e concentrações.

Foi verificada a mudança de pH do sistema uma vez que as soluções de resíduo tratado possuem pHs variados. A importância de se medir o pH é avaliar a sua influência nos ensaios de consistência normal e de tempo de pega, e na reologia das pastas.

3.2.3.1 Tempo de pega

Com a adição do resíduo tratado, o tempo de pega do cimento Portland foi alterado e, conseqüentemente, também suas propriedades. Para a avaliação da alteração no tempo de pega, utilizou-se o aparelho VICAT. Este aparelho consiste de uma agulha que é aplicada contra a pasta, sendo que a profundidade medida determina o tempo de início e fim de pega, segundo a norma NBR NM 65 [23].

A Figura 3.6 mostra um aparelho de VICAT onde são medidas a água de consistência normal e o tempo de pega das pastas.



Figura 3.6 Aparelho de VICAT.

3.2.3.2 Consistência Normal

A consistência normal da pasta de cimento Portland determina a trabalhabilidade do meio. Esta propriedade foi medida por meio do aparelho de Vicat, segundo a norma NRB NM 43 [24].

A adição de diferentes quantidades, de soluções com diferentes concentrações e pHs interferiu na consistência normal da pasta, modificando a quantidade de água necessária para se atingir a consistência tida como ideal (melhor trabalhabilidade).

3.2.3.3 pH das pastas

O pH das pastas obtidas com diferentes quantidades e concentrações das soluções de resíduo tratado em meios ácidos e básicos foi medido utilizando o pH-metro. O pH é uma variável importante no estado fresco, pois ele pode interferir na reologia das pastas e, conseqüentemente, nos ensaios de tempo de pega e na determinação da água de consistência normal.

A Figura 3.7 representa esquematicamente a rota utilizada para obtenção de pastas com diferentes teores de resíduos tratados, além das medidas que foram realizadas no seu estado fresco. Foi adotado o mesmo tempo de mistura (homogeneização) para a preparação das pastas; o tempo utilizado foi de aproximadamente 5 minutos.

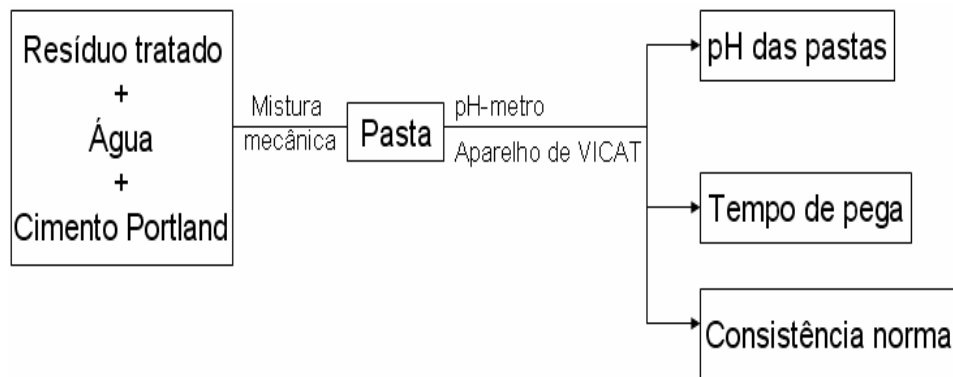


Figura 3.7 Esquema representativo dos ensaios no estado fresco de pastas de cimento Portland.

3.2.4 Argamassas

As argamassas são misturas de cimento, areia e água. A adição de um agregado fino ao sistema (areia) aumenta a resistência mecânica dos corpos confeccionados, por atuar no empacotamento de partículas e, sobretudo, devido às reações superficiais deste material (essencialmente SiO_2) com as fases de hidratação da matriz cimentícia.

Para a realização dos ensaios de resistência mecânica e medidas de porosidade e densidade aparente, foram confeccionados corpos-de-prova cilíndricos de diâmetro de 3cm e altura de 5cm, utilizando argamassas com traço 1:3:0,5 de cimento, areia e de água, respectivamente, que é usualmente utilizada em construção civil. A esta composição base foram adicionados, as soluções químicas (resíduos tratados) em proporções de 5% e 10% em relação à massa total sólida do sistema. A Figura 3.8 ilustra o aspecto dos corpos-de-prova após a moldagem.



Figura 3.8 Corpos-de-prova confeccionados utilizando argamassas de cimento Portland com adições de resíduo (serragem de couro) previamente tratado em soluções químicas.

O preparo das argamassas foi de forma manual, utilizando uma espátula para a mistura em uma bacia. Primeiramente, foram adicionados 510g de areia e 170g de cimento, promovendo-se uma mistura a seco durante 1 minuto. Após esta etapa, foram adicionadas as diferentes proporções e concentrações de resíduos tratados (5% e 10% em relação à massa total sólida do sistema, ou seja, 34g e 68g de solução de resíduo tratado adicionado) e a quantidade de água pré-determinada pelo traço 1:3:0,5. Posteriormente, foi feita uma mistura manual, utilizando-se uma espátula, durante mais dois minutos, onde foram obtidas as argamassas finais com o resíduo tratado. Utilizando um pH-metro, foram medidos os pHs de todas as argamassas obtidas pelo mesmo processo.

Depois de medidos os pHs, os corpos-de-prova foram confeccionados utilizando moldes plásticos de HDPE de 3cm de diâmetro e 5cm de altura. Estes moldes foram preenchidos com argamassas utilizando a espátula e um bastão de vidro para que ocorresse a total ocupação do molde, evitando os vazios que poderiam se formar. Após totalmente preenchidos, os moldes foram levados a um vibrador (modelo Donar) onde foram vibrados durante 2 minutos.

Os moldes preenchidos foram levados para uma câmara à temperatura ambiente e umidade controlada (95% umidade relativa) e permaneceram neste ambiente por cinco dias. Após este período, os corpos-de-prova foram retirados do molde e colocados novamente na câmara até completarem vinte e oito dias.

Posteriormente, os corpos-de-prova foram deixados por mais 3 dias em estufa à temperatura de 35°C para interrupção do processo de hidratação e para que todas as amostras atingissem uma homogeneidade de umidade.

Utilizando os valores mostrados na Tabela 3.4 e tomando como exemplo a solução 1:2 em meio ácido, o cálculo da quantidade de água total, do ácido, da base e da raspa que foram adicionados para a confecção das argamassas pode ser visto por:

- 176,5 gramas de ácido
- 150 gramas de água
- 150 gramas de raspa

$$M_t = 176,5 + 150 + 150 = 476,5g$$

Portanto a quantidade percentual de cada componente na solução é de:

- %ácido = $176,5 * 100 / 476,5 = 37,10\%$
- %água = $150,0 * 100 / 476,5 = 31,48 \%$
- %raspa = $150 * 100 / 476,5 = 31,48 \%$

Ou seja, sendo a solução homogênea, foram adicionadas quantidades distintas, mas proporcionais desses três componentes, sendo o traço 1:3:0,5 utilizado para a confecção dos corpos-de-prova. Utilizando ainda a solução 1:2 ácido (10%) como exemplo, temos:

A massa total de sólidos para o preparo de argamassas foi de 680g. Então, foram adicionados 10% da solução de resíduo tratado, resultando em 68g desta solução, sendo que destes 68 g temos:

$$M_{\text{ácido}} = 68 * 37,1 / 100 = 25,23\text{g}$$

$$M_{\text{água}} = 68 * 31,48 / 100 = 21,41\text{g}$$

$$M_{\text{raspa}} = 68 * 31,48 / 100 = 21,41\text{g}$$

Estas são as quantidades mássicas de cada componente presente na solução de resíduo tratado que foram adicionadas juntamente com a quantidade do traço 1:3:0,5.

Sendo, então:

$$\text{Massa de cimento} = 170\text{g}$$

$$\text{Massa de areia} = 510\text{g}$$

$$\text{Massa de água} = 85 - 21,41 = 63,59\text{g}$$

$$\text{Massa de ácido} = 25,23\text{g}$$

$$\text{Massa de raspa} = 21,41\text{g}.$$

Seguindo este mesmo método de cálculo, foram obtidos os valores das quantidades mássicas de cada componente para todas as soluções (ácida, básica e neutra em diferentes concentrações) e que estão representados nas Tabelas 3.5 e 3.6 para os teores de 5 e 10%, respectivamente, adicionados às argamassas.

A reação ácido-base, sendo a parte ácida provinda das soluções de resíduo tratado em meio ácido (H_3PO_4), com a parte básica constituída pelos óxidos do cimento, causa um aquecimento no sistema, com a perda da água livre. Foi necessário, então, determinar uma quantidade de água que recuperasse a trabalhabilidade das argamassas que havia se perdido quando houve a eliminação da água livre. A quantidade de água para que se atingisse uma boa trabalhabilidade para as argamassas com adição de resíduo tratado em meio ácido foi de aproximadamente 12% superior do que o traço utilizado determina.

Tabela 3.5 Quantidades mássicas dos componentes para o preparo da argamassa com adição de resíduo em 5%.

	Traço 1:3:0,5 Argamassas			Solução de Resíduo Tratado		
Solução Básica	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{base} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:2	170	510	73,67	11,33	11,33	11,33
1:3	170	510	69,9	7,56	11,33	15,1
1:4	170	510	68	5,67	11,33	17
1:5	170	510	66,87	4,53	11,33	18,13
1:6	170	510	66,1	3,78	11,33	18,9
1:12	170	510	64,22	1,9	11,33	20,78
Solução Ácida	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{ácido} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:2	170	510	84,29	12,62	10,74	10,71
1:3	170	510	80,46	8,56	10,91	14,54
1:4	170	510	78,48	6,48	11,01	16,52
1:5	170	510	77,28	5,21	11,08	17,72
1:6	170	510	76,47	4,36	11,11	18,53
1:12	170	510	74,42	2,20	11,23	20,58
Solução Neutra	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{ácido/base} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:6	170	510	71,28	4,065	11,22	18,72
1:12	170	510	69,32	2,05	11,28	20,68

Tabela 3.6 Quantidades mássicas dos componentes para o preparo da argamassa com adição de resíduo em 10%.

	Traço 1:3:0,5 Argamassas			Solução de Resíduo Tratado		
Solução Básica	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{base} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:2	170	510	62,35	22,65	22,65	22,65
1:3	170	510	54,8	15,11	22,65	30,2
1:4	170	510	51	11,34	22,65	34,0
1:5	170	510	48,75	9,05	22,65	36,25
1:6	170	510	47,2	7,55	22,65	37,8
1:12	170	510	43,45	3,80	22,65	41,55
Solução Ácida	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{ácido} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:2	170	510	73,6	25,23	21,41	21,41
1:3	170	510	65,92	17,11	21,81	29,08
1:4	170	510	61,97	12,95	22,02	33,03
1:5	170	510	59,57	10,42	22,15	35,43
1:6	170	510	57,95	8,72	22,23	37,05
1:12	170	510	53,85	4,40	22,45	41,15
Solução Neutra	M _{cimento} (g)	M _{areia} (g)	M _{água} (g)	M _{ácido/base} (g)	M _{raspa} (g)	M _{água} (g)
1:6	170	510	52,55	8,13	22,44	37,43
1:12	170	510	48,65	4,1	22,55	41,35

3.2.4.1 Porosidade e Densidade Aparente

A porosidade, determinada segundo a NBR (9778) [25], é um fator muito importante para este estudo, cujo foco está na resistência mecânica e na imobilização do cromo.

Como se sabe, existe uma relação inversa entre a porosidade e a resistência mecânica de um corpo. Como a resistência está relacionada com a parte sólida do material, os vazios dos poros são prejudiciais à resistência mecânica. A porosidade e a densidade aparentes foram avaliadas pelo método de imersão em água (baseado no princípio de Arquimedes), buscando observar a influência da fração orgânica da serragem de couro presente nas soluções diluídas, na densificação das argamassas. A distribuição do tamanho de poros foi determinada por porosimetria de mercúrio.

Os cálculos da densidade aparente, porcentagem de porosidade aparente e da distribuição do tamanho de poros (equação de Washburn) foram realizados usando as seguintes equações:

$$DA = \rho_L \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (g / cm^3) \quad (3.1)$$

$$\%PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Onde: M_u : massa úmida;

M_i : massa imersa;

M_s : massa seca;

ρ_L : densidade do líquido na temperatura do ensaio

$$R_l = \frac{(-2\gamma_{LV} \cos \omega)}{P_{AP}} \quad (3.3)$$

Onde: γ_{LV} : energia de interface mercúrio-ar;

ω : ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra.

3.2.4.2 Resistência à compressão axial

As avaliações das resistências mecânicas das argamassas com a adição de resíduo tratado é de extrema importância para garantir a sua utilização na construção civil. Fatores importantes como a constante hidratação do sistema e relação água / cimento (a/c) são variáveis que podem determinar a aplicabilidade da argamassa. A determinação da tensão máxima suportada pelo material foi realizada conforme a NBR 13279 [26]. A Figura 3.9 mostra os corpos-de-prova rompidos aos 28 dias no ensaio de resistência à compressão axial em Máquina Instron modelo 1127.

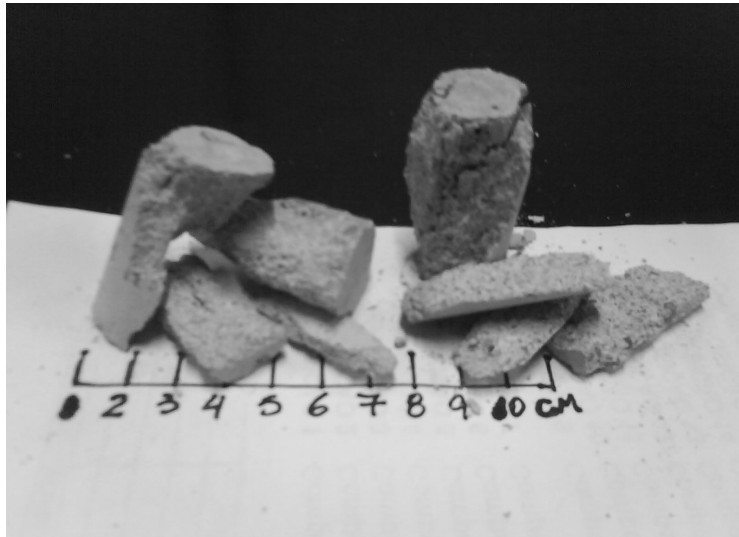


Figura 3.9 Corpos-de-prova de argamassas de cimento Portland contendo resíduo tratado rompidos após o ensaio de resistência mecânica à compressão aos 28 dias de idade.

3.2.4.3 Formação de fases (DRX)

Para a verificação das fases formadas, as amostras foram preparadas através da cominuição das argamassas e pastas utilizando almofariz e um pestilo de porcelana e posteriormente foi peneirada em malha ASTM 170 (abertura 90 μ m) para se obter uma granulometria fina.

Com difratômetro de raios X Siemens, modelo D5005, foi possível obter as fases cristalinas constituintes das argamassas e pastas. Este método baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, ocorrendo interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg, de acordo com a equação abaixo.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.4)$$

sendo:

n: número inteiro correspondendo à ordem de difração

λ : comprimento de onda característico do feixe

d: distância interplanar

θ : ângulo de incidência

3.2.4.4 Microestrutura (MEV) / EDS

Utilizando o microscópio de varredura (MEV) Zeiss, modelo DSM 940 A, foi possível obter todas as micrografias e obter ainda as microanálises por EDS. A técnica de microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons, que varre toda a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada.

Este tipo de microscópio consiste basicamente de uma coluna eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo eletrônico e sistema de imagem, no quais as imagens são construídas ponto a ponto. Um feixe de elétrons de alta energia de até 30 eV é focalizada numa região da amostra, causando a emissão dos mesmos com grande espalhamento de energia, sendo posteriormente coletados e amplificados a fim de fornecer um sinal elétrico.

O sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos. Para construir uma imagem completa tridimensional, este feixe é varrido sobre uma área da superfície da amostra, uma vez que os elétrons são gerados a partir da interação feixe-matéria. Tal projeção permite a avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e partículas primárias do material.

Para este tipo de análise microscópica, a amostra requer um preparo; os materiais não condutores (amostras de cimento Portland) necessitam de uma camada condutora sobre toda a superfície para aterrar os elétrons que as atingem, e com isso evitar efeitos de carregamento que impeçam a obtenção de imagens. Para tal deve-se depositar em sua superfície uma camada de ouro por vaporização a vácuo.

A Figura 3.10 ilustra o processo de solidificação/estabilização empregado para a confecção dos corpos-de-prova (endurecidos) com os produtos do tratamento químico e os ensaios realizados para a caracterização das amostras.

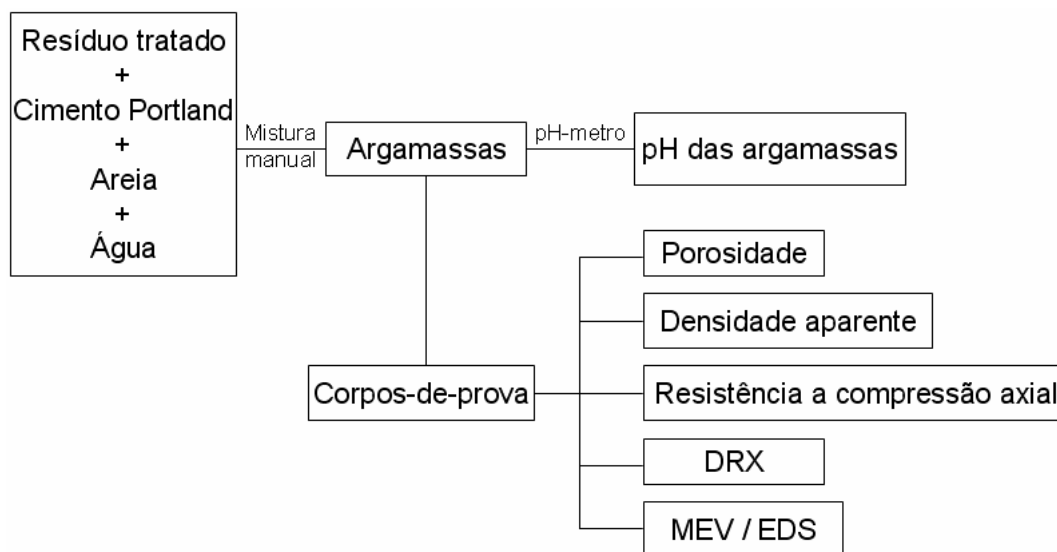


Figura 3.10 Fluxograma do processo de solidificação/estabilização empregado para estabilização do íon cromo presente nas soluções do resíduo tratado quimicamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos durante as etapas de caracterização das matérias-primas utilizadas e das amostras obtidas durante o desenvolvimento desta dissertação.

4.1 Matérias-primas

A seguir são apresentadas algumas características das matérias-primas utilizadas.

4.1.2 Areia

A NBR 7211 classifica a areia em quatro faixas que são denominadas: muito fina, fina, média e grossa. A Figura 4.1 mostra a curva de distribuição granulométrica da areia que foi utilizada na produção das argamassas estudadas.

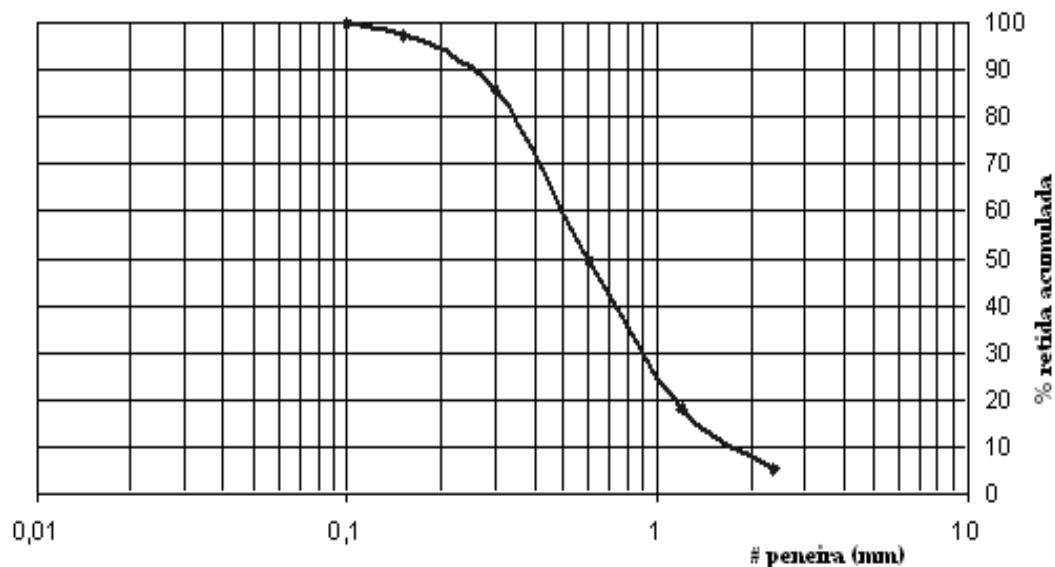


Figura 4.1 Distribuição granulométrica da areia utilizada na produção argamassas.

A importância de se obter a curva granulométrica se deve ao estudo do bom empacotamento das partículas, conferindo uma resistência mecânica mais elevada. A partir desta curva, é possível classificar como areia fina ou faixa 2, segundo a norma NBR 7211, notando que ela apresenta uma distribuição larga de partículas. É de grande importância ainda o estudo desta curva de distribuição granulométrica para se determinar a o traço a ser utilizado, ou seja, a relação água: cimento: água e ainda foi possível determinar o módulo de finura sendo 2,19 e a dimensão máxima característica de 2,4mm. A massa unitária é de $1,58\text{g/cm}^3$ e a massa específica é de $2,70\text{g/cm}^3$.

4.2 Resíduo tratado

Para ser adicionado a uma matriz de cimento visando o aprisionamento do íon cromo presente na serragem de couro, o resíduo foi pré-tratado em meios com pHs completamente distintos (ácido, básico e neutro) e também com concentrações de reagentes variáveis para se obter as soluções de resíduos tratados.

As concentrações das soluções foram determinadas utilizando-se a relações reagente/raspa, que estão apresentadas na tabela 4.1. Tal relação é muito importante, pois os pHs das soluções variam de acordo com a mudança dessas concentrações durante o seu preparo.

Tabela 4.1 Quantidades mássicas dos reagentes e resíduos e suas relações.

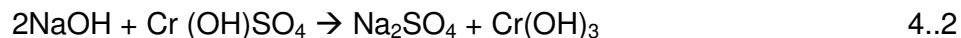
Soluções	Ácido(g)	Básico(g)	Neutro(g)	Raspa(g)	Relação ácido/raspa	Relação base/raspa	Relação neutro/raspa
1:2	176,5	150	-	150	1,18	1,00	-
1:3	117,65	100	-	150	0,78	0,67	-
1:4	88,25	75	-	150	0,59	0,50	-
1:5	70,6	60	-	150	0,47	0,40	-
1:6	58,8	50	54,4	150	0,39	0,33	0,36
1:12	29,4	25	27,2	150	0,20	0,17	0,18

Todas as relações reagente/raspa utilizadas e mostradas na Tabela 4.1 foram capazes de quebrar as cadeias de fibras protéicas da serragem de couro no pré-tratamento.

A variação de pH das soluções de resíduo tratado em meio ácido se mostrou decrescente com o aumento da relação ácido/raspa. Este comportamento pode ser explicado pelo excesso de ácido fosfórico utilizado para o pré-tratamento do resíduo. Quanto maior a quantidade de ácido fosfórico adicionado, maior quantidade de íons H^+ presente na solução de resíduo tratado, diminuindo conseqüentemente o pH da solução, segunda a equação:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad 4.1$$

A grande da quantidade de NaOH adicionado para o pré tratamento do resíduo aumentou a quantidade de íons livre OH^- presente na solução, que deveria conseqüentemente aumentar o pH do meio. O comportamento apresentado pela curva foi oposto do esperado, podendo ser vários os fatores para este comportamento inverso. Uma das possíveis causa para o decréscimo do pH enquanto aumenta a quantidade de reagente adicionado pode ser atribuído à formação do produto Na_2SO_4 , que possui um pH próximo do neutro. Portanto, quanto maior a quantidade de reagente básico adicionado ao meio, maior a quantidade de Na_2SO_4 formado.



Para soluções neutras, o pH praticamente não variou, permanecendo aproximadamente próximo a sete.

Os pHs das soluções foram medidos utilizando um pH-metro digital e os valores obtidos são mostrados nas Figuras 4.2.

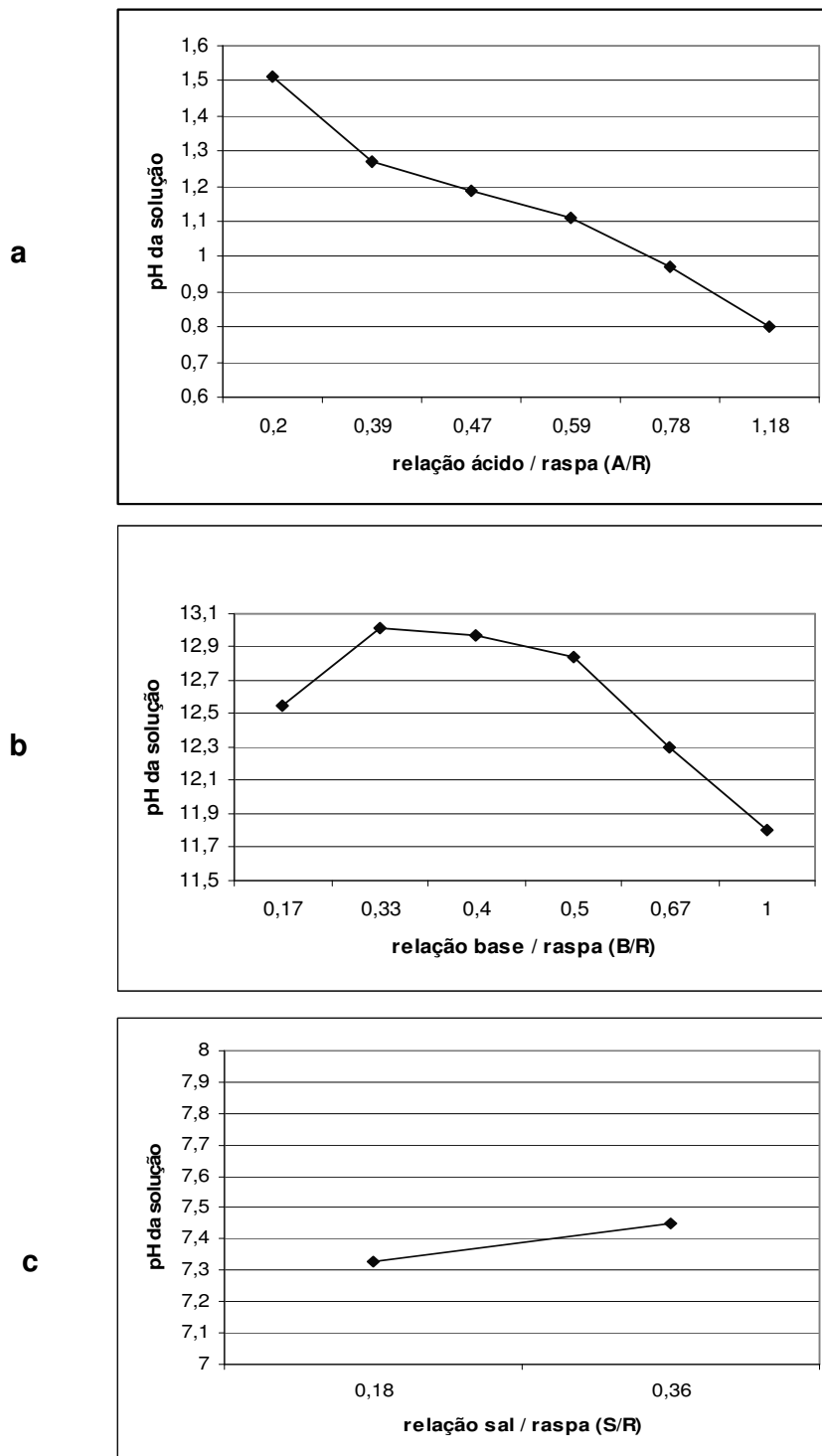


Figura 4.2 Variação de pH para as soluções de serragem de couro (raspa) preparadas em diferentes meios e concentrações: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.3 Pastas

A seguir são apresentados os principais resultados obtidos para as pastas preparadas com as adições das soluções de serragem de couro.

4.3.1 Água de consistência normal

O primeiro ensaio realizado com o cimento no estado fresco foi a determinação da água de consistência normal para as pastas com e sem a adição de resíduo tratado.

As pastas obtidas adicionando soluções de resíduo tratado em meio ácido requereram um aumento na quantidade de água à medida que a relação ácido / raspa aumentava. Este aumento de água foi necessário devido à perda de água livre pela reação ácido-base, que é exotérmica e provoca um aquecimento do sistema.

Já as pastas com resíduo tratado em meio básico tiveram um comportamento oposto, ou seja, houve um decréscimo na água de consistência normal enquanto a relação base/raspa foi aumentada. Isso é explicado pela reologia do cimento, no qual o íon sódio atua como um defloculante do meio, fazendo com que as pastas necessitassem de uma menor quantidade de água para se atingir a trabalhabilidade.

As soluções neutras que foram adicionadas às pastas também provocaram uma diminuição da quantidade de água de consistência normal à medida que a relação sal/raspa aumenta. A explicação para este resultado também pode ser atribuída também à presença do íon sódio presente na mistura das soluções, atuando como defloculante.

A Figura 4.3 mostra as respectivas quantidades de água para se obter a trabalhabilidade das pastas com as adições das soluções de serragem de couro com diferentes pHs e em diferentes concentrações.

Vale lembrar que estas soluções, independente das concentrações, foram adicionadas às pastas em dois teores (5 e 10% em peso em relação à massa de cimento), baseados em trabalho desenvolvido por TACHARD [4] que utilizou o limite de adição de 10% (solução ácida).

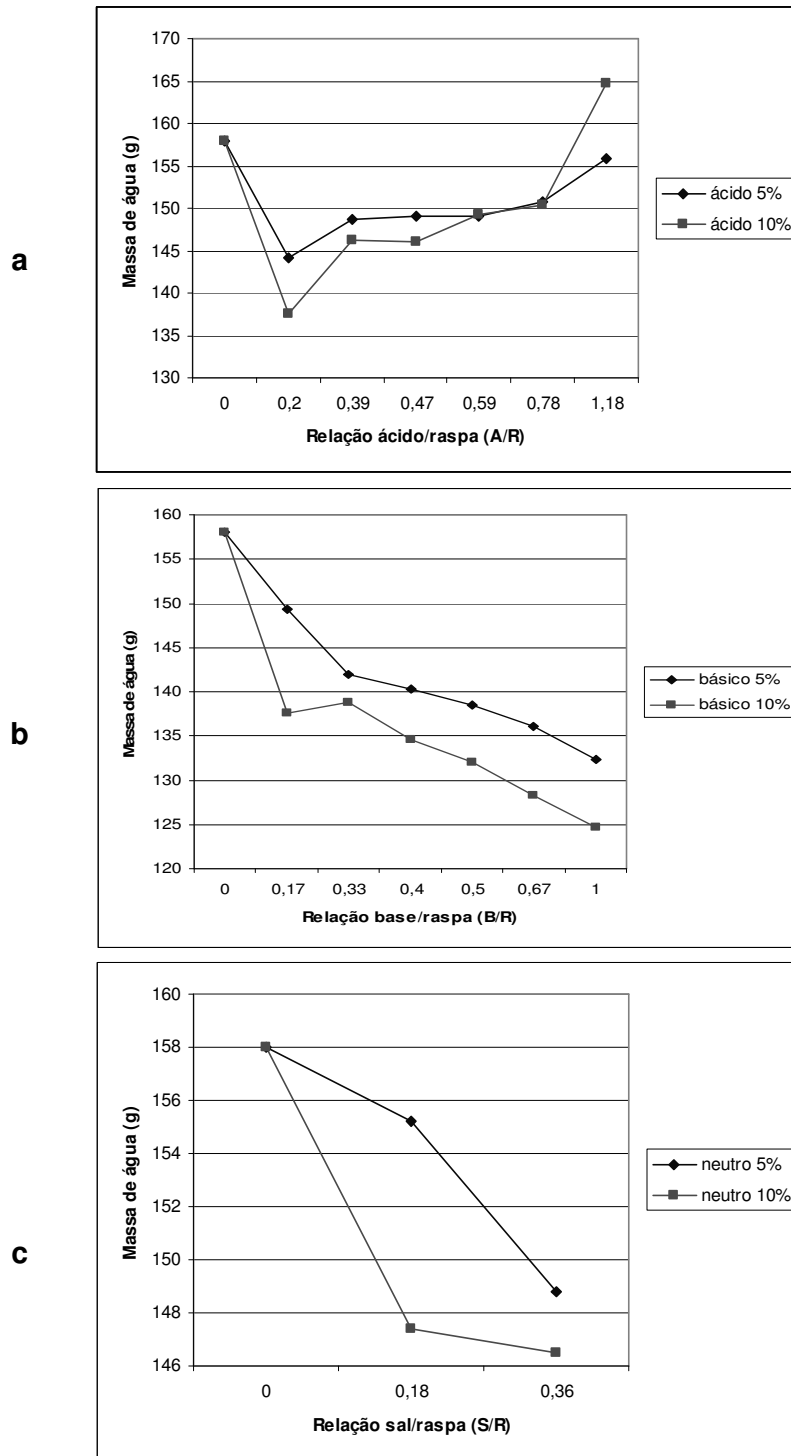


Figura 4.3 Relação da quantidade de água de consistência normal para pastas com adição de 5 e 10% de solução de serragem de couro (raspa) tratado em: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.3.2 Tempo de pega

Após o ensaio de consistência normal de água e determinação da quantidade de água que confere uma boa trabalhabilidade, as pastas foram então submetidas ao ensaio de tempo de pega, ou seja, avaliação do tempo necessário para que o cimento atinja um nível de hidratação e adquira resistência, determinado segundo a norma NBR NM 65 [23].

As pastas que foram preparadas adicionando-se os resíduos tratados nos três meios (ácido, básico e neutro) tiveram um comportamento semelhante, apresentando na média, um aumento no tempo de pega. Esse comportamento já tinha sido verificado por LEMOS [27], que detectou que utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em argamassas e concretos de cimento Portland, a constante hidráulica do meio decresce. Esta constante é diretamente proporcional à quantidade de poros presente na matriz de cimento. Quanto maior a quantidade de poros, maior é a facilidade da hidratação do cimento. Conforme o processo de hidratação evolui, a quantidade de vazios diminui, provocando uma maior dificuldade na hidratação, aumentando, portanto o tempo de pega.

Outra explicação para este comportamento (aumento do tempo de pega) foi sugerida por MEHTA [28] para a hidratação do cimento Portland na presença de ácido fosfórico. Os sais de cálcio provindos da reação com o ácido fosfórico são insolúveis e formam-se facilmente ao redor das partículas de cimento na hidratação. Estas formações densas e insolúveis diminuem consideravelmente a hidratação pelo retardo da velocidade de ionização. Como a primeira etapa das reações dos componentes do cimento Portland com água é por dissolução – precipitação, os componentes se ionizam formando produtos de hidratação cristalinos.

Baseado nesses mecanismos propostos pelos autores citados anteriormente, era de se esperar que a adição de 10% da solução ácida causasse um aumento no tempo de pega superior ao tempo de pega das pastas com 5% de adição. No entanto, este fato não foi observado, mesmo em ensaios com réplica.

Para os sistema com solução básica, além da soda provocar uma diminuição da constante hidráulica, MEHTA [28] também sugere que a presença de NaOH pode provocar o carreamento de partículas de silicatos de cálcio presentes no cimento Portland e minerais solúveis, e retardar a formação dos primeiros géis de hidratação.

Já nos sistemas constituídos por soluções contendo ácido fosfórico e hidróxido de sódio (solução preparada para obtenção de pH neutro), reações paralelas com a possibilidade de formação de sais de fosfato de sódio, modificaram os resultados anteriormente observados para as adições de solução ácida e básica isoladamente.

Os resultados do tempo de início e fim de pega das pastas com adição de resíduo tratado em diferentes meios e concentrações estão representados na Figura 4.4.

4.3.3 pHs das pastas

Como as soluções de resíduos tratados possuíam pHs completamente distintos foi, então, necessário verificar a sua interferência nas pastas obtidas com a adição desses resíduos.

As pastas obtidas com a adição do resíduo tratado em meio ácido, básico e neutro, não apresentaram diferenças significativas com relação aos valores de pH após as adições das diferentes soluções. Todas elas, independentemente das concentrações e teores de adição apresentaram valores de pHs acima de 12,3. Provavelmente isso ocorreu porque a quantidade adicionada (5% e 10% em peso em relação à massa de cimento) não foi suficiente para alterar o pH final, dado que o cimento é um material muito básico (pH = 13,5). Outra explicação para a pouca variação no pHs das pastas pode ser atribuída à rápida medição do pH logo após a preparação das pastas, não havendo o tempo para as reações iniciais de hidratação e para reações do reagente adicionado com a matriz de cimento Portland.

As variações dos pHs nas pastas preparadas com a adição do resíduo tratado nas diferentes condições estão representadas na Figura 4.5.

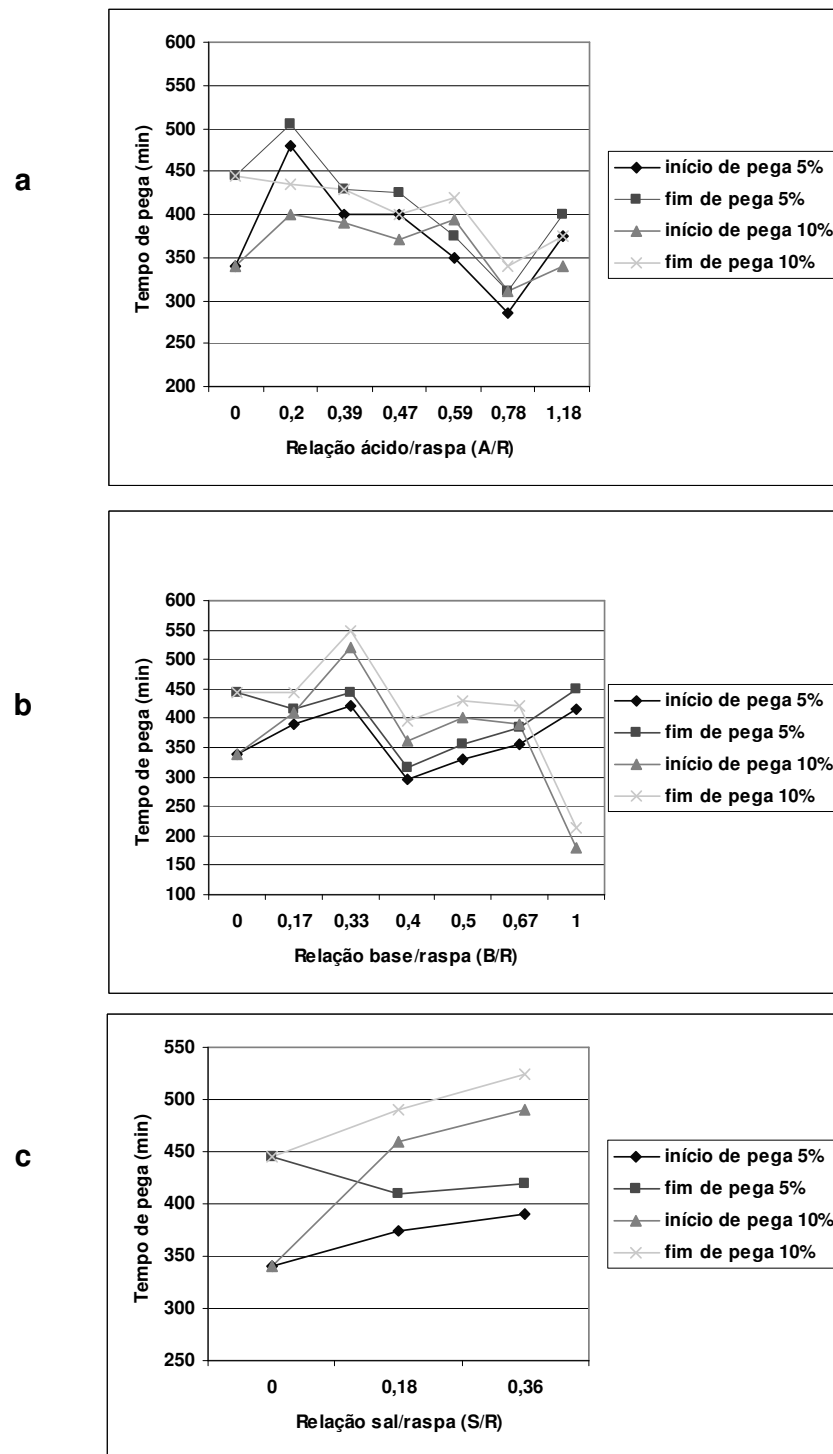


Figura 4.4 Tempos de início e fim de pega das pastas obtidas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

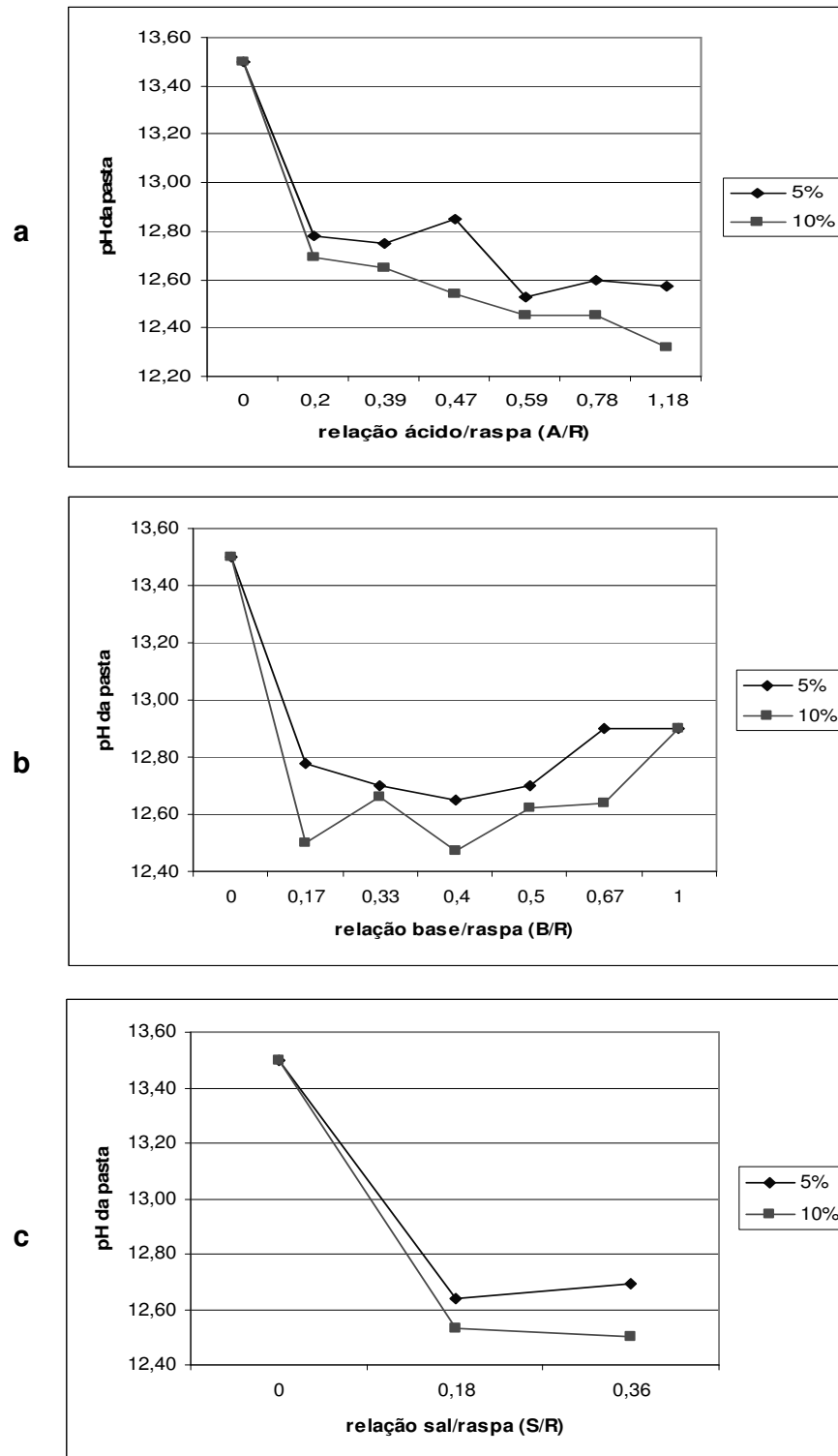


Figura 4.5 Variação do pH das pastas obtidas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

Vale notar que, apesar das curvas serem discretas entre si devido ao eixo das ordenadas expandido, os valores de pH ficaram na faixa de 13,45 a 12,30 para todas as situações analisadas.

4.4 Argamassas

Na sequência, são apresentados os resultados obtidos para as argamassas preparadas.

4.4.1 pH das argamassas

Com o objetivo de se incorporar uma quantidade expressiva de resíduo tratado a uma matriz de cimento, foram adicionados 5% e 10% (em peso) em relação ao total de massa sólida (cimento + areia). Foi então avaliado o comportamento do pH das argamassas obtidas com a adição deste resíduo, em diferentes teores.

A análise dos resultados descreve pouca variação do pH quando é adicionado o resíduo tratado nos três meios diferentes. Esta pequena variação, está representada na Figura 4.6, é resultante das quantidades de solução de resíduo utilizadas não serem suficientemente elevadas para causar uma modificação significativa no pH da matriz que exibe um caráter bastante básico.

As variações dos resultados, quando se observa o comportamento do material frente a cada tipo de adição, embora obtidos com replica, provavelmente se deve a instabilidade do meio dado o início das reações entre os constituintes das argamassas de cimento Portland e as soluções químicas utilizadas.

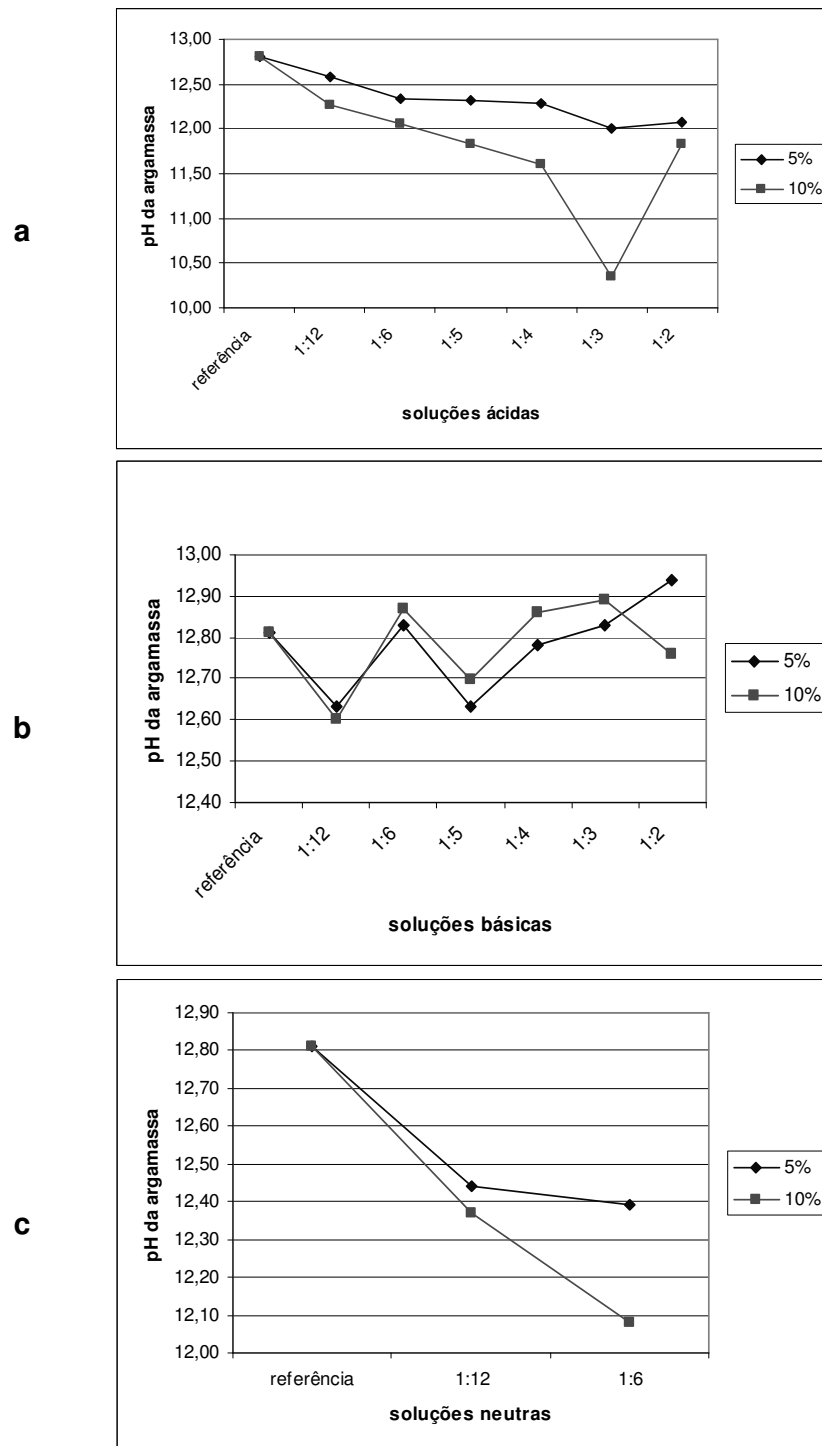


Figura 4.6 Variação do pH das argamassas com a adição de diferentes teores de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.4.2 Porosidade e densidade aparente

Como a análise da resistência mecânica é um ensaio de grande interesse neste trabalho, pois se relaciona com as características físicas e com o desenvolvimento das fases durante a cura de argamassas de cimento Portland, inicialmente foram feitas análises de densidade e porosidade aparente de corpos-de-prova aos 28 dias de idade.

Dos resultados obtidos, pode se observar que houve um ligeiro aumento da porosidade aparente dos corpos contendo resíduo tratado em meio ácido e neutro em todas as relações (concentração da solução e teor adicionado) se comparado à amostra referência. O pré-tratamento da serragem de couro nesses meios deve quebrar as cadeias orgânicas (protéicas) da serragem de couro (dissolução), que embora possam estar distribuídas aleatoriamente na matriz, provavelmente interferiram no empacotamento de partículas durante a moldagem dos corpos-de-prova e nas reações de hidratação do cimento durante a cura.

Para as argamassas preparadas com a adição de resíduo tratado em meio básico, o comportamento foi inverso. Quanto maior a relação base/raspa utilizada, menor a porosidade aparente. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que mesmo com a quebra das fibras protéicas, a presença acentuada do íon sódio (dispersante), proporcionou um melhor empacotamento de partículas. Pode-se notar que quanto mais concentrada a solução de resíduo tratado em NaOH, e quanto maior o teor adicionado, menor a porosidade obtida. A Figura 4.7 mostra a variação da porosidade aparente dos corpos-de-prova para diversas soluções químicas avaliadas.

Pelo mesmo procedimento utilizado para determinação da porosidade aparente (NBR 9778), foi obtida a densidade aparente dos corpos-de-prova aos 28 dias, conforme mostrado na Figura 4.8. Todas as amostras apresentaram uma densidade aparente menor se comparadas com a amostra da argamassa referência (sem adição de resíduo), mostrando que há uma forte contribuição do material orgânico à densidade da matriz de cimento. A fibra de colágeno (ainda que dissolvida) constitui aproximadamente 95% em peso da serragem de couro, cuja densidade é somente de $0,25 \text{ g/cm}^3$.

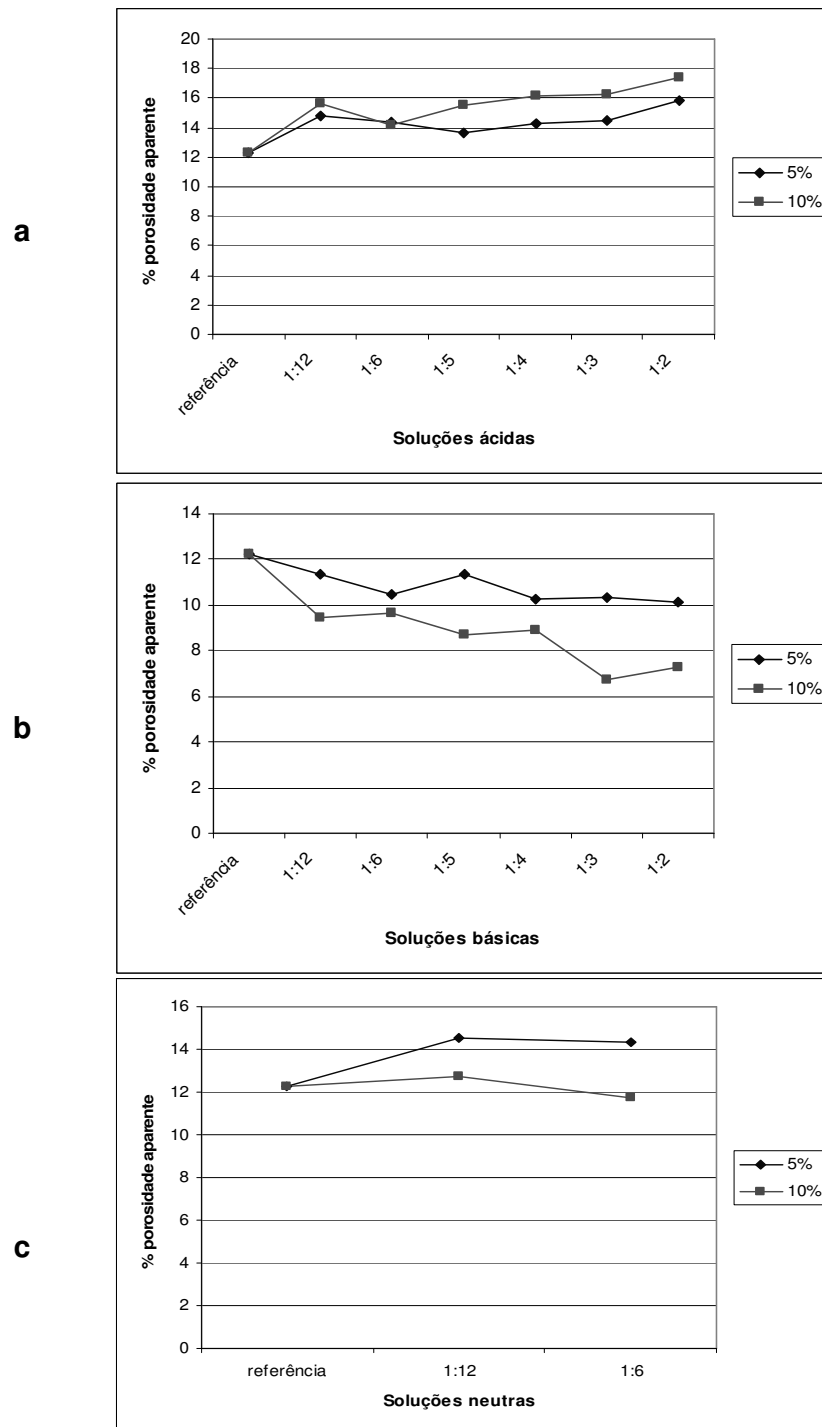


Figura 4.7 Porosidade aparente de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

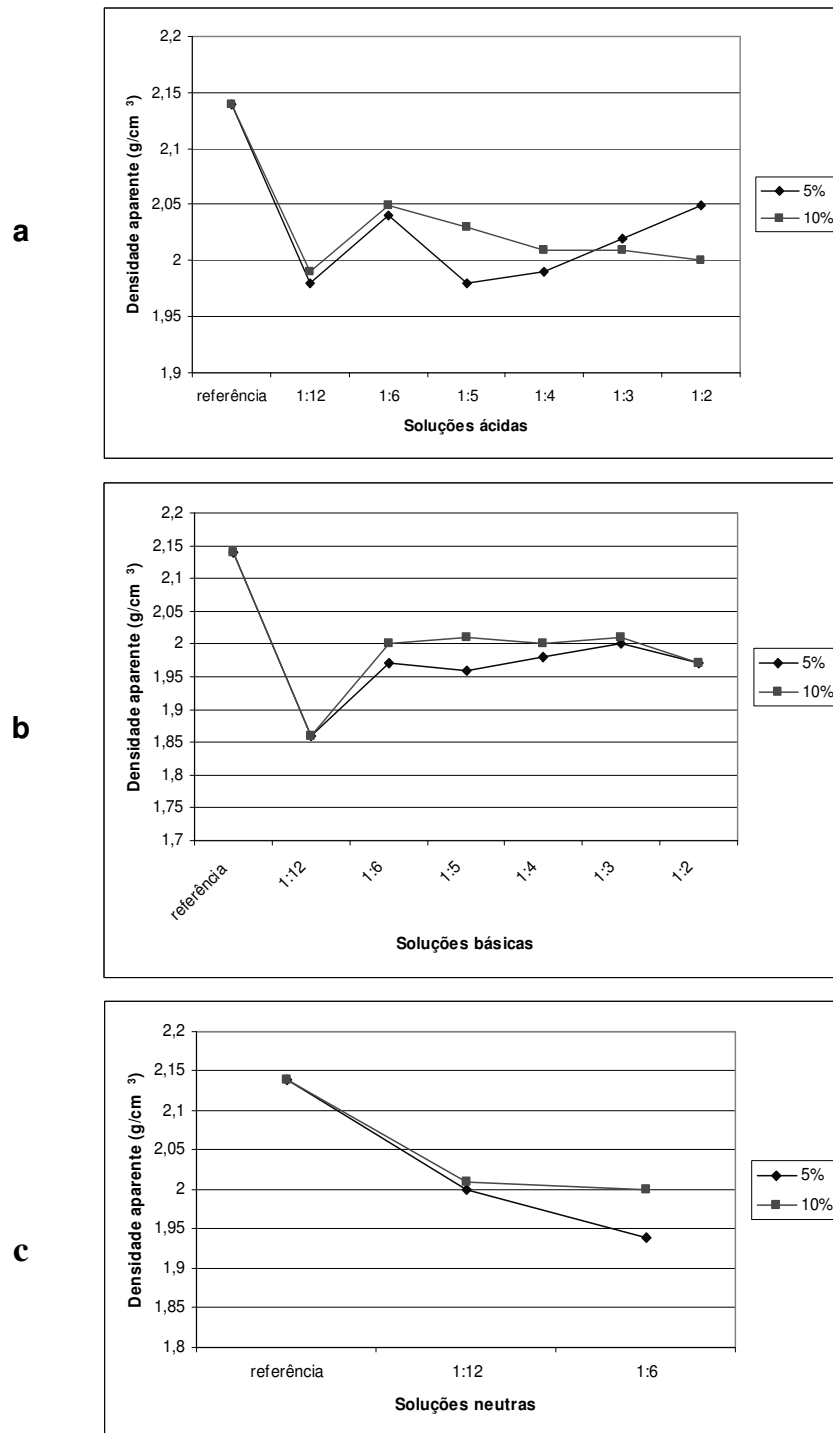


Figura 4.8 Densidade aparente de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

Depois de medidas a porcentagem de porosidade aparente e a densidade aparente foram possíveis, então, calcular a absorção de água das argamassas com a adição dos resíduos tratados. Pode se observar na Figura 4.9 que as curvas dos resultados de absorção de água tiveram o mesmo comportamento que o apresentado para a porosidade aparente. Isso está relacionado pela quantidade de poros abertos que estão interligados na matriz de cimento Portland. Quanto maior a quantidade de poros abertos, maior a absorção de água ou a permeabilidade, demonstrando coerência nos comportamentos das curvas.

Esses resultados reforçam a idéia de que os valores de densidade aparente sofreram pouco a influência de poros fechados e podem estar muito mais ligados à influência da fração orgânica presente no material. Os valores de densidade aparente variaram em torno de $2,0 \text{ g/cm}^3$ independente da concentração da solução. Vale lembrar que os teores de serragem de couro utilizados na preparação das soluções foram muito próximos (Tabelas 3.5 e 3.6) para todas as soluções.

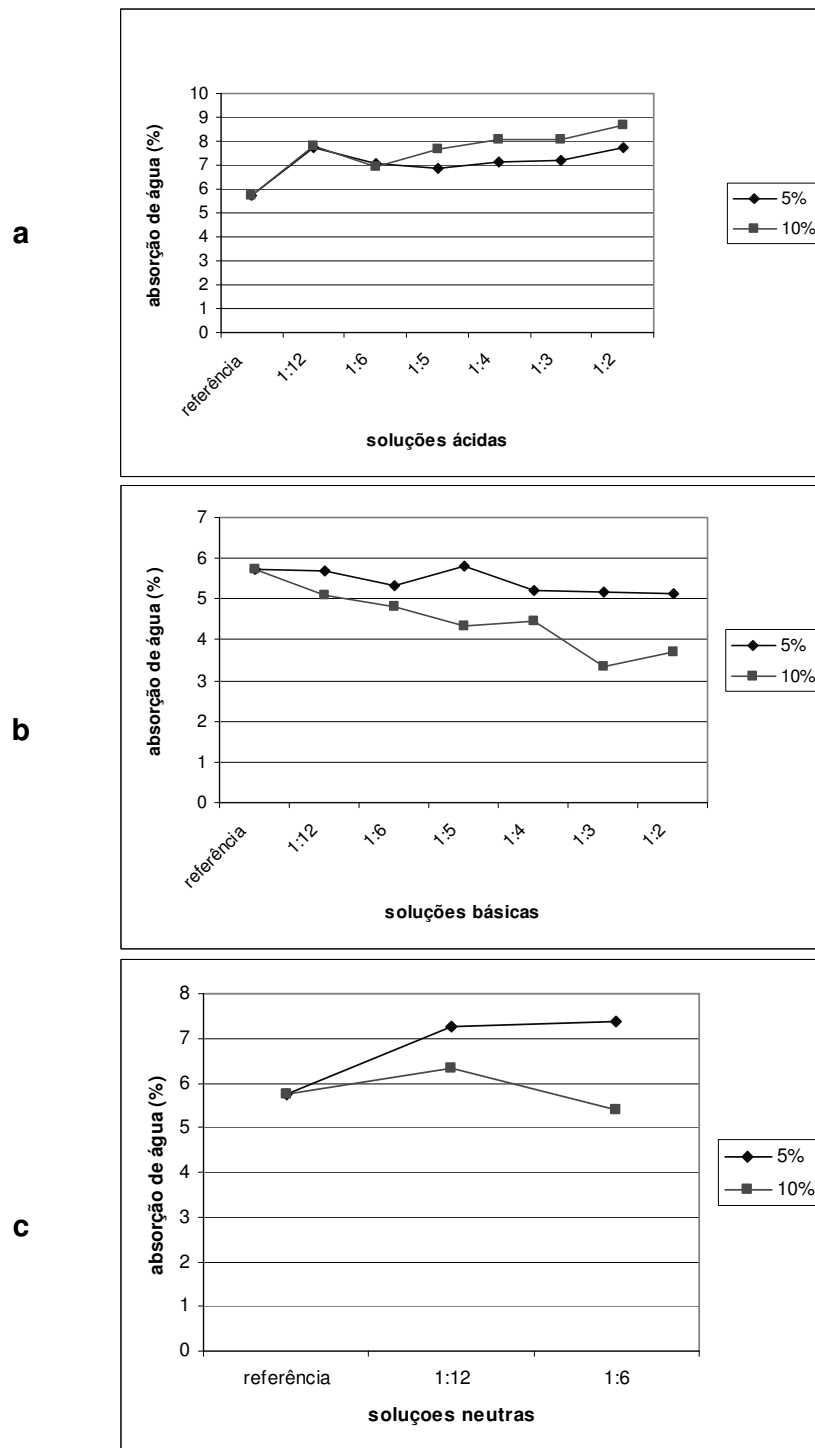


Figura 4.9 Absorção de água de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.4.3 Resistência à compressão

Os corpos-de-prova confeccionados utilizando as argamassas e curados à temperatura ambiente com umidade controlada (95% umidade relativa) foram submetidos a ensaio de resistência à compressão axial aos 28 dias de idade, a fim de se estudar o efeito da adição de resíduo tratado. Os resultados médios obtidos, dos cinco corpos-de-prova para cada composição, mostram que as argamassas com o resíduo tratado em meios ácido, básico e neutro apresentaram uma resistência à compressão axial menor se comparados com a argamassa referência (sem adições).

Pode-se destacar, dos resultados obtidos, que houve uma queda mais acentuada da resistência à compressão quando foi utilizada uma maior quantidade de reagente ácido e /ou base de elevada concentração, mostrando que o reagente diminui a resistência mecânica da argamassa (deterioração); as argamassas que foram preparadas adicionando-se soluções 1:2 tanto em meio ácido como em meio básico, foram os que apresentaram as menores resistências à compressão axial. Este fato é ainda mais evidenciado para a quantidade de 10% em peso de solução.

Com relação à adição de solução de pH neutro, os valores não superaram aqueles obtidos para as condições ácida e básica. O valor máximo atingido por esta argamassa foi de 72% do valor referência, contra 80% com a adição do resíduo tratado em meio ácido (em acordo com os valores achados por TACHARD [4]) e 64,5% em básico, com desvios padrões de 1,039, 1,175 e 1,092 Mpa, respectivamente. Apesar deste fato, pode-se observar que não ocorreu variação significativa entre os valores obtidos para argamassas com 5 e 10% de adição. Tampouco houve uma modificação acentuada na resistência mecânica do material com a alteração da concentração da solução, isto é, de 1:6 a 1:12. Isto corrobora os resultados da maior influência dos íons fosfato e sódio, oriundos do ácido fosfórico e da soda cáustica, respectivamente, do que do pH das argamassas de cimento Portland.

Na Figura 4.10 estão apresentados os resultados da resistência mecânica à compressão axial para as diversas composições estudadas, além

do valor de referência (argamassa sem adições) para comparação, que é compatível com os valores reportados na literatura [14].

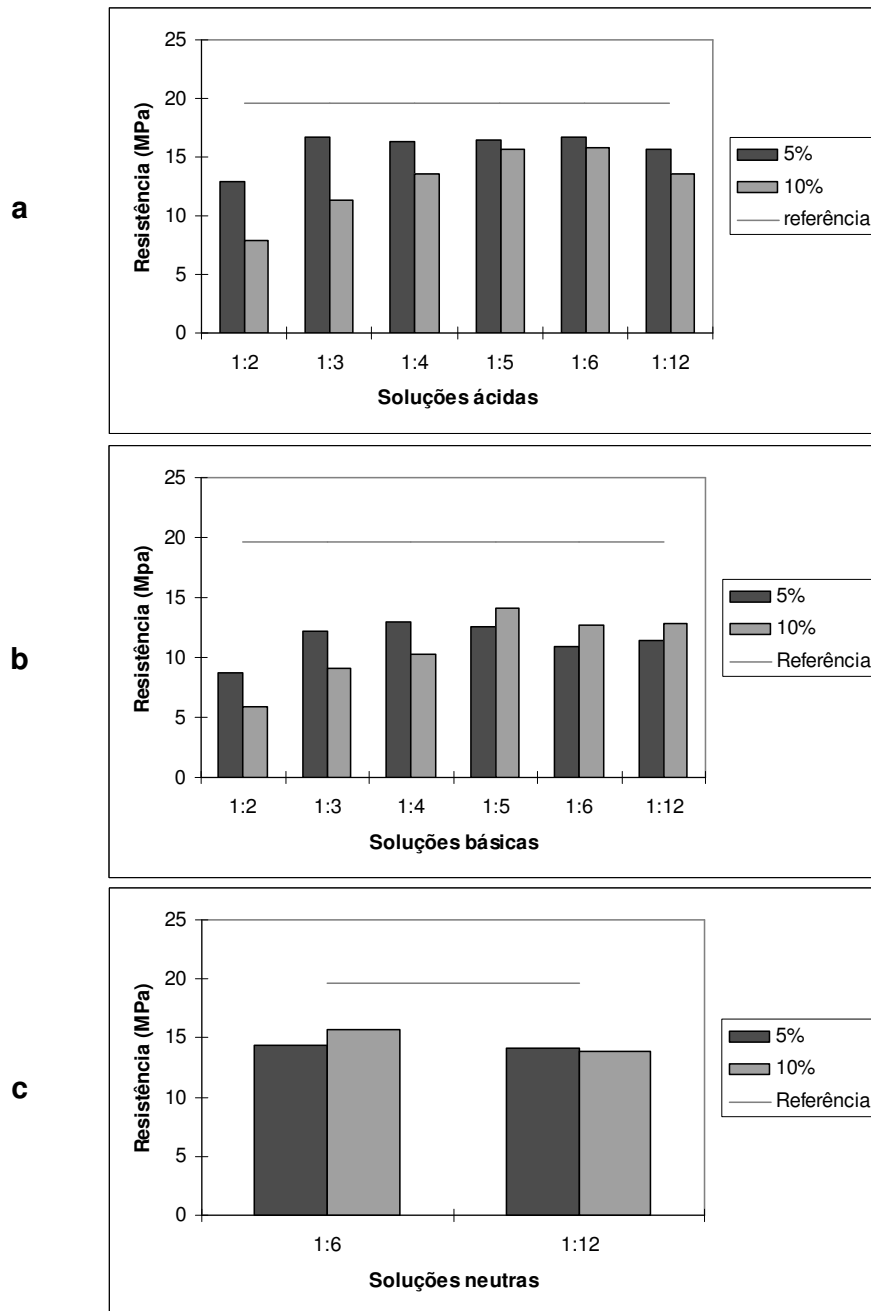


Figura 4.10 Variação da resistência mecânica à compressão axial de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.4.4 Porosimetria de Mercúrio

Amostras de corpos-de-prova mais promissores e aqueles que se mostraram com menores valores de resistência a compressão axial foram, então, submetidos ao ensaio de porosimetria de mercúrio para a verificação da distribuição de tamanho de poros e melhor entendimento dos resultados. A Figura 4.11 apresenta as curvas de distribuição de poros para as composições selecionadas.

Analisando as composições com adição de solução ácida, básica e pH neutro, nota-se que elas apresentam um comportamento bimodal e que a adição de solução neutra quando diluída (1:6) resulta em uma menor porosidade e menores tamanhos de poros. Por outro lado, as amostras de argamassas elaboradas com concentrações elevadas de soluções ácida e básica (1:2) apresentaram maior porosidade e semelhante diâmetro médio de poros.

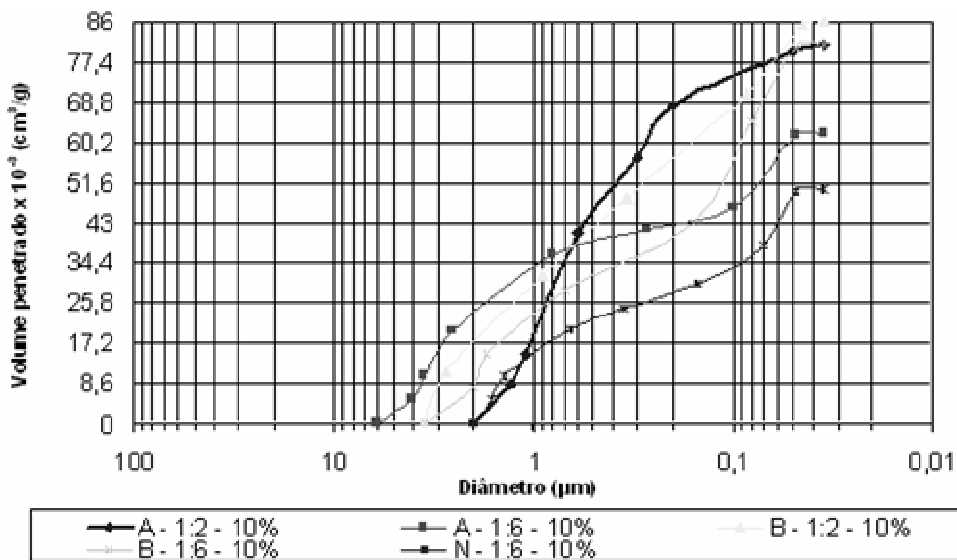


Figura 4.11 Distribuição do tamanho de poros obtida por porosimetria de mercúrio (Hg) de corpos-de-prova de argamassas com adição de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro.

4.4.5 Formação de fases (DRX)

Da mesma forma que para a análise de distribuição de tamanho de poros, amostras de corpos-de-prova mais promissores e aqueles que se mostraram com menores valores de resistência a compressão axial, foram analisadas por difração de raios X, para verificação das fases cristalinas desenvolvidas para essas composições de argamassas.

Todos os difratogramas obtidos mostram uma grande intensidade de difração dos picos de quartzo. A presença desta fase é devido à grande quantidade de areia presente nas argamassas (1:3 cimento/agregado). As partículas de areia se apresentam dispersas na matriz de cimento Portland e sendo a areia um material de enchimento e de baixa reatividade, sua presença não seria um fator de influência nas reações paralelas de formação de novas fases.

Para tentar entender a dificuldade na identificação das fases, a Figura 4.12 representa o difratograma de amostra preparada com a composição contendo resíduo tratado em meio ácido A-1:6-10%.

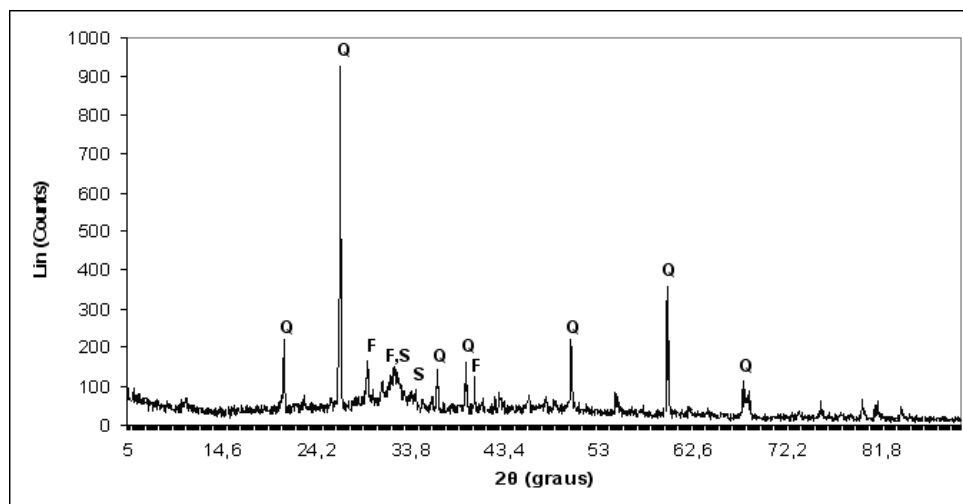


Figura 4.12 DRX da argamassa de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:2 (ácido:água) aos 28 dias de idade.

Q: Quartzo; S: Silicatos de cálcio; F: Fosfato de cálcio.

A presença de silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) na amostra mostra que ela ainda não está completamente hidratada aos 28 dias, o que reforça os resultados de maior tempo de pega para composições adicionadas de ácido fosfórico. Ainda nesta figura é possível a identificação da formação de fases de fosfatos de cálcio. Os íons fosfato (PO_4^{-3}) provenientes do ácido fosfórico reagem com os íons cálcio (Ca^{+2}) do cimento para a formação destas fases.

Ressalta-se que na Figura 4.12, o difratograma ainda apresenta picos de menor intensidade identificada como da família de silicatos de cálcio hidratados e fosfatos, não apresentando picos de portlandita e etringita que são fases comumente encontradas durante a hidratação do cimento.

Para uma melhor análise e identificação da formação de fases por difração de raios X, foram também realizados ensaios em amostras de pastas de cimento Portland, nas mesmas condições que as utilizadas para as amostras de argamassa, incluindo a idade de 28 dias. O intuito principal foi eliminar a interferência dos picos de quartzo devido a grande quantidade de areia presente (argamassa de relação 1:3 cimento:agregado). Os difratogramas são mostrados na Figuras 4.13 e 4.14.

Além das fases normais de uma matriz de cimento Portland, como a portlandita ($Ca(OH)_2$) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), foi possível observar também a fase etringita ($C_6AS_3H_{32}$), que comumente se forma no início do processo de hidratação (início da pega), e que não havia sido observada na análise de difração para as argamassas.

As amostras das pastas de cimento preparadas com o resíduo tratado em meio ácido, A-1:2-10% e A-1:6-10%, apresentaram ainda as fases fosfato de cálcio, como esperado. Nesta análise, os picos difratados estão mais nítidos do que os obtidos para as amostras de argamassas e confirmam a reação do ácido fosfórico com o cálcio fornecido pelo cimento Portland.

Os picos de carbonato de cálcio podem significar a eflorescência do cálcio, pois o concreto fresco pode ser entendido como uma matriz intercalada por capilares que contêm uma solução aquosa de componentes de cimento solúveis em água – predominantemente hidróxido de cálcio. À medida que o concreto endurece, o hidróxido de cálcio nas aberturas dos capilares (ou poros)

da superfície reage com o dióxido de carbono no ar para formar carbonato de cálcio. Se um filme de água condensada estiver presente na superfície do concreto, o hidróxido de cálcio pode se espalhar sobre toda a superfície e cobri-la com carbonato de cálcio insolúvel em água. Vale aqui esclarecer que as amostras apresentaram uma coloração esbranquiçada superficial, possivelmente devido a esta formação de carbonato de cálcio.

As fases comumente encontradas na hidratação do cimento, C-S-H, portlandita (Ca(OH)_2) e a etringita, foram também encontradas nas amostras com resíduo tratado em meio básico, B-1:2-10% e B-1:6-10%, além da presença de picos de NaOH, como mostram as Figuras 4.15 e 4.26.

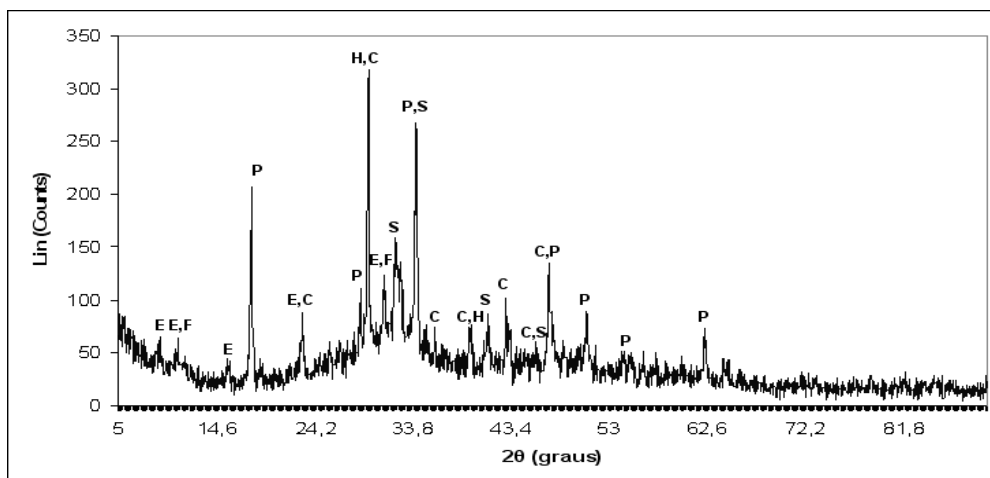


Figura 4.13 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:2 (ácido:água) aos 28 dias de idade.

E: Etringita; H: Silicato de cálcio hidratado; S: Silicatos de cálcio; P: Portlandita; F: Fostato de cálcio; C: Carbonato de cálcio.

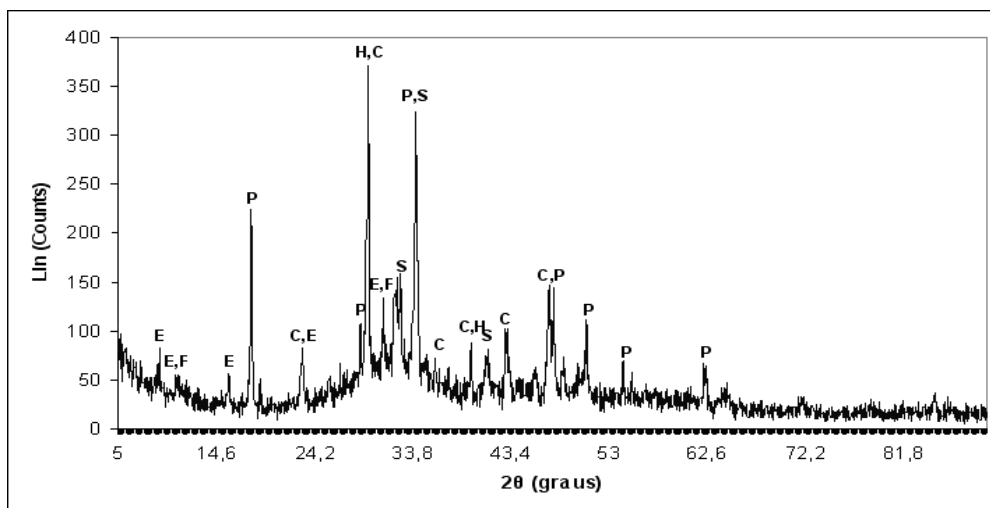


Figura 4.14 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido 1:6 (ácido:água) aos 28 dias de idade.

E: Etringita; H: Silicato de cálcio hidratado; S: Silicatos de cálcio; P: Portlandita; F: Fostato de cálcio; C: Carbonato de cálcio.

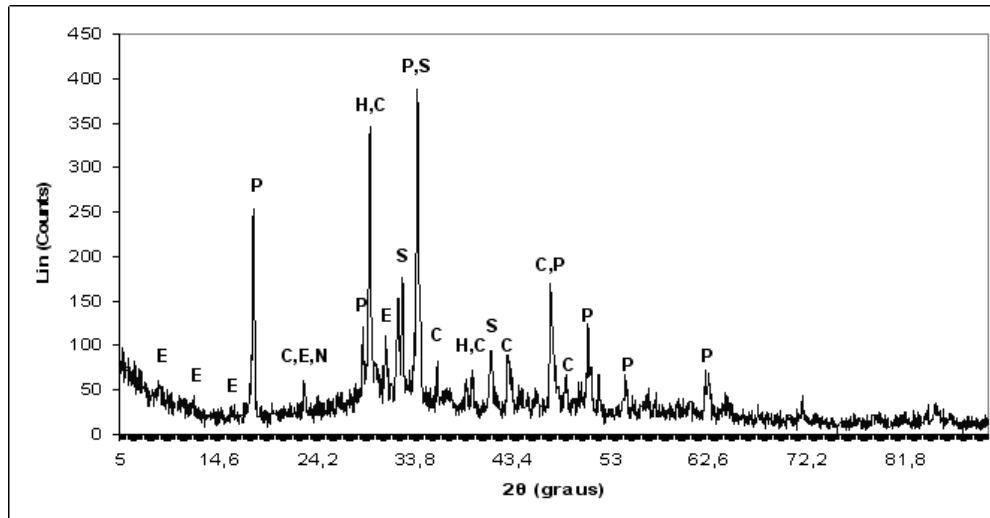


Figura 4.15 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico 1:2 (base:água) aos 28 dias de idade.

E: Etringita; H: Silicato de cálcio hidratado; S: Silicatos de cálcio;
P: Portlandita; C: Carbonato de cálcio; N: Soda cáustica.

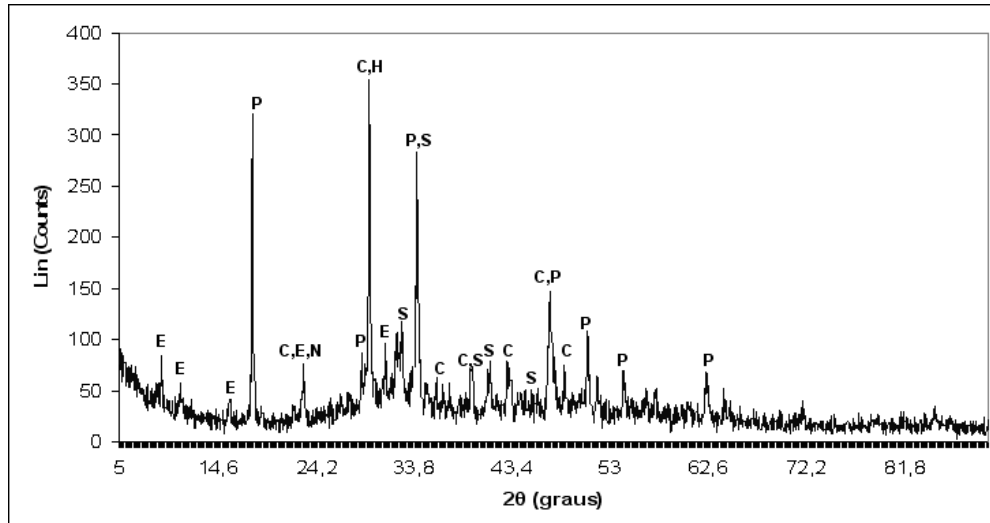


Figura 4.16 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico 1:6 (base:água) aos 28 dias de idade.

E: Etringita; H: Silicato de cálcio hidratado; S: Silicatos de cálcio;
P: Portlandita; C: Carbonato de cálcio; N: Soda cáustica.

A Figura 4.17 mostra o difratograma de raios X obtido para a amostra contendo o resíduo tratado em meio neutro N-1:6-10%. Como nesta amostra foi adicionado uma solução da mistura de resíduo com ácido fosfórico e hidróxido de sódio, da mesma forma que nos casos anteriores, pode-se observar a presença das fases normais de hidratação do cimento, picos de fosfato de cálcio, bem como de NaOH.

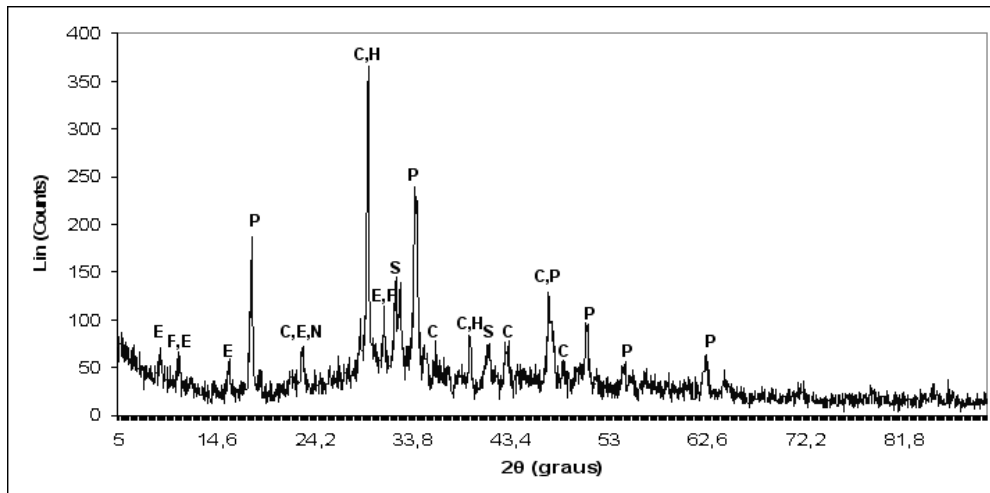


Figura 4.17 DRX da pasta de cimento Portland com adição de 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio neutro 1:6 (ácido+base:água) aos 28 dias de idade.

E: Etringita; H: Silicato de cálcio hidratado; S: Silicatos de cálcio;
 P: Portlandita; C: Carbonato de cálcio; N: Soda cáustica;
 F: Fosfato de cálcio.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / EDS

As amostras que apresentaram os melhores e piores resultados de resistência mecânica aos 28 dias tiveram sua morfologia analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS, a fim de se tentar identificar as estruturas responsáveis pela resistência mecânica das argamassas, e observar a influência das diferentes soluções de resíduo tratado no desenvolvimento microestrutural.

As análises foram realizadas na região de fratura das amostras selecionadas após o ensaio de resistência mecânica a compressão. As micrografias obtidas podem ser vistas na Figura 4.18.

As argamassas de cimento Portland preparadas com as soluções de resíduo mostraram-se porosas com estruturas heterogêneas e complexas.

É possível observar, a partir dessas três micrografias, que a superfície da argamassa com resíduo tratado em meio básico possui grãos menores se comparados com as outras superfícies, ou seja, a hidratação ocorreu de uma forma mais lenta. Este mesmo resultado foi obtido por LEMOS [27], onde a amostra contaminada com NaOH não apresentou a fase C_3A , que é uma das fases que favorecem a pega rapidamente, quando medida.

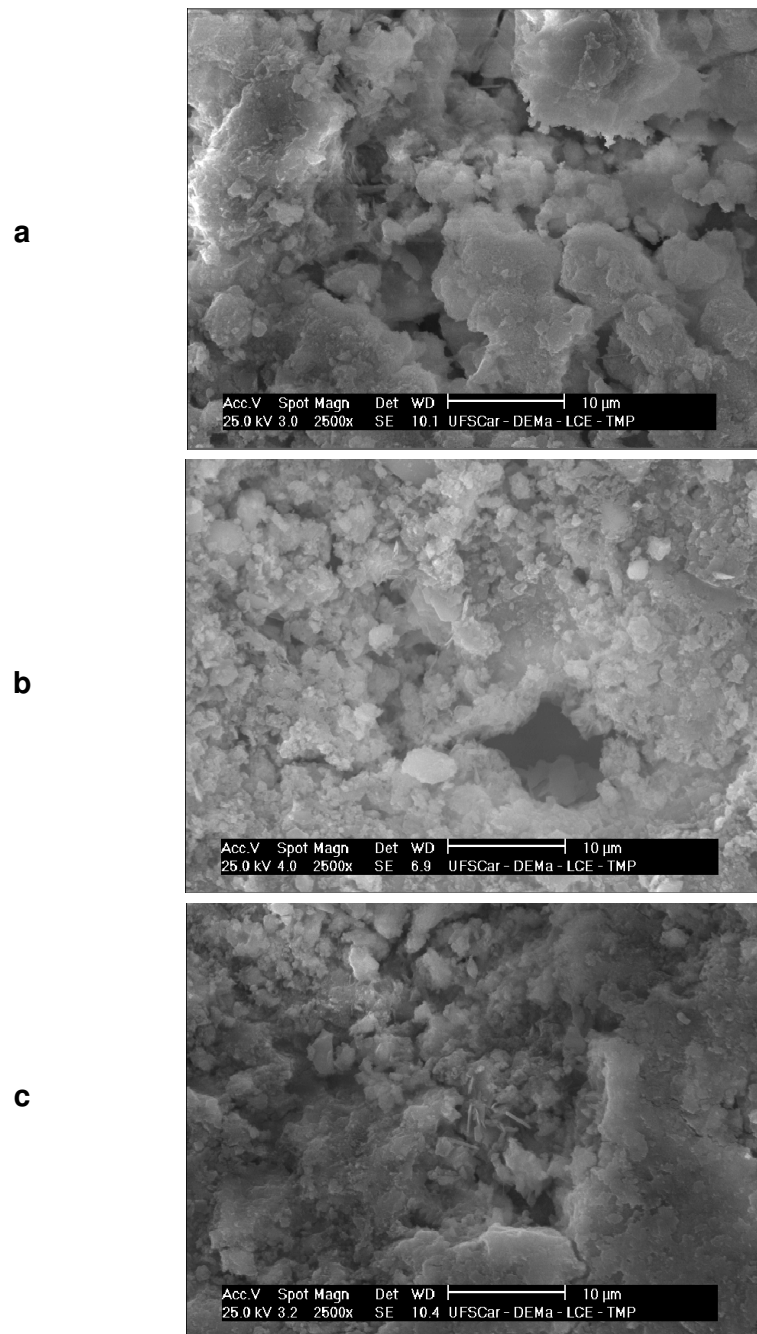


Figura 4.18 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de corpos-de-prova de argamassas de cimento de Portland contendo 10% em peso de soluções de serragem de couro (raspa) tratada: a) em meio ácido; b) em meio básico; c) em meio neutro. Concentração 1:6 (reagente:água).

A micrografia obtida na região da fratura da argamassa com adição de resíduo tratado em meio ácido 1:6-10% está representada na Figura 4.19.

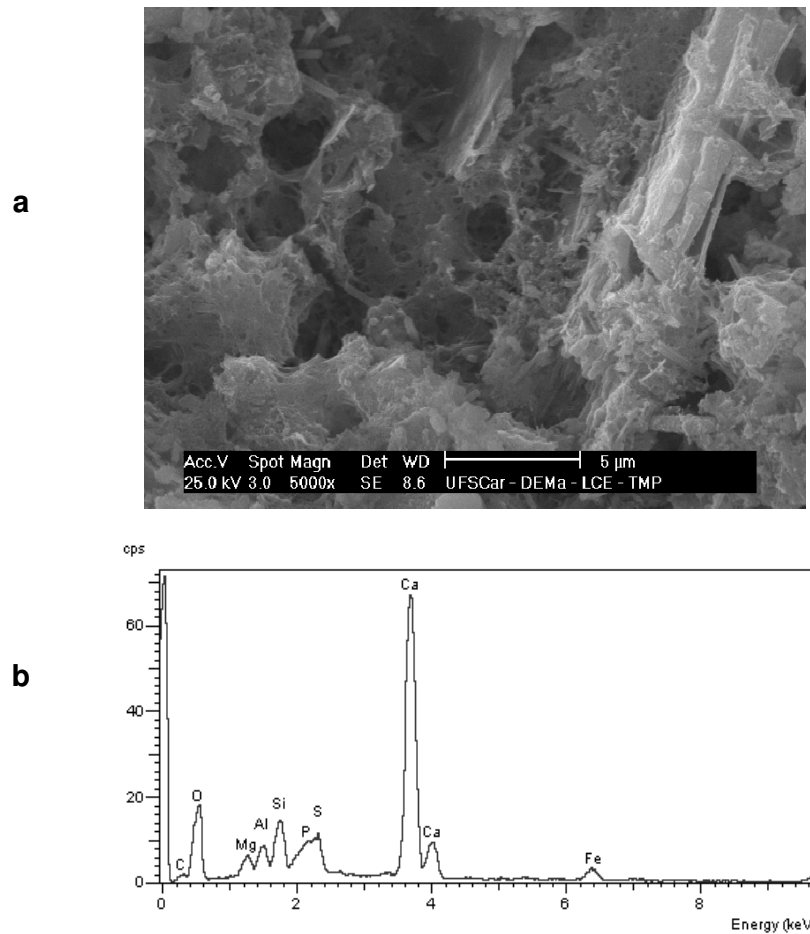


Figura 4.19 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio ácido (1:6) ácido:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita; b) microanálise da região fraturada.

Na micrografia pode-se notar a fase fibrosa de C-S-H, além da etringita que se cristaliza já no início da pega na forma de agulhas e desenvolve naturalmente e se distribui por toda a matriz, caracterizando a evolução da hidratação do cimento Portland. É possível observar também a presença de poros na estrutura, os quais permitem a hidratação.

A adição de ácido fosfórico para o pré-tratamento do resíduo também foi detectada pela microanálise (Figura 4.19-b) e está relacionado, possivelmente, à formação das fases de fosfato de cálcio.

As micrografias obtidas de duas regiões das argamassas com adição de resíduo tratado em meio básico mostram duas estruturas bem distintas (Figuras 4.20 e 4.21). Na Figura 4.20-a está representada a fase de C-S-H, por todo o volume da microestrutura, que confere a resistência do material e, em volta dela, cristais aciculares de etringita (Figura 4.20-b).

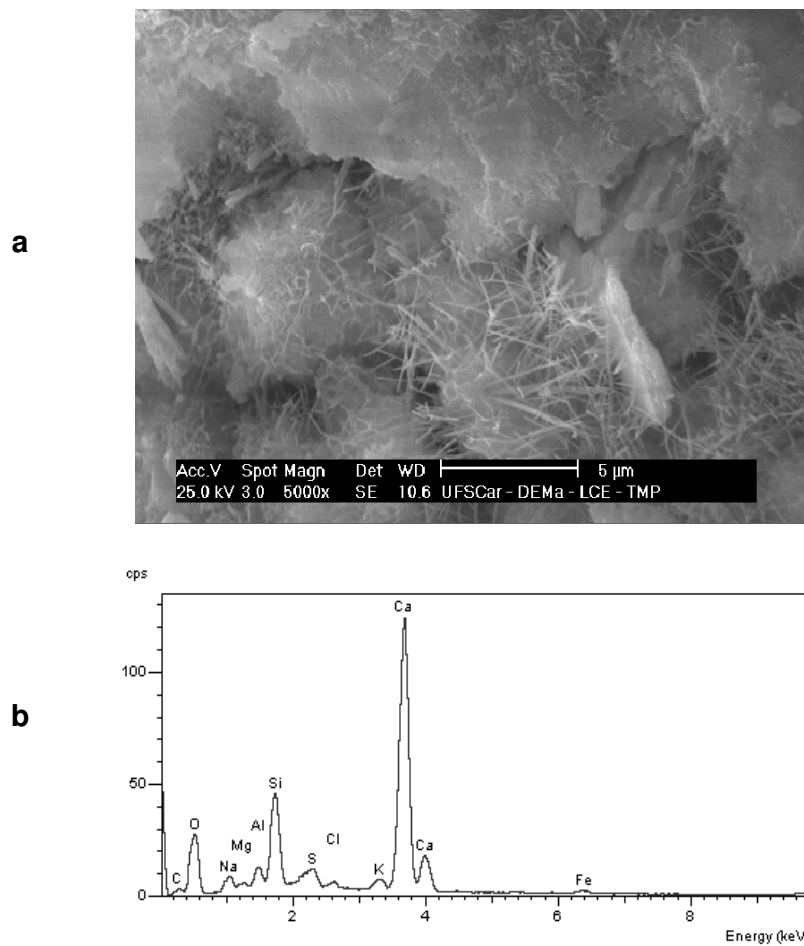


Figura 4.20 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico (1:6) base:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita; b) microanálise da região fraturada.

Na Figura 4.21-a, a região em destaque apresenta as placas de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); ao redor de uma matriz bastante densa. Na microanálise por EDS (Figura 4.21-b) na região próxima a microtrinca foi detectada a presença do íon sódio, que foi utilizado para o pré-tratamento do resíduo.

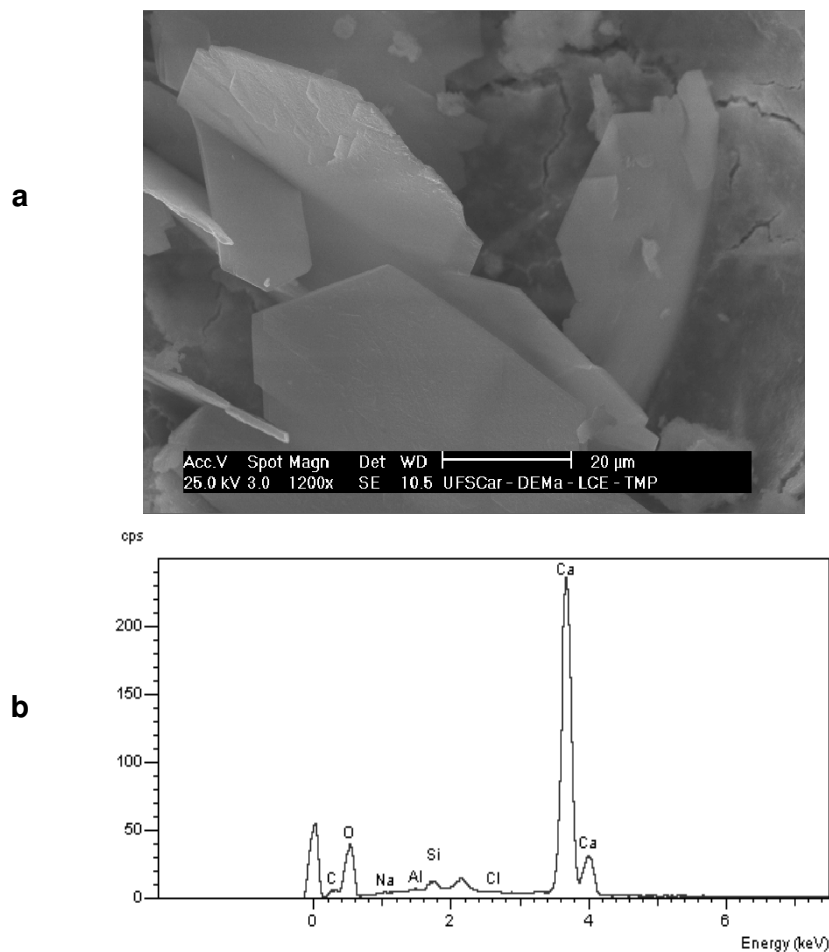


Figura 4.21 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico (1:6) base:água: a) placas de portlandita; b) microanálise da região fraturada.

Na Figura 4.22 está apresentada a micrografia da argamassa com adição de resíduo tratado em meio neutro. Pode-se observar, nesta figura, que a estrutura é uma combinação das principais fases de hidratação, ou seja, ela é

formada majoritariamente por uma matriz de C-S-H e placas de portlandita, cuja análise de EDS apresenta os principais componentes (cálcio e silício).

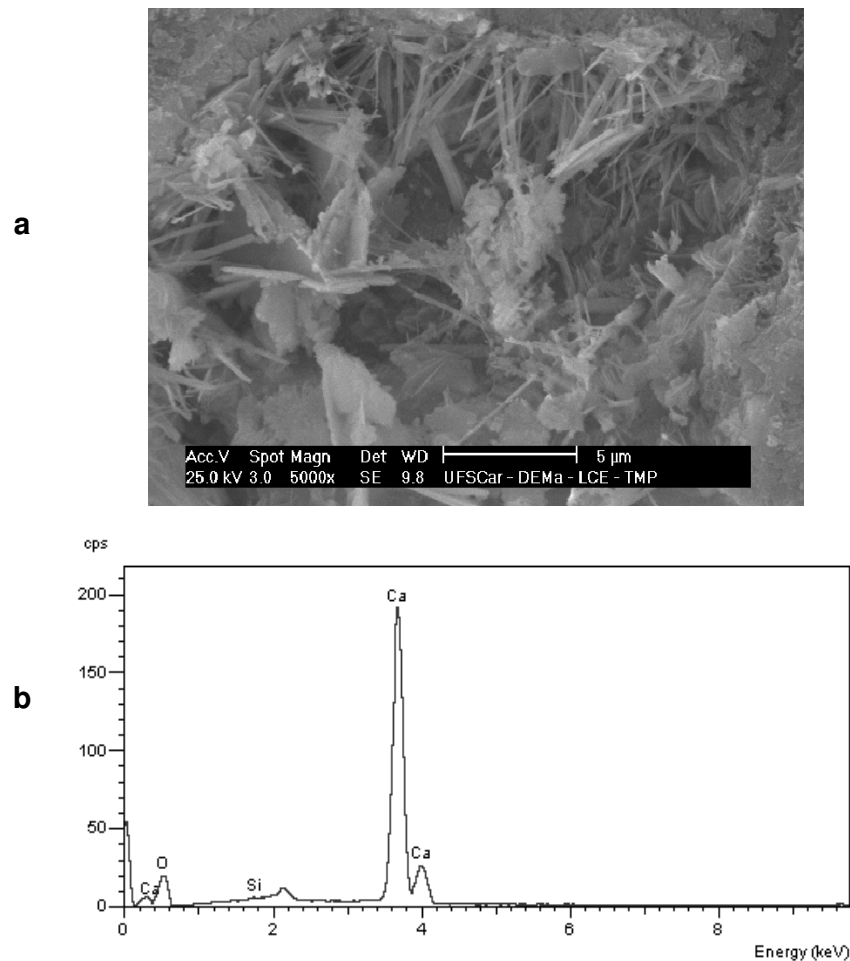


Figura 4.22 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio neutro (1:6) ácido+base:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita e placas de portlandita; b) microanálise da região fraturada.

As amostras que tiveram um desempenho mecânico muito abaixo frente à resistência da argamassa referência (sem nenhum tipo de adição), também foram analisadas microscopicamente, com o objetivo de se elucidar algum efeito advindo da adição do resíduo tratado em soluções de diferentes pHs.

Na Figura 4.23 é apresentada a micrografia da argamassa com adição da solução ácida que possuía maior concentração (1:2 10%).

As amostras de argamassas preparadas a partir da adição de resíduo tratado em meio básico bastante concentrado (1:2-10%), também foram analisadas na área da fratura. Na micrografia apresentada na Figura 4.24 pode ser vista na região analisada a grande quantidade de placas de Portlandita que se formaram. É importante salientar que dentre as observações de todas as microestruturas, quanto maior a quantidade de NaOH adicionada, maior evidência de placas de portlandita, diminuindo gradativamente, a quantidade de cristais de etringita e a formação de C-S-H e, conseqüentemente, causando uma diminuição na resistência mecânica.

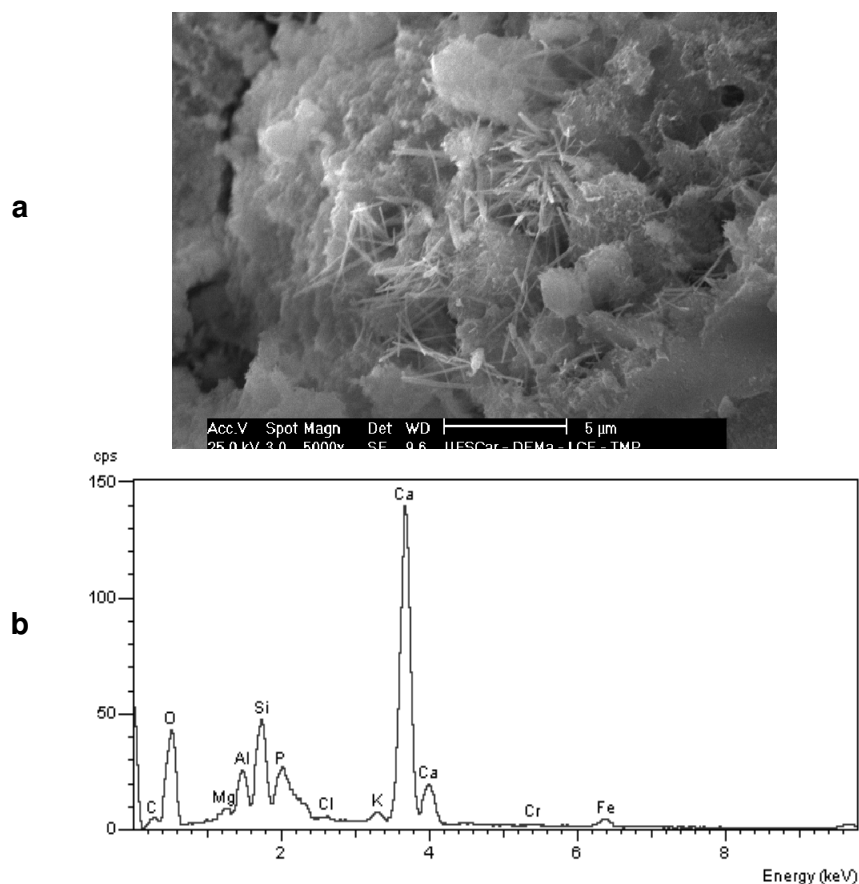


Figura 4.23 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada

em meio ácido (1:2) ácido:água: a) matriz de C-S-H com cristais de etringita. b) microanálise da região fraturada.

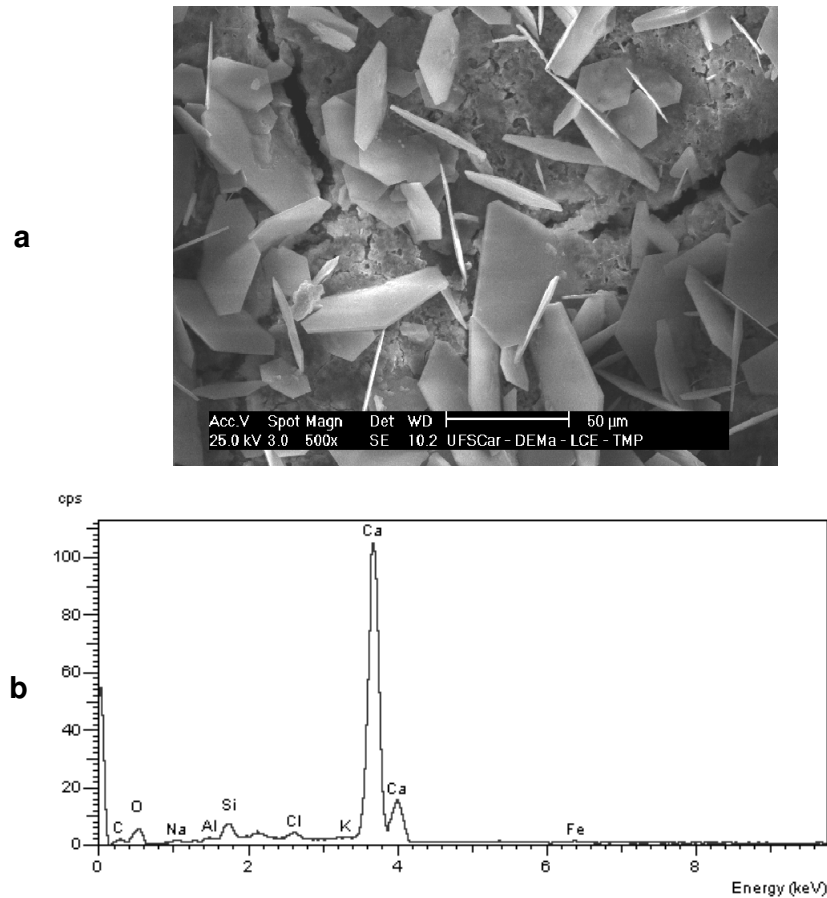


Figura 4.24 Micrografia obtida por MEV e EDS da superfície de fratura de corpo-de-prova de argamassa de cimento de Portland contendo 10% em peso de solução de serragem de couro (raspa) tratada em meio básico (1:2) base:água: a) placas de portlandita. b) microanálise da região fraturada.

Em ambas as regiões mostradas nas Figuras 4.23 e 4.24 foram realizadas as microanálises, onde se pode observar a forte influência da formação de silicatos de cálcio nas amostras preparadas com solução de resíduo tratado em meio ácido (Figura 4.23-b), e a predominância da formação de portlandita quando as amostras foram preparadas com solução de resíduo

tratado em meio básico (Figura 4.24-b). Como era de se esperar, foram detectados também os íons fósforo e sódio, utilizados na condição ácida e básica, respectivamente.

Portanto, mesmo apresentando uma maior quantidade de porosidade (Figura 4.7) e poros maiores, argamassas com resíduo tratado em meio ácido se apresentaram com valores de resistência mecânica mais próxima aos da argamassa referência (Figura 4.10). Tal fato pode ser devido à microestrutura composta por uma matriz de C-S-H e agulhas de etringita que se formam nos poros. Para o caso das argamassas com adição de resíduo tratado em meio básico, a queda foi mais acentuada devido à formação de placas portlandita, que contribui pouco para a resistência mecânica. Uma resistência mediana foi obtida para argamassas com adição de resíduo tratado em meio neutro devido a uma mistura de fases: cristais de etringita e placas de portlandita.

5 CONCLUSÕES

A partir das análises dos resultados obtidos, e considerando as condições experimentais adotadas e utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho, pode-se concluir que:

- O resíduo de couro (serragem ou raspa de couro) pode ser facilmente dissolvido em meio ácido (H_3PO_4) e básico (NaOH), de forma a resultar em uma solução aquosa homogênea;
- Solução aquosa de pH neutro com serragem de couro dissolvida pode ser obtida a partir da mistura de soluções ácida e básica, previamente preparadas com a serragem de couro (pré-dissolução);
- Os pHs das soluções químicas de resíduo tratado não influenciaram significativamente as características das pastas e argamassas;
- Os tempos de pega das pastas contendo soluções de resíduo tratado nos três meios (ácido, básico e neutro) foram ligeiramente maiores em relação ao tempo de pega da amostra referência (padrão sem adições), com exceção, de soluções básicas de alta concentração de sódio.
- As soluções básicas de soda cáustica contendo serragem de couro resultam em corpos-de-prova de menor porosidade provavelmente pela ação dispersante do íon sódio nas partículas do cimento Portland, proporcionando um melhor empacotamento;
- Não houve variação significativa nas características gerais de pastas e argamassas, nos estados fresco e endurecido, comparando-se as adições de 5 ou 10% em de serragem de couro dissolvida;
- A resistência mecânica das argamassas é afetada pelo tipo de pré-tratamento utilizado;
- Os melhores valores de resistência mecânica à compressão axial dos corpos-de-prova aos 28 dias de idade foram obtidos pela adição de solução de ácido fosfórico diluída (baixa concentração).
- Adição de resíduo tratado em baixo pH (ácido fosfórico) minimiza a formação de Portlandita e favorece a formação de fosfatos de cálcio;

- As microestruturas, embora complexas e típicas de matrizes de cimento Portland, não revelaram a presença da serragem de couro (estado sólido), o que demonstra a efetividade do pré-tratamento químico, e pode significar uma alternativa para a incorporação deste resíduo em artefatos de cimento;
- A partir das técnicas utilizadas não foi possível observar a presença e estado químico do íon cromo e se houve o mecanismo solidificação/estabilização;
- A incorporação de soluções químicas contendo serragem de couro em matrizes de cimento Portland requer ainda mais estudos, de caráter interdisciplinar, sobretudo das áreas de Engenharia de Materiais, Química e Ambiental.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar outros reagentes para o pré-tratamento do resíduo de couro;
- Estudar as reações químicas do resíduo de couro com os reagentes e a influência dos produtos formados nas propriedades do cimento Portland;
- Estudar a dissolução das cadeias de proteínas pelos reagentes utilizados e a verificar se ocorre a liberação do íon cromo na solução;
- Verificar a emissão de gases durante a adição do resíduo tratado no cimento;
- Avaliar o desempenho mecânico para um tempo de cura maior que 28 dias;
- Avaliar as características de amostras de argamassa contendo o resíduo tratado após ensaios de envelhecimento;
- Realizar o ensaio de Lixiviação / solubilização
- Estudar a adição de resíduo tratado em corpos-de-prova de concretos;
- Estudar a gestão e preparação de resíduo tratado e uma possível utilização tecnológica deste com parcerias entre geradores, prefeituras e/ou órgãos ambientais e pesquisadores;
- Estudar a possibilidade da incorporação de outros tipos de resíduo contendo metais pesados em matrizes monolíticas utilizando o processo de estabilização / solidificação;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL-CICB. Disponível em <http://www.brazilianleather.com.br> . Seção “notícias”. Acessado em janeiro de 2009
- [2] CONSELHO NACIONAL DA PECUÁRIA DE CORTE – CNPC. Disponível em <http://www.cnpc.org.br/releases.php> . Seção “informações”. Acessado em maio de 2009
- [3] PACHECO, J.W.F. Curtumes. Série P+L. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo (SP). 2005.
- [4] TACHARD, A.L.R.S. Avaliação da Resistência Mecânica de Argamassas de Cimento Portland Contendo Serragem de Couro Tratada em Meio Ácido. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP). 2006.
- [5] CURTIDORA ITAÚNA LTDA. Disponível em <http://www.cil.com.br/links>. Acessado em janeiro de 2009.
- [6] FURTADO, M. Curtumes aderem ao acabamento, mas governo prefere apoiar o wet-blue. Revista Química e Derivados, ed nº 423, fev 2004.
- [7] DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Revista química Nova, Vol. 28, nº. 3, 2005. 433-437.
- [8] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO INDUSTRIAL - CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Seção “Resíduos Sólidos”. Acessado em janeiro de 2008.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS – ABETRE. Disponível em <http://www.abetre.org.br/quem.asp>. Seção “sala de imprensa”. Acessado em janeiro de 2008.
- [10] KONZEN, C, C. Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC). 2006.

- [11] FUJIKAWA, E.S. Incorporação do resíduo “serragem cromada” em materiais de construção civil. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Bauru (SP). 2002. 80p.
- [12] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEMANTO INDUSTRIAL – CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Seção “P+L”. Acessado em janeiro de 2008.
- [13] GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of hazardous Materials*, 52, 1997, 151-170.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. Disponível em <http://www.abcp.org.br/home.shtml>. Seção “básico sobre o cimento”. Acessado em janeiro de 2008
- [15] LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. An NMR and XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with portland cement and C3S. *Journal of hazardous materials*, 56, 1997, 21-34.
- [16] PINTO, C.A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. Dissertação (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo (SP). 2005, 229p.
- [17] LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. Na NMR and XRD study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and β -C2S. *Journal of hazardous materials*, 48, 1996, 137-147
- [18] DUCHESNE, J.; LAFOREST, G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, 1173 – 1177.
- [19] OMOTOSO, O.E.; IVEY, D.G.; MIKULA, R. Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate. *Journal of Hazardous Materials*, 60, 1998, 1-28.
- [20] WANG, S.;VIPULANANDAN, C. Solidification / stabilization of Cr (VI) with cement. Leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, 385-389.
- [21] PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes. Part II.

Stabilization of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, 289-295

[22] FILIBELI, A.; BUYUKKAMACI, N.; SENOL, H. Solidification of tannery wastes. *Resources, Conservation & Recycling*, 29, 2000, 251-261.

[23]_____. NBM NM 65. Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. 2003. 4p.

[24]_____. NBM NM 43. Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal. 2003. 8p.

[25] ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT: NBR 9778. Argamassas e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água, índices de vazios e massa específica. 2005. 4p.

[26]_____. NBR 13279. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. 2005. 9p.

[27] LEMOS, R.G. Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas. Tese doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (RS). 2006.

[28] MEHTA, P. K; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo, Pini, 1994. 573p.