MAURA BERGER MALTEZ MELCHERT

SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
CATALISADORES CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO EM CIMENTO
PORTLAND

São Paulo

2012

MAURA BERGER MALTEZ MELCHERT

SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
CATALISADORES CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO EM CIMENTO
PORTLAND

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Maurício Büchler
Co-orientador: Prof. Dr. Jo Dweck (EQ/UFRJ)

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 31 de julho de 2012.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Melchert, Maura Berger Maltez

Solidificação e estabilização de resíduos de catalisadores contendo níquel e alumínio em cimento Portland / M.B.M.

Melchert. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

142 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Resíduos (Tratamento; Estabilização) 2. Cimento Portland
3. Resíduos industriais I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores e amigos, Professor Dr. Pedro Maurício Büchler e Prof. Dr. Jo Dweck, pela oportunidade de seus ensinamentos, confiança, apoio, incentivo e paciência.

A todos amigos e colegas da USP e UFRJ pela troca de experiência, pela atenção e amizade.

Aos amigos que contribuíram nos ensaios de laboratório e ajuda no tratamento dos dados.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da USP pela oportunidade e auxílio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

A minha família pela compreensão e apoio.

A todos que colaboraram com a elaboração deste trabalho.

A todos, muito obrigada!

“O segredo de estar bem no mundo não reside no lugar onde estamos, mas na direção para a qual estamos indo”.

Oliver Wendell Holmes

RESUMO

MELCHERT, M.B.M. **Solidificação e Estabilização de resíduos de catalisadores contendo níquel e alumínio em cimento Portland**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012.

Em processo de fabricação de polióis, são gerados dois resíduos de catalisadores (RNi e RAl) considerados perigosos ao meio ambiente, devido aos seus respectivos altos teores de níquel e alumínio. A presente Tese trata do estudo da solidificação/estabilização simultânea desses dois resíduos catalíticos com cimento Portland tipo II, com o intuito de minimizar os impactos ambientais e verificar a possibilidade de uso do produto solidificado como elemento estrutural. Os ensaios realizados consistiram em: análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), análises termogravimétricas (TG/DTG), análise de difração de raios X (DRX), ensaios de fluorescência de raios X (FRX), ensaio de lixiviação e resistência mecânica. A análise das primeiras etapas de hidratação do cimento assim como de amostras hidratadas em diferentes idades nos primeiros 28 dias, possibilitou avaliar os efeitos da presença dos rejeitos no processo, identificar as etapas onde ocorrem e permitiu quantificar as principais fases do cimento hidratado. Pastas com relação água/cimento igual a 0,5 foram utilizadas, às quais diferentes quantidades de cada resíduo foram adicionadas. Foi verificado que nos estágios iniciais de hidratação do cimento ocorrem efeitos de retardamento e aceleração, respectivamente, devido à presença de RNi e RAl. A utilização simultânea dos dois resíduos de catalisadores no processo de solidificação/estabilização em cimento, indica a ocorrência de um efeito sinérgico, permitindo melhores condições de solidificação do que quando cada resíduo é tratado separadamente. Os ensaios de lixiviação feitos para pastas e argamassas após 28 dias de solidificação, prazo padrão para avaliação de processos de solidificação, apresentaram valores abaixo dos limites permitidos para a concentração final de Ni e Al nos extratos de lixiviação, indicando que o processo de solidificação simultânea dos rejeitos atende à legislação ambiental e elimina o seu impacto ambiental original. Pastas e argamassas analisadas também após 28 dias por testes de resistência à compressão, apresentaram resultados aceitáveis para possível uso na construção civil.

Palavras-chave: estabilização, solidificação, resíduos catalíticos, cimento.

ABSTRACT

MELCHERT, M.B.M. **Solidification and Stabilization of catalyst wastes with nickel and aluminum with Portland cement.** 2012. 142 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012.

In polyols production two catalyst wastes (RNi and RAl) are obtained, which are considered hazardous, due to their respective high nickel and aluminum contents. This Thesis presents the study of the simultaneous solidification/stabilization of both wastes with type II Portland cement (CPII), in order to avoid environmental impacts and to check the possibility of the use of the solidified products as structural elements. The experimental research performed for this study consisted of non-conventional differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, X ray diffraction, X ray fluorescence, leaching and compressive strength tests. The analysis of the first stages of the cement hydration, as well as of samples hydrated at different ages during the first 28 days of hydration, allowed evaluate the effects of the presence of the wastes on the process, identify the steps where the changes occur and have a quantitative information about the main cement hydrated phases. Pastes with water/cement ratio equal to 0.5 were used, into which different amounts of each waste were added. In the early stages of cement hydration retarding and accelerating effects occur, respectively due to RNi and RAl presence. During the simultaneous use of the two waste catalysts for their solidification/stabilization in cement, there is a synergic effect, which allows better operating conditions than when each waste is solidified separately. The leaching tests done for solidified pastes and mortars, after the standard evaluation period of 28 days of solidification, presented values for the final concentration of Ni and Al below accepted limits, indicating that the simultaneous solidification process attends environmental legislation, as well as eliminates the original environmental impact of the wastes. Pastes and mortars analyzed also after 28 days by compressive strength tests, presented acceptable results for the possible use of the solidified products in construction industry.

Keywords: stabilization, solidification, catalyst wastes, cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama esquemático da geração do rejeito RAl.....	29
Figura 2.2	Diagrama esquemático da geração do rejeito RNi.....	30
Figura 3.1	Resíduo de catalisador contendo níquel.....	48
Figura 3.2	Resíduo de catalisador contendo alumínio.....	48
Figura 3.3	Equipamento de análise simultânea TG/DTA.....	49
Figura 3.4	Difração de raios X.....	50
Figura 3.5	Equipamento de Análise de Difração de raios X modelo X`Pert PRO.....	50
Figura 3.6	Porta-amostra: (a) transferência da pasta para o porta-amostra; (b) porta-amostra preparado para análise com filme plástico.....	51
Figura 3.7	Esquema simplificado do sistema NCDTA.....	53
Figura 3.8	Sistema NCDTA utilizado.....	53
Figura 3.9	Vistas do Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) utilizado.....	56
Figura 3.10	Determinação de calor específico por DSC – adaptado do método ASTM E 1269-05.....	56
Figura 3.11	Corpos de prova cilíndricos 50 x 100 (diâmetro e altura) e corpos de prova “mini” cilíndricos 25 x 50 (diâmetro e altura)....	64
Figura 3.12	Utilização da prensa Shimadzu com corpo de prova “mini” cilíndrico.....	64
Figura 3.13	Sistema de agitação utilizado no ensaio de lixiviação que permite manter velocidade de rotação especificada de 30rpm.....	66
Figura 4.1	Curvas TG/DTG do cimento Portland não hidratado.....	68
Figura 4.2	Curva de difração de raios X do cimento Portland tipo II não hidratado.....	70
Figura 4.3	Curvas TG/DTG/DTA da areia normalizada do IPT.....	71
Figura 4.4	Difratograma da areia normalizada do IPT.....	72
Figura 4.5	Difratograma do resíduo de catalisador RAl.....	74
Figura 4.6	Difratograma do resíduo de catalisador RNi.....	75

Figura 4.7	Curvas TG/DTG/DTA do resíduo RAI.....	75
Figura 4.8	Curvas TG/DTG/DTA do resíduo RNi.....	76
Figura 4.9	Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do cimento.....	77
Figura 4.10	Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do resíduo RAI.....	78
Figura 4.11	Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do resíduo RNi.....	78
Figura 4.12	Representação esquemática das etapas dos estágios iniciais da hidratação observadas por curva NCDTA.....	80
Figura 4.13	Curvas NCDTA normalizadas para as amostras com adição de RAI e amostra de controle.....	81
Figura 4.14	Curvas NCDTA normalizadas para as amostras com adição de RNi e amostra de controle.....	81
Figura 4.15	Tempo de ocorrência máximo do segundo pico da curva NCDTA, para as pastas contendo cada resíduo separadamente. (O segundo pico refere-se ao efeito exotérmico dos silicatos de cálcio).....	82
Figura 4.16	Curvas NCDTA normalizadas para as amostras fixando 30%RAI e alterando a adição de RNi.....	83
Figura 4.17	Curvas NCDTA normalizadas para as amostras fixando 30%RNi e alterando a adição de RAI.....	83
Figura 4.18	Resultado da influência da adição dos resíduos na pasta de cimento no tempo do ponto máximo do pico onde ocorre a formação da tobermorita e hidróxido de cálcio.....	84
Figura 4.19	Curvas TG das pastas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	86
Figura 4.20	Curvas DTG das pastas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	86
Figura 4.21	Curvas TG das pastas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	88
Figura 4.22	Curvas DTG das pastas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	88

Figura 4.23	Perda de água combinada das amostras após 4 horas de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	90
Figura 4.24	Perda de água combinada das amostras após 24 horas de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	91
Figura 4.25	Curvas TG das pastas após 28 dias de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	92
Figura 4.26	Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30 RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	93
Figura 4.27	Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30 RNI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	94
Figura 4.28	Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RNI+15RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	94
Figura 4.29	Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	95
Figura 4.30	Perda de água combinada das amostras após 28 dias de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	96
Figura 4.31	Teor total de água combinada das pastas em diferentes idades de hidratação.....	97
Figura 4.32	Curvas TG das argamassas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	98
Figura 4.33	Curvas DTG das argamassas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	99

Figura 4.34	Curvas TG das argamassas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	100
Figura 4.35	Curvas DTG das argamassas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	100
Figura 4.36	Perda de água combinada das amostras de argamassa após 4 horas de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	102
Figura 4.37	Perda de água combinada das amostras de argamassa após 24 horas de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	102
Figura 4.38	Curvas TG das argamassas após 28 dias de hidratação em base à massa inicial de cimento.....	103
Figura 4.39	Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	104
Figura 4.40	Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	104
Figura 4.41	Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI+15RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	105
Figura 4.42	Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.....	105
Figura 4.43	Perda de água combinada das amostras de argamassa após 28 dias de hidratação do cimento (H ₂ O SC ₂ H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H ₂ O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H ₂ O CH – água do hidróxido de cálcio).....	107

Figura 4.44	Teor total de água combinada das argamassas em diferentes idades de hidratação.....	108
Figura 4.45	Difratogramas da pasta de cimento com 4 e 24 horas de hidratação.....	110
Figura 4.46	Difratogramas da pasta CII 30RAI após 4 e 24 horas de hidratação.....	111
Figura 4.47	Difratogramas da pasta CII 30RNI após 4 e 24 horas de hidratação.....	112
Figura 4.48	Difratogramas da pasta CII 30RNI+15RAI após 4 e 24 horas de hidratação.....	113
Figura 4.49	Difratogramas da pasta CII 30RNI+30RAI com 4 e 24 horas de hidratação.....	113
Figura 4.50	Difratogramas da amostra solidificada CII após 28 dias de hidratação.....	115
Figura 4.51	Difratogramas das amostras solidificadas CII 30RNI+15RAI e CII 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação.....	116
Figura 4.52	Difratograma da amostra solidificada CIIIMS após 28 dias de hidratação.....	117
Figura 4.53	Difratogramas das amostras de argamassas solidificadas CIIIMS 30RNI+15RAI e CIIIMS 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação.....	118
Figura 4.54	Valores médios de resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de argamassas com dimensões (25x50) mm e (50x100) mm, de diâmetro <i>versus</i> altura.....	122
Figura 4.55	Corpo de prova após ruptura.....	123
Figura 4.56	Resultados médios de resistência à compressão para amostras solidificadas após 28 dias de hidratação do cimento.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Geração de resíduos sólidos industriais no Brasil (Parcial).....	24
Tabela 2.2	Descarte irregular de resíduos perigosos e seus impactos.....	25
Tabela 2.3	Quantidade tratada de resíduos industriais e tecnologias utilizadas.....	26
Tabela 2.4	Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de S/E.....	39
Tabela 3.1	Formulações das pastas e argamassas e análises realizadas.....	46
Tabela 4.1	Composição química do cimento CII F32 (% em peso).....	67
Tabela 4.2	Abreviações utilizadas para os compostos identificados no cimento CP II não hidratado e areia, analisados por DRX.....	70
Tabela 4.3	Composição química dos resíduos de catalisadores secos (RNi e RAl) (% em peso).....	74
Tabela 4.4	Dados obtidos da análise de determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio, expressos em fração mássica dos resíduos originais.....	76
Tabela 4.5	Expressões obtidas para os calores específicos dos reagentes em J/g °C em função de temperatura em °C.....	79
Tabela 4.6	Compostos cristalinos avaliados para as pastas.....	109
Tabela 4.7	Compostos cristalinos avaliados para as amostras solidificadas.....	114
Tabela 4.8	Análise semiquantitativa das pastas após 28 dias de solidificação, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%.....	119
Tabela 4.9	Análise semiquantitativa das argamassas após 28 dias de solidificação, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%.....	120
Tabela 4.10	Parâmetros utilizados para avaliar materiais S/E.....	125
Tabela 4.11	Concentração de alumínio e níquel nas amostras em mg/L.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
CPII	Cimento Portland tipo II
CSH	Silicato de cálcio hidratado
CHN	Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise derivada termogravimétrica
EPA	Environmental Protection Agency
EQ	Escola de Química
FRX	Fluorescência de raios X
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MS	Areia
NCDTA	Análise térmica diferencial não convencional
PF	Perda ao fogo
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RAI	Resíduo de Catalisador contendo alumínio
RNi	Resíduo de Catalisador contendo níquel
RS	Resíduo sólido
RSI	Resíduo sólido industrial
S/E	Solidificação/Estabilização
SNIC	Sindicato Nacional da Industria de Cimento
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TG	Análise termogravimétrica
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
US EPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1 Introdução.....	16
1.2 Objetivos.....	18
1.3 Estrutura da Tese.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Resíduos Sólidos.....	20
2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos.....	20
2.1.2 Gerenciamento dos Resíduos Sólidos Industriais.....	22
2.1.3 Resíduos de Catalisadores	27
2.2 Cimento Portland.....	30
2.2.1 Hidratação do Cimento Portland.....	32
2.3 A Técnica de Solidificação e Estabilização (S/E) com cimento.....	36
2.3.1 Aplicações de análises térmicas no estudo do processo de Solidificação/Estabilização em cimento.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Cimento Portland.....	47
3.1.2 Areia e água.....	47
3.1.3 Resíduos de catalisadores contendo níquel e alumínio.....	47
3.2 Métodos.....	48
3.2.1 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).....	48
3.2.2 Caracterização por difração de raios X (DRX).....	49
3.2.3 Caracterização por fluorescência de raios X (FRX).....	51
3.2.4 Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	51
3.2.5 Análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) das etapas iniciais de hidratação.....	52
3.2.6 Obtenção do calor específico (cp) do cimento Portland e dos resíduos de catalisadores por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	55

3.2.7 Análise da evolução do processo de hidratação por TG e DTG.....	58
3.2.7.1 Cálculos em base calcinada.....	58
3.2.8 Análises de resistência à compressão.....	62
3.2.9 Análises de lixiviação.....	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1 Etapa de Caracterização.....	67
4.1.1 Cimento Portland.....	67
4.1.2 Areia.....	71
4.1.3 Resíduos de catalisadores	72
4.2 Análise da hidratação do cimento em pastas contendo rejeitos.....	77
4.2.1 Análise das etapas iniciais de hidratação por NCDTA.....	77
4.2.2 Análise das etapas iniciais de hidratação por TG/DTG.....	85
4.2.3 Análise da hidratação no período de 28 dias por TG/DTG.....	92
4.3 Análise da hidratação do cimento em argamassas contendo rejeitos	97
4.3.1 Análise das etapas iniciais de hidratação por TG/DTG.....	98
4.3.2 Análise da hidratação no período de 28 dias por TG/DTG.....	103
4.4 Análise por Difração de raios X e Fluorescência de raios X.....	108
4.4.1 Análises por DRX nas etapas iniciais de hidratação em pastas contendo rejeitos	108
4.4.2 Análises por DRX em pastas e argamassas contendo rejeitos, no período de 28 dias.....	114
4.4.3 Análises por FRX em pastas e argamassas contendo rejeitos, no período de 28 dias.....	118
4.5 Análises de resistência à compressão.....	121
4.6 Análises de lixiviação.....	126
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	129
5.1 Conclusões.....	129
5.2 Sugestões para futuras pesquisas.....	130
REFERÊNCIAS	132

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, como consequência do forte aumento da concentração populacional, do desenvolvimento industrial e da demanda consumista da sociedade, ocorreu um crescimento tanto quantitativo quanto qualitativo na geração dos resíduos. Levando em consideração as suas características, a sua localização e as quantidades geradas, estes resíduos podem apresentar problemas de grande complexidade, envolvendo questões sociais, políticas, econômicas, ambientais e de saúde.

A gestão dos resíduos sólidos (RS) é uma das questões prioritárias em matéria de proteção do meio ambiente e conservação dos recursos naturais, e notam-se avanços significativos da visão da sociedade sobre a questão. As indústrias têm um papel importante quanto à proteção, ao manuseio e utilização dos recursos naturais. Como resultantes do processo industrial têm-se diversos tipos de materiais residuais como cinzas, óleos, lodos, metais, orgânicos, catalisadores, vidros, plásticos, entre outros. É necessário caracterizar e classificar esses rejeitos, definindo quais são resíduos perigosos, não perigosos e inertes.

Devido à grande quantidade de resíduos sólidos industriais (RSI) gerada em algumas regiões do Brasil, associada à elevada concentração industrial e à escassez de instalações adequadas para o tratamento e destino final destes resíduos, um dos principais desafios para as indústrias brasileiras tem sido o gerenciamento de seus RSI. O gerador do RSI, tanto no Brasil como no exterior, tem como responsabilidade escolher a técnica mais adequada para o manuseio, armazenamento, transporte, tratamento e disposição final.

Como estratégia ambiental, a minimização dos resíduos, principalmente para os resíduos perigosos, considera a redução na fonte geradora, recuperação dos resíduos e tratamento, antes da disposição final no solo.

De acordo com a quantidade estimada de geração de RSI no Brasil, em 2007 somente 6,88% dos RSI gerados foram tratados adequadamente. Da quantia tratada

de 5.951.499 toneladas de RSI, 25,7% eram resíduos perigosos (ABRELPE, 2008).

O Brasil tem um sistema institucional de gestão de meio ambiente incluindo políticas públicas expressas pela legislação. Leis e políticas estabelecem alguns instrumentos como procedimentos, métodos e mecanismos de intervenção do Estado para alcançar os objetivos expressos nas políticas públicas (SANCHEZ, 2008).

De acordo com Kramer (2007), cerca de 10 a 20% dos resíduos industriais podem ser perigosos ao homem e ao ecossistema.

É comum proceder ao tratamento de RSI visando a sua reutilização ou, pelo menos, torná-los inertes, buscando soluções técnicas menos agressivas ao meio ambiente. Entretanto, devido à diversidade dos mesmos, não existe um tratamento pré-estabelecido, precisando muitas vezes da realização de uma pesquisa e o desenvolvimento de processos economicamente viáveis (MONTEIRO et al., 2001).

Muitos pesquisadores estudam maneiras de trabalhar como, por exemplo: inertização, reutilização, disposição ou até mesmo desenvolvimento de novos produtos a partir de resíduos dando foco para recuperação de matérias-primas e energia dos rejeitos.

Dentre as várias formas de tratamento e disposição de resíduos sólidos industriais está a solidificação/estabilização (S/E) que os transformam em materiais menos poluentes. O processo de S/E baseado em cimento tem sido bastante utilizado para rejeitos industriais contendo metais, pois as alternativas de tratamento para estes resíduos são limitadas, e este processo tem baixo custo e grande eficiência (HEKAL et al., 2011a).

Metais como níquel, molibdênio, cobalto, rubídio, platina, paládio, etc, são amplamente utilizados como constituintes de catalisadores nas indústrias químicas e petroquímicas. Na Comunidade Européia, as indústrias de petróleo geram entre 3.500 e 6.000 toneladas de catalisadores usados por ano (AFONSO et al., 2006). Em 1998, aproximadamente 2% (em peso) do passivo inorgânico dos Estados Unidos era composto por catalisadores usados (US EPA, 2000). Antes da disposição de um catalisador em aterros é necessário um tratamento prévio; como alternativa tem-se a recuperação dos metais presentes, e vários estudos têm sido realizados. Porém, devido muitas vezes à composição ser complexa, não são viáveis técnica e economicamente.

O cimento tem sido muito utilizado como matriz sólida para S/E, principalmente devido às características de seus produtos hidratados, tais como: boa estabilidade, boa resistência mecânica, geração de meio altamente básico e a minimização dos custos gerados através da fabricação de novos materiais compósitos que podem ser utilizados na construção civil.

Nesta Tese é apresentado o estudo de estabilização simultânea por solidificação de dois resíduos industriais contendo metais pesados, utilizando cimento.

1.2 OBJETIVOS

A presente Tese tem como objetivo o estudo do processo simultâneo de estabilização de dois resíduos de catalisadores, contendo respectivamente níquel e alumínio, através da solidificação com cimento Portland tipo II.

Os rejeitos são provenientes de uma mesma indústria de polióis, no estado do Rio de Janeiro. Estes resíduos de catalisadores têm também como característica um alto teor de água, e devido aos altos teores de alumínio e níquel são classificados como resíduos perigosos.

Visando a disposição final em situações ambientais mais seguras, têm-se como objetivos específicos o estudo de seu tratamento simultâneo, verificando:

- a influência da presença dos rejeitos no processo de hidratação do cimento durante sua estabilização/solidificação em pastas de cimento;
- a evolução da formação das principais fases hidratadas formadas durante o processo de solidificação;
- a eficiência do processo de estabilização/solidificação utilizando ensaios de lixiviação;
- as propriedades mecânicas finais dos produtos solidificados e avaliando sua possível aplicação na construção civil.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Para obter o conhecimento necessário para o desenvolvimento do trabalho foram realizados experimentos abordando a caracterização dos materiais, através de análises em fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análises térmicas diferenciais e termogravimétricas (DTA/TG/DTG) .

A compreensão das primeiras etapas de hidratação das pastas, onde ocorrem reações relevantes do processo, foram realizadas por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA). Para acompanhamento da hidratação das pastas para 4 horas, 24 horas e 28 dias, e argamassas para 28 dias, utilizaram-se análises de difração de raios X. As análises termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) das pastas e argamassas em diferentes idades, até 28 dias, permitiram a interpretação quantitativa sobre as principais fases hidratadas. Após 28 dias de hidratação, ensaios mecânicos de resistência à compressão, análises de lixiviação e fluorescência de raios X também foram realizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos

Em termos de poluição ambiental, os resíduos sólidos atuam na degradação do solo, ar, águas, fauna e flora. A indústria produz uma variedade de bens e produtos, e anualmente milhares de produtos químicos são descobertos, e inquestionavelmente ocorre a geração de resíduos, que podem ou não ser tóxicos.

Existem diversas definições para resíduos. Mulholland e Dyer (1999) definem como um produto indesejado num processo; já Tchobanoglous e Theisen (2002) definem como sendo todos os materiais sólidos e não sólidos em que o possuidor não considera um valor agregado suficiente para conservá-lo. Observa-se que para uma pessoa aquele material é considerado resíduo, porém, para outra pode ser matéria-prima.

São várias as formas possíveis de se classificar o resíduo, como por exemplo:

- por sua natureza física: seco e molhado; sólido, semi-sólido, líquido ;
- por sua composição química: material orgânico e material inorgânico;
- pelos riscos potenciais ao meio ambiente: perigosos, não-inertes e inertes;
- quanto à origem, ou seja: resíduos urbanos, entulhos, resíduos de serviço de saúde, resíduo de porto, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários, resíduos industriais, resíduos agrícolas e resíduos radioativos.

Dentre as várias classificações quanto à origem dos resíduos, pode-se citar aquelas sugeridas por D'Almeida e Vilhena (2000), destacando para esta Tese o resíduo sólido industrial, o qual é originário de atividades dos diversos ramos da indústria tais como metalúrgica, química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia, etc. Esse tipo de resíduo é bastante variado, podendo ser representado por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, fibras, metais, escórias, etc.

A correta caracterização e classificação do RS é um passo decisivo para todo o processo de gerenciamento do mesmo, facilitando a comunicação com todas as partes afetadas e interessadas (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN, 2002).

A norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR-10.004: Resíduos Sólidos – Classificação (2004), define a periculosidade de um resíduo como sendo a característica apresentada pelo mesmo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar:

- Riscos à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou;
- Riscos ao ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada ABNT (NBR-10.004:2004).

De acordo com sua periculosidade os RS podem ser enquadrados como ABNT (NBR-10.004:2004):

- **Resíduos Classe I – Perigosos** são aqueles que apresentam periculosidade, conforme definido anteriormente, ou uma das características seguintes: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- **Resíduos Classe II – Não Perigosos:**
- **Resíduos Classe II A – Não-Inertes** são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I – perigosos ou de resíduos Classe II B – inertes, nos termos da norma NBR 10.004. Os resíduos Classe II A – não inertes podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água.
- **Resíduos Classe II B – Inertes** são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo a ABNT NBR-10.007 (2004), e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR-10.006 (2004), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme NBR 10.004, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo destes materiais, podem-se citar rochas, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

As leis estaduais que estabelecem a Política dos Resíduos Sólidos nem sempre apresentam as mesmas classificações e denominações, dificultando a comparação entre categorias, trazendo problemas para o transporte interestadual, para o tratamento e disposição dos resíduos (GÜNTHER, 2008).

Uma importante regulamentação na área de resíduos ocorreu com a aprovação da Lei nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010), instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Entre seus principais objetivos tem-se a não-geração, redução, reúso, tratamento; incentivando a reciclagem e o reaproveitamento dos resíduos sólidos.

2.1.2 Gerenciamento dos Resíduos Sólidos Industriais

A responsabilidade pelo gerenciamento dos RS varia de acordo com sua origem. A administração municipal tem a responsabilidade de gerenciar os resíduos sólidos urbanos, e para o caso dos resíduos sólidos de saúde, industriais, agrícolas, de portos e aeroportos, e resíduos de construção civil, a responsabilidade é do próprio gerador. O gerador precisa gerenciar os resíduos, se responsabilizar pela limpeza, armazenamento, transporte, tratamento e destinação final dos mesmos. É muito comum utilizar a expressão americana “cradle to grave”, ou seja “do berço ao túmulo”, abrangendo desde a geração do resíduo até sua disposição. Além disso, a Lei nº 12.305/2010 sobre PNRS, estabelece que os geradores de resíduos industriais devem elaborar um plano de gerenciamento de RS com definição de metas e procedimento para minimização da geração dos seus resíduos.

Nas últimas décadas, o gerenciamento de resíduos tem-se transformado em um dos temas ambientais mais polêmicos. Mesmo implantando a minimização de resíduos, que é um conjunto de medidas que visa antes de tudo a redução máxima de quantidade de resíduos gerados pelos processos industriais (PAWLOWSKY; LEITE, 2005), os resíduos gerados precisam de um tratamento.

As atividades de maior potencial de geração de resíduos perigosos são as indústrias químicas, as refinarias de petróleo, as siderúrgicas, as indústrias de metais não ferrosos, as de papel e celulose, as de processamento de couros e as de instalações que executam serviços de galvanoplastia, a decapagem e a pintura. De

acordo com Eyer (1995), toda atividade industrial pode gerar algum tipo de resíduo classificado como perigoso pela legislação ambiental.

Entre os pontos fortes da PNRS, pode-se citar a proibição da importação de resíduos perigosos e rejeitos quando suas características causem danos ao meio ambiente e à saúde (GRIMBERG, 2010).

Determinadas substâncias tóxicas expõem o ser humano a problemas de saúde através da inalação, ingestão ou absorção pela pele e em alguns casos com efeito irreversível, dependendo da dosagem e forma em que foi injetado no ser humano (PINTO, 2005).

Os metais pesados são bastante utilizados na indústria e estão em vários produtos. Abaixo constam os dois metais em maior concentração estudados neste trabalho e seus efeitos:

- Alumínio – é utilizado na produção de artefatos de alumínio, ligas metálicas, soldagem, medicamentos (antiácidos), embalagens, catalisadores, combustível sólido para foguetes, tratamento convencional de água, entre outras aplicações. Pessoas sensíveis ao alumínio podem apresentar dermatite atópica e distúrbios digestivos. A ingestão em altas concentrações pode levar a dores musculares, perda de memória, danos ao sistema nervoso. A inalação do alumínio em pó pode levar a fibrose pulmonar e outros danos ao pulmão (ATSDR,2010).
- Níquel – é utilizado na indústria para produção de ligas metálicas, aço inoxidável, cerâmicas, baterias, catalisadores, moedas e jóias. Pessoas sensíveis a este metal, ao ter contato podem apresentar crises de asma e na exposição ocupacional, bronquite crônica. O níquel pode causar câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata, afetar os rins, causar enjôo e vertigem (ATSDR,2010).

Os dados da Tabela 2.1, disponíveis no Plano de Resíduos Sólidos (MMA, 2011), foram compostos pelos Inventários Estaduais e Panoramas de estimativas de geração dos RSI, abrangendo um total de 13 Estados. Devido a grande variedade e quantidade de indústrias no país, os Inventários parciais dos Estados nem sempre foram elaborados com a mesma tecnologia, períodos e classificações. A análise dos inventários estaduais demonstra uma deficiência no levantamento real dos dados com resultados discrepantes necessitando de uma padronização, revisão e atualização das informações.

Um dos grandes problemas que a sociedade tem enfrentado é garantir uma correta disposição ao resíduo depois de gerado, em especial dos perigosos que ocasionam situações críticas de degradação ambiental. Apesar dos enormes avanços em relação ao meio ambiente, ainda ocorrem vários desastres ambientais por inadequadas práticas de disposição. A Tabela 2.2 lista alguns impactos ocorridos no Brasil em função de tipos de irregularidade no armazenamento, transporte e/ou disposição destes resíduos.

Tabela 2.1 – Geração de resíduos sólidos industriais no Brasil (Parcial)

Estados brasileiros	Resíduos Perigosos (tonelada/ano)	Resíduos Não Perigosos (tonelada/ano)	Total (tonelada/ano)
Acre*	5.500	112.765	118.265
Amapá*	14.241	73.211	87.552
Ceará*	115.238	393.831	509.069
Goiás*	1.044.947	12.657.326	13.702.273
Mato Grosso*	46.298	3.448.856	3.495.154
Minas Gerais*	828.183	14.337.012	15.165.194
Paraíba*	657	6.128.750	6.129.407
Paraná**	634.543	15.106.393	15.740.936
Pernambuco*	81.583	7.267.930	7.349.513
Rio de Janeiro**	293.953	5.768.562	6.062.515
Rio Grande do Norte*	3.363	1.543.450	1.546.813
Rio Grande do Sul*	182.170	946.899	1.129.070
São Paulo**	535.615	26.064.062	26.619.677
Total	3.786.291	93.849.047	97.655.438

Fonte: MMA (2011) - Plano Nacional de Resíduos Sólidos – versão preliminar para consulta pública.

*Inventários Estaduais dos RSI's

**Panorama das estimativas de geração dos RSI's no Brasil – ABRELPE

A destinação incorreta de resíduos no solo, na atmosfera ou na água, pode resultar na contaminação da área a qual têm um enfoque sistêmico, envolvendo ecossistemas afetados, agravos à saúde humana, às construções, a desativação de instalações produtivas.

Tabela 2.2 - Descarte irregular de resíduos perigosos e seus impactos

Ano e Local de ocorrência	Impacto Ambiental	Principais efeitos	Compartimento ambiental afetado
2008 ** Rio de Janeiro	Vazamento do pesticida endosulfan durante o descarregamento	Contaminação do Rio Paraíba do Sul	Águas superficiais e fauna aquática
2007 * Santos - SP	Escórias contendo altos teores de metais pesados, dispostas de forma irregular	Contaminação do mangue	Solo, águas subterrâneas e mangue
2007 * São Paulo	Resíduos de galvanoplastia, dispostos inadequadamente	Contaminação de águas superficiais e subterrâneas, solo	Águas superficiais e subterrâneas, solo
2006 ** Minas Gerais	Vazamento de 400 milhões de m ³ de resíduos de tratamento de bauxita	Contaminação do Rio Muriare	Ecossistemas, fauna aquática e inundação
2003 * Mogi das Cruzes SP	Altas concentrações de metais pesados em solo e água superficial	Comprometimento de solo de uso agrícola	Solo e águas superficiais
2003 ** Minas Gerais	Vazamento de resíduos da indústria de papel	Contaminação do Rio Pombal outros, inclusive o Rio Paraíba do Sul	Ecossistemas e possibilidade de contaminação do solo e água subterrânea

Fonte: * Moura (2008) e ** Ambiente Brasil (2011).

Na Tabela 2.3 estão discriminadas as tecnologias utilizadas dos últimos anos para destinação dos RSI. Olhando somente para a estimativa de geração de resíduos sólidos industriais no Brasil e a quantidade de RSI tratada em 2007, verifica-se que apenas 6,9% dos resíduos sólidos industriais gerados são tratados adequadamente. Da quantia tratada de RSI, 5.951.499 toneladas, 25,7% eram resíduos perigosos. Ressalta-se que os diversos tipos de tratamento podem ser realizados em locais distintos, como: na própria fonte geradora; nas instalações

onde existe interesse em utilizar o material tratado ou em instalações especializadas em tratamento, tornando-se complexo o levantamento de dados.

De acordo com a ABRELPE (2008), o tratamento dos RSI predominantemente ocorre no estado de origem do resíduo. De acordo com a Tabela 2.3, cerca de 75,4% dos resíduos sólidos industriais, em 2007, tiveram como forma de destinação o aterro. Na Europa, existe uma forte preocupação com a recuperação e reaproveitamento energético dos RS. Na Alemanha, em 2003, foram gerados 47 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais onde 42% foram recuperados (FMENCMS, 2006 apud GÜNTHER, 2008).

Tabela 2.3 – Quantidade tratada de resíduos industriais e tecnologias utilizadas

Tecnologias	2004 (Ton/ano)	2005 (Ton/ano)	2006 (Ton/ano)	2007* (Ton/ano)
Aterros classe II A (resíduos não perigosos e não inertes)	1.733.088	1.605.381	2.985.521	3.655.372
Aterros classe II B (Resíduos inertes)	488.595	505.793	342.617	579.247
Aterros classe I (resíduos perigosos e de alta periculosidade)	119.644	235.466	170.776	251.646
Co-processamento em fornos de cimento	492.000	690.000	790.000	981.000
Incineração	48.219	63.630	64.286	71.265
Outras tecnologias	65.257	101.449	104.492	402.969
Total	2.946.801	3.201.719	4.457.692	5.951.499

Fonte: ABRELPE (2008) – * Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil em 2008 (Pesquisa realizada em 2007 com amostragem de 87% do mercado de tratamento de resíduos).

Fonte: ABRELPE (2004, 2005, 2006).

De acordo com a “Resource Conservation and Recovery Act” (RCRA), a classificação do resíduo sólido perigoso ou não impactará no custo de seu tratamento. Resíduos orgânicos, por exemplo, tem um custo mais elevado quando incinerado do que resíduos inorgânicos tratados por estabilização e dispostos em aterro (MULHOLLAND; DYER, 1999).

Com o intuito de tornar o resíduo menos perigoso ao meio ambiente, um tratamento pode neutralizar, reciclar ou até recuperar o rejeito. O tratamento processa o resíduo para reduzir seu volume, toxidez e sua mobilidade, facilitando e

tornando mais segura sua recuperação, o armazenamento e o transporte (US EPA, 1984).

É viável proceder ao tratamento de resíduos industriais visando a sua reutilização ou, pelo menos, torná-los não perigosos. Entretanto, devido à diversidade dos mesmos, não existe um tratamento preestabelecido, precisando sempre da realização de uma pesquisa e o desenvolvimento de processos economicamente viáveis (MONTEIRO et al., 2001).

A disposição no solo sempre é necessária em alguma extensão. Neste caso os resíduos devem ser seguramente isolados do ambiente em aterros industriais, os quais possuem estruturas adequadas, operação e monitoramento constante.

2.1.3 Resíduos de Catalisadores

Os polióis são produtos obtidos da hidrogenação de sacarídeos, chamados álcoois de açúcar, são de grande importância na indústria de alimentos, cosméticos e farmacêuticas, sendo o sorbitol, manitol e xilitol os de maior aplicação.

Os metais pesados são amplamente utilizados em catalisadores nas indústrias químicas e petroquímicas (DIPAK; GAROLE; SWANT, 2005). Em muitos dos casos, os metais estão na forma de óxidos, no entanto, em outros casos, são reduzidos em metais ativos para catalisar as reações apropriadas.

Os catalisadores freqüentemente usados na hidrogenação incluem metais como níquel, cobre, cobalto, cromo, zinco, ferro e seus óxidos e o grupo da platina, (paládio, ródio, rutênio e a própria platina). Este último grupo é utilizado somente em casos específicos devido ao alto custo de aquisição e regeneração.

Os catalisadores têm como função principal aumentar a velocidade da reação e apesar de reduzir sua atividade catalítica com o decorrer do tempo, eles não são consumidos. As três principais causas básicas de desativação dos catalisadores são: envenenamento, deposição do coque e sinterização do suporte/fase ativa (TRIMM, 2001).

Os processos industriais petroquímicos, de fertilizantes, químicos, alimentícios, entre outros, disponibilizam uma grande quantidade de resíduos de catalisadores. A disponibilização dos residuais catalíticos que contém metais

pesados é problemática porque eles entram na categoria de resíduos industriais perigosos.

O tratamento para o catalisador residual envolve a regeneração, a possibilidade de usá-lo em outro processo e a disposição. A escolha do tratamento depende de fatores econômicos, químicos e ambientais. Caso a recuperação do catalisador não seja viável, a disposição geralmente é em aterros industriais atendendo a legislação ambiental do local.

Os catalisadores de níquel são estudados e utilizados há muitas décadas nas reações de hidrogenação, devido ao baixo custo comparado a outros catalisadores e com boa atividade (FERNANDES, 2001); um catalisador muito utilizado é o Ni-Raney (RODELLA et al., 2008). A demanda por níquel subiu recentemente pela sua utilização promissora em baterias recarregáveis. Muitos estudos têm sido realizados para recuperar o níquel dos rejeitos catalíticos, alguns utilizando lixiviação do níquel contido nos catalisadores com ácidos e alcalis, outros através de eletrólise de sulfato e/ou cloreto (SIBBAN, 1993; CHANEM et al., 2009). Dipak; Garole e Swant (2005) trataram um resíduo catalítico contendo alumina, sílica e níquel, utilizando lixiviação com soda cáustica em temperatura controlada seguida de digestão com água-régia na mesma faixa de temperatura, recuperando 97,4% de alumínio e 95-96% de níquel na forma de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

O alumínio está presente em quase todo nosso dia-a-dia, com inúmeras aplicações em diversos setores da indústria. Diversos compostos de alumínio apresentam relevância industrial, como por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Al_2O_3 . Dentre suas aplicações destacam-se o uso como catalisadores e/ou suporte de catalisadores.

A seleção do processo de recuperação vai depender de cada processo individualmente. A avaliação econômica é necessária, pois muitas vezes a recuperação de pequenas quantidades de metais preciosos é mais vantajosa do que uma grande quantidade de um metal com pouco valor agregado (TRIMM, 2001).

Os catalisadores ou resíduos de catalisadores geralmente contêm suficiente material para causar danos ao ambiente, e um processo de encapsulamento ou estabilização atendendo as normas ambientais vigentes é requisito antes da disposição (TRIMM, 2001).

Os resíduos de catalisadores contendo níquel (RNi) e alumínio (RAI), estudados nesta Tese, são gerados durante o processo de preparação e uso do catalisador Ni-Raney, utilizado na produção de polióis.

A Figura 2.1, apresenta o diagrama esquemático da geração do resíduo RAl, onde a liga de Al-Ni alimentada no processo sofre um ataque alcalino com solução de soda cáustica concentrada, obtendo-se como produto o catalisador Ni-Raney e como sub-produto, o aluminato de sódio concentrado. O efluente gerado na lavagem do reator de ataque alcalino é alimentado em outro reator junto com solução de ácido clorídrico, mantendo-se o pH em torno de 7,5. É gerada solução de cloreto de sódio com hidróxido de alumínio precipitado, que são processados em filtro prensa, obtendo-se a solução de cloreto de sódio no filtrado e a “torta de alumina”, que é retida no filtro, é o resíduo RAl.

Figura 2.1 – Diagrama esquemático da geração do resíduo RAl.

O diagrama esquemático do processo de geração do resíduo RNi está representado na Figura 2.2, onde o poliol bruto passa por uma unidade de troca iônica com solução de ácido clorídrico, gerando o poliol isento de cátions, e como sub-produto, um efluente contendo níquel e matéria orgânica arrastada da Unidade de Troca Iônica. Este efluente ácido é neutralizado com solução de hidróxido de sódio e cal hidratada, a pH maior de 9, originando um precipitado que é retido em

filtro prensa, obtendo-se uma “torta de níquel” que é o rejeito RNi, e um filtrado contendo cloretos de sódio e de cálcio.

Figura 2.2 – Diagrama esquemático da geração do rejeito RNi.

2.2 CIMENTO PORTLAND

Existem diversos tipos de cimento Portland no Brasil. As variedades comerciais estão associadas principalmente em função de sua composição e são regidas por normas brasileiras e internacionais. O cimento Portland é composto de clínquer e de adições, sendo o clínquer o principal componente presente em todos os tipos de cimento Portland. No primeiro trimestre de 2012 foram vendidas aproximadamente 16 milhões de toneladas de cimento no Brasil, sendo os cimentos Portland compostos (Tipo II) os mais encontrados no mercado, representando cerca de 65% da produção brasileira em 2010 (SNIC, 2012).

Os principais componentes do clínquer de cimento Portland são: o silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e o ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), além de fases cristalinas anidras, podendo também haver outros compostos em menor quantidade tais como MgO , Na_2O , K_2O e CaO (MACPHEE; LACHOWSKI, 1998).

Como características dos principais constituintes do clínquer temos (LAWRENCE, 1998):

- O silicato tricálcico (C_3S) é conhecido como alita. É o principal constituinte do cimento Portland, com importante papel no endurecimento e na resistência à compressão do cimento após hidratação, e com alto calor de hidratação.
- O silicato dicálcico (C_2S) é conhecido como belita. Segundo principal constituinte do cimento Portland, tem pega lenta até os 28 dias apresentando maior importância no processo de endurecimento num período com um maior tempo de cura, exerce um importante papel pelo ganho de resistência a longo prazo, apresentando calor de hidratação moderado durante todo o processo.
- O aluminato tricálcico (C_3A) é responsável pela rapidez da reação de hidratação denominada pega, apresenta altíssimo desprendimento de calor de hidratação. A adição de gipsita ou gesso, que agem como retardantes de pega, permite um melhor controle no tempo de hidratação do C_3A . Seu teor deve ser controlado podendo causar propriedades indesejáveis como aumento de calor de hidratação, baixa resistência a sulfatos e variação volumétrica.
- O ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), apresenta pega mais lenta e resistência à compressão menor que o C_3A . Sua hidratação desenvolve baixo calor de reação. Age como fixador de alumina na mistura.

As características do cimento Portland podem ser modificadas a fim de conferir diferentes propriedades para uma aplicação específica. Na formulação dos diferentes tipos de cimento são feitas adições de outras matérias-primas visando modificação do processo de hidratação, economia de gasto energético, reaproveitamento de outros resíduos, ou modificação de propriedades. Entre as adições destacam-se: o gesso ou gipsita que são usados como retardantes do processo de hidratação para aumento do tempo de início de pega; as escórias de alto-forno que são usadas visando reaproveitamento de rejeitos de indústrias siderúrgicas e economia de uso de clínquer e portanto de energia; materiais pozolânicos como substitutos do clínquer com propriedades de ligantes hidráulicos

e de aumento de resistência mecânica, e os materiais carbonáticos que funcionam como lubrificantes (PINTO, 2005; ABCP, 2011).

Os cimentos Portland não atendem a todas as necessidades da indústria da construção civil, por isso, existe uma variedade de tipos de cimento. Com algumas exceções, os cimentos hidráulicos especiais podem ser considerados como cimentos Portland modificados, pois são fabricados por alteração da composição do cimento Portland, ou por combinação com certas adições (ABCP, 2011).

2.2.1 Hidratação do Cimento Portland

O processo de hidratação do cimento é complexo e inicia-se imediatamente logo após o contato entre o cimento e a água, espontaneamente a temperatura ambiente, formando as fases hidratadas iniciais e a dissolução das espécies iônicas na fase líquida, completando-se aproximadamente em 28 dias (ODLER, 1998). Este mecanismo envolve reações químicas que excedem a simples transformação de espécies químicas anidras em seus correspondentes hidratos (TAYLOR, 1997).

Diversos fatores influenciam o processo de hidratação e a sua cinética, tais como: a composição das fases do cimento, distribuição do tamanho e a superfície específica das partículas, a relação água/cimento utilizada, o tempo de cura, a presença de substâncias que modificam a taxa de hidratação e a presença de aditivos (ODLER, 1998; DWECK et al., 2009; WINNEFELD; BARLAR, 2010; CUNHA et al., 2011, NEVES JUNIOR, et al., 2012).

A reação de hidratação do cimento Portland é exotérmica e o mecanismo de reação é caracterizado em quatro diferentes estágios. Estes estágios são denominados de período de pré-indução, indução, aceleração e pós-aceleração (ODLER, 1998):

- **No primeiro estágio, denominado período de pré-indução:** Ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água havendo a dissolução de espécies iônicas na fase líquida e o início de formação de fases hidratadas. Nesta fase, há um crescimento da concentração de íons Ca^{2+} e OH^- , ocorrendo simultaneamente a penetração dos íons silicato dando origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que reveste a

superfície dos grãos anidros do clínquer. Em seguida, ocorre a reação dos íons Ca^{2+} com os íons SO_4^{2-} e AlO_3^{3-} , formando etringita, que precipita na superfície das partículas de cimento não hidratadas, ocorrendo liberação de calor nesta fase.

- **No segundo estágio, denominado período de indução:** A taxa de hidratação cai significativamente após a primeira hora decorrida da mistura, devido à uma camada de gel que se deposita sobre os grãos anidros. Este gel amorfo coloidal ocorre devido à precipitação inicial da etringita na superfície das partículas de cimento e em menor escala de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), rico em íons de cálcio e sulfato (KADRI; DUVAL, 2009). A hidratação de todos os componentes do clínquer progride lentamente. Este período também é denominado de dormência.
- **No terceiro estágio, período de aceleração:** A hidratação acelera novamente, no final do período de indução, controlada pela nucleação e crescimento dos cristais. Ocorre uma segunda fase de liberação de calor, bem mais intensa do que no período de pré-indução, e a concentração de Ca(OH)_2 na fase líquida atinge o seu máximo, indicando a hidratação de C_3S e C_2S . Os principais produtos formados são C-S-H e hidróxido de cálcio. As concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase aquosa diminuem, ocorre também a precipitação da etringita. Ao final deste período o Ca(OH)_2 começa a cristalizar.
- **No quarto estágio, período de pós-aceleração:** Tem início com a diminuição gradual da taxa de hidratação, já que a concentração de material não-reagido decresce, sendo a hidratação controlada por difusão. Complementa-se o processo de hidratação por uma policondensação dos tetraedros de SiO_4 presentes.

Inicialmente o aluminato de cálcio entra em atividade e logo a seguir o C_3S . Para hidratar-se, esses dois compostos retiram a água que necessitam do gel instável e a formação de cristais hidratados prossegue. Os silicatos de cálcio continuam a se hidratar formando C-S-H (silicato de cálcio hidratado - tobermorita) e hidróxido de cálcio.

As principais reações de hidratação que ocorrem nas etapas de hidratação seguem abaixo (ODLER, 1998; DWECK et al., 2000):

A reação de hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) ocorre pela adição de sulfato de cálcio é mostrada abaixo:

O ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) reage logo no início do processo de hidratação com hidróxido de cálcio e água:

A reação de hidratação do silicato tricálcico (C_3S):

Reação de silicato dicálcico (C_2S) – velocidade da reação mais lenta do que a C_3S :

Após a hidratação da pasta é possível distinguir a presença de: sólidos, vazios e água. Em relação aos sólidos, existem quatro fases principais na pasta de cimento endurecida, que são (MEHTA; MONTEIRO, 2006) :

- **Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)** – corresponde a 50-60% do volume de sólidos do cimento Portland completamente hidratado, ele também pode ser chamado de gel de tobermorita.
- **Hidróxido de cálcio** – corresponde a 20-25% do volume dos sólidos na pasta endurecida. Sua contribuição à resistência é limitada devido a área específica menor, comparada com a do C-S-H. Em altas dosagens o hidróxido de cálcio implica em uma menor

resistência a sulfatos e interfere na durabilidade de concretos e argamassas.

- **Sulfoaluminatos de cálcio** – constituem de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta. Durante a hidratação do cimento há a formação de etringita.
- **Grãos de clínquer não hidratado** – eles podem ser encontrados eventualmente na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

A água adicionada pode estar presente sob as formas de água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Os vazios presentes nas pastas de cimento hidratadas podem ocorrer por três motivos, devido ao espaço interlamelar no C-S-H; capilares vazios (espaço não preenchido pelos compostos sólidos da pasta) e ar incorporado (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Pode-se avaliar o processo de hidratação do cimento diretamente utilizando as técnicas de DRX, microscopia ótica e por TG/DTG, e indiretamente, através da determinação do calor desenvolvido na hidratação, pelas técnicas de análise térmica diferencial e calorimetria, e pela resistência à compressão (PINTO; BÜCHLER, DWECK, 2007; QUARCIONI, 2008; KADRI; DUVAL, 2009; HEKAL et al., 2011), entre outras técnicas.

Os efeitos exotérmicos que ocorrem durante os primeiros estágios de hidratação do cimento e a influência de rejeitos e outros materiais nesta etapa, podem ser monitorados por calorimetria adiabática, semi-adiabática, isotérmica, isoperibólica, exploratória-diferencial (DSC), de condução e por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) (WCZELIK, 2007; PACEWSKA; WILINSKA; BLONKOWSKI, 2008; JEZO et al., 2010; GAWLICKI; WCZELIC; BAK, 2010; MELCHERT et al., 2011; GINEYS et al., 2011).

Pacewska, Wilinska e Blonkowski (2008) verificaram que a partir das curvas de calorimetria diferencial a adição de cinzas prolonga o período de indução, bem como muda o tempo de ocorrência da fase de aceleração, quando comparada à pasta de cimento sem cinzas. Winnefeld e Barlag (2010) demonstraram, por calorimetria de condução isotérmica, que a formação de sulfoaluminato de cálcio no

início da hidratação pode ser acelerada pela adição de sulfato de cálcio. Lou, Guan e Wu (2010) afirmam que "o efeito de aceleração de cimento Portland com calcário na hidratação é claramente visualizada por calorimetria isotérmica". Gineys et al. (2011), verificaram por calorimetria isotérmica o efeito na hidratação do cimento devido a adição de traços de elementos pesados ao clínquer. Kadri e Duval (2009) concluem que " calorimetria semi-adiabática têm demonstrado que a adição de sílica ativa em concretos altera o processo da fase inicial de hidratação". Utilizando os resultados NCDTA, Dweck et al. (2003) estudaram o efeito da presença de rejeito de curtume em seu processo de solidificação/estabilização com cimento, Cherem da Cunha et al. (2008) o efeito da atividade pozolânica da metacaulinita e Pinto, Büchler e Dweck (2007), a influência da presença de resíduos de craqueamento catalítico de refinarias nas fases iniciais de hidratação do cimento.

A utilização da calorimetria é uma forma muito prática para analisar os efeitos de aceleração e retardamento das reações de hidratação do cimento, principalmente ocorridas no período de pré-indução e aceleração (MELCHERT et al, 2011).

2.3 A TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO (S/E) COM CIMENTO

A *Solidificação e Estabilização* também chamada muitas vezes de encapsulamento e/ou fixação, é utilizada como alternativa de tratamento para resíduos, empregando aditivos para reduzir a mobilidade dos poluentes, de forma a transformá-los em materiais não perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigentes.

Barth e Percin (1990) definem a tecnologia de *Estabilização e Solidificação* como o processo de tratamento empregado para atingir um ou mais dos seguintes objetivos:

- a) Melhorar o manuseio e a destinação final dos resíduos;
- b) Reduzir a área superficial ao longo da massa de resíduo no caso de ocorrer perda ou transferência de contaminante;

- c) Limitar a solubilidade de qualquer constituinte perigoso do resíduo através de um ajuste de pH ou pelo fenômeno de adsorção;
- d) transformar um resíduo perigoso em um novo produto composto não perigoso.

Na literatura, vários termos são usados para descrever a tecnologia de *solidificação/estabilização (S/E)* de resíduos perigosos, em termos gerais:

Estabilização - é uma técnica que minimiza quimicamente o potencial de periculosidade de um resíduo por transformar o elemento para uma forma menos solúvel, móvel e tóxica (FREEMAN; HARRIS, 1995). Neste processo a natureza física e características de manuseio do resíduo não são necessariamente transformadas (US EPA, 1999).

Solidificação - refere-se à técnica de encapsular resíduos perigosos dentro de um material com elevada integridade estrutural (FREEMAN; HARRIS, 1995). É também definido como um processo no qual, materiais são adicionados ao resíduo para produzir um material sólido, não envolve necessariamente uma interação química entre os contaminantes e os reagentes dos materiais aglomerantes utilizados (WILES, 1989). A migração dos contaminantes é geralmente reduzida pela diminuição da área superficial exposta à lixiviação e/ou pelo isolamento dos resíduos em cápsulas impermeáveis (CONNER; HOFFNER, 1998).

O processo de S/E facilita o manuseio do resíduo, otimizando o seu transporte, armazenamento, disposição e reutilização. A utilização desta técnica iniciou-se basicamente com a criação da *Environmental Protection Agency* (EPA) em 1970, nos Estados Unidos, tendo grande impulso após 1980 quando foi implementado o *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA) de 1976.

Para avaliação da técnica de S/E são utilizados procedimentos e critérios estabelecidos em normas ou através de agências regulamentadoras. Estes procedimentos e métodos de ensaios consistem na avaliação de propriedades físicas e físico-químicas. As propriedades físicas geralmente avaliadas são resistência mecânica, permeabilidade, durabilidade ou forma. Dentro das propriedades físico-químicas avaliadas pode-se citar resistência do resíduo à solubilização ou extração dos contaminantes em várias condições.

Os ensaios realizados têm como propósito o melhor entendimento sobre o mecanismo de imobilização dos resíduos industriais e conseqüentemente uma avaliação eficiente do tratamento deste resíduo por S/E (STEGEMANN; ZHOU, 2009).

Nos Estados Unidos, o teste mais adequado para resíduos contendo metais é o *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP). No Brasil, utilizam-se quatro séries de normas publicadas através da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela Comissão de Estudos de Amostragem, Ensaios e Classificação dos Resíduos Industriais, sendo o ensaio de lixiviação correspondente ao TCLP.

Na aplicação da tecnologia de S/E vários agentes podem ser utilizados: cal, cimento, polímeros orgânicos, materiais termoplásticos, materiais absorventes, materiais cerâmicos, além do processo de vitrificação. Barth e Percin (1990) dividem os processos de S/E em dois grandes grupos: inorgânicos e orgânicos.

Os principais processos inorgânicos utilizam como agente solidificante o cimento, materiais pozolânicos, a cal, o gesso e os silicatos (WILES, 1989). O cimento Portland é muito utilizado por ser um processo simples, de baixo custo e de alta eficiência.

Nos processos orgânicos os materiais experimentalmente usados, incluem resinas epóxi, poliéster, asfalto, poliolefinas (primariamente polietileno e polietileno-polibutadieno), e uréia-formaldeído. Combinações de ambos os processos, inorgânicos e orgânicos, têm sido usadas, incluindo diatomáceas com cimento e poliestireno, poliuretano e cimento, e géis poliméricos com silicatos, cal e cimento (OLIVEIRA, 2003).

As vantagens e desvantagens da tecnologia de S/E variam de acordo com o tipo de processo empregado, dos aglomerantes, da característica do resíduo e de condições locais específicas: clima, localização geográfica, legislação, entre outros fatores (WILES, 1989).

No tratamento de S/E dos resíduos perigosos, o objetivo é:

- a remoção de líquido livre do resíduo, a fim de torná-lo aceitável pelas normas vigentes para disposição em aterro podendo ser submetido a um teste de compressão como comprovação de que a solidificação ocorreu.
- fazer com que o produto final de tratamento se enquadre dentro das regras para disposição no solo ou em outra aplicação em que venha ser usado.
- transformar um resíduo classificado originalmente como perigoso em não perigoso e, portanto aceitável para disposição em aterros de resíduos não perigosos (WILES, 1989).

Entre os mais importantes fatores a serem observados que podem inviabilizar o processo de S/E, temos a caracterização do resíduo quanto à

compatibilidade entre o agente solidificante e o resíduo. A incompatibilidade pode inibir as reações necessárias para o processo de tratamento. A Tabela 2.4 mostra algumas características importantes a serem consideradas no momento da definição do agente solidificante.

Tabela 2.4 - Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de S/E

Compostos presentes nos resíduos	Tipos de Tratamento de Solidificação e Estabilização			
	Baseado em cimento	Baseado na cal	Termoplásticos	Polímeros Orgânicos
Solventes orgânicos e óleos	Impedem a cura e podem escapar na forma de vapor	Impedem a cura e podem escapar na forma de vapor	Orgânicos podem vaporizar-se com o calor	Podem impedir ou retardar o endurecimento do polímero
Sólidos orgânicos (plásticos, resinas e alcatrão)	Bom – em geral aumentam a durabilidade	Bom – em geral aumentam a durabilidade	Possível uso como agente ligante	Podem impedir ou retardar o endurecimento do polímero
Resíduos ácidos	Ácidos são neutralizados	Compatível	Pode ser neutralizado antes da incorporação	Compatível
Oxidantes	Compatível	Compatível	Pode causar colapso da matriz	Pode causar colapso da matriz
Sulfatos	Pode retardar a cura do cimento	Compatível	Pode desidratar e rehidratar causando defeitos	Compatível
Halogênios	Facilmente lixiviado do cimento; pode retardar a cura	Facilmente lixiviado do cimento; pode retardar a cura	Podem ocorrer reações indesejáveis	Compatível
Metais pesados	Compatível	Compatível	Compatível	pH ácido solubiliza os metais
Materiais radioativos	Compatível	Compatível	Compatível	Compatível

Fonte: Wiles, 1989 e Oliveira, 2003.

Segundo Glasser (1997) e Jantzen et al. (2010), o processo de estabilização pode ser afetado por aspectos físicos e químicos do resíduo. As características do resíduo, tais como o seu conteúdo orgânico, conteúdo inorgânico, viscosidade, tamanho e distribuição das partículas podem afetar a qualidade do produto final solidificado. A influência de um mesmo composto dentro da matriz de S/E pode variar, dependendo de sua concentração e do ambiente químico (CONNER; HOEFFNER, 1998).

O processo de S/E e sua eficácia têm sido amplamente estudados e discutidos (LIN et al., 1997; SHI; SPENCE, 2004; JANTZEN et al., 2010; SILVA et al., 2011). A S/E baseada em cimento tem sido bastante utilizada para rejeitos industriais contendo metais pesados, como o cádmio, cobalto, cromo, ferro, molibdênio, níquel e zinco (KINDNESS et al., 1994; CIOFFI; LAVORGNA; SANTORO, 2002; MINOCHA; JAIN; VERMA, 2003; CHEN et al., 2009; PINTO et al., 2010; HEKAL et al., 2011), obtendo como resultado a redução da concentração destes metais e sua capacidade tóxica. Esta técnica deve imobilizar o resíduo perigoso e não alterar as características do cimento (DWECK et al., 2000a).

Nos processos de S/E com cimento, o mecanismo de fixação dos metais pesados, em muitas vezes, é através da precipitação química de espécies de baixa solubilidade (CHEN et al., 2009), que está ligada ao pH do sistema. Os metais podem precipitar como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos (HILLS; POLLARD, 1997; CONNER; HOEFFNER, 1998). Dentro do processo, a solubilidade do metal pode variar expressivamente dependendo das reações que podem acontecer entre os compostos do resíduo e o cimento.

Em um sistema de S/E, durante o mecanismo de precipitação de produtos, os íons dos metais podem ser adsorvidos na superfície do cimento formando uma rede de solução sólida, alterando suas estruturas (cristalinidade, tamanho de partículas) e solubilidade (CHEN et al., 2009).

Vários estudos de S / E de resíduos em matrizes de cimento mostram que os contaminantes interferem nas reações de hidratação retardando ou acelerando a solidificação da pasta de cimento (POON et al., 1985; 1986; CIOFFI; LAVORGNA; SANTORO, 2002; DWECK et al., 2007).

Poon et al. (1985; 1986) relataram que os metais que formam hidróxidos solúveis comportam-se como aceleradores nas reações de hidratação e metais que formam hidróxidos insolúveis retardam a hidratação do cimento. O retardamento tem

sido atribuído à redução da permeabilidade causada por reações destes produtos, ou seja, a precipitação de géis coloidais contendo metal nas superfícies dos grãos de cimento (CHEN et al., 2009).

Barth e Percin (1990) em estudos realizados com solos contaminados, indicaram a S/E baseada em cimento como eficaz para imobilização dos seguintes metais: arsênio, chumbo, zinco, cobre, cádmio e níquel.

Cioffi; Lavorgna e Santoro (2002) estudaram a S/E de lama galvânica contendo cádmio, cromo e níquel na matriz de cimento, embora os contaminantes interfiram nas reações de hidratação e retardem o endurecimento da mistura, obtiveram bons resultados nos ensaios de lixiviação para todos os metais, utilizando até 40% de resíduo na mistura com cimento.

Um resíduo obtido da produção de alumínio, composto de óxido de alumínio, hidróxido de alumínio e outras substâncias foi estudado para ser utilizado como aditivo para rápida solidificação do cimento Portland convencional. Foram aplicadas as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de compressão. Observou-se que a solidificação foi ligeiramente acelerada e gradual à medida que aumentou a quantidade de adição do resíduo à pasta, sendo que a adição de 4%, em massa, deste resíduo foi a melhor opção para obtenção de um aumento da resistência mecânica aos 28 dias de hidratação (ERDEM; GÜNAY; DONAT, 2003).

Polettini e Pomi (2003) estudaram o comportamento de cádmio, cromo (III), cobre, chumbo e zinco em uma matriz de cimento Portland e verificaram que o zinco na forma $Zn(NO)_2$ retarda o processo de hidratação e afeta a resistência à compressão, sendo esta aumentada com o aumento do tempo de cura.

Estudo realizado por micro-espectroscopia indicou que cobalto e níquel reagem diferentemente durante o processo de hidratação do cimento e que ambos tornaram-se imobilizados na matriz de cimento (VESPA et al., 2006).

Estudos dos estágios iniciais de solidificação de rejeitos contendo alumínio e níquel em matriz de cimento, mostram que os resíduos interferem diferentemente nas reações de hidratação acelerando e retardando, respectivamente a solidificação da pasta de cimento (ALBERONI, 2005; SILVA, 2005).

O trabalho de Pinto et al. (2010) tratou do processo de S/E de resíduos de curtume contendo cromo. A estabilização do resíduo foi evidenciada através da reação do cromo com o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento. Um

estudo por ressonância magnética nuclear foi realizado e detectou-se que ocorre um retardamento nas formulações de cimento com adição do rejeito. Em termos de resistência à compressão, o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência mecânica.

A imobilização do cobalto (II) foi investigada em várias matrizes de cimento utilizando a técnica de S/E. Hekal et al. (2011a) concluíram que a presença de cloreto de cobalto (II) e cobalto (II) nas pastas de cimento causaram um pequeno retardamento na reação de hidratação de cimento. As pastas de cimento e cobalto (II), com e sem adição de cloreto de cobalto (II), apresentaram alta taxa de imobilização dos íons de cobalto (II) após 180 dias de solidificação. Os mesmos autores também estudaram a S/E de níquel (II) em diferentes pastas de cimento na presença de cloreto de níquel, e concluíram que houve um pequeno retardamento no processo de hidratação que foi diminuindo à medida que aumentou o acréscimo do cloreto de níquel, devido o efeito de aceleração dos íons cloreto na hidratação. Foram realizados ensaios para determinação da água combinada, ensaios de DRX, de lixiviação e compressão. Detectou-se, que geralmente o grau de imobilização do níquel (II) em várias pastas foi bastante alto Hekal et al. (2011).

O processo de imobilização de metais pesados em matriz de cimento tem sido amplamente estudado por Chen et al. (2009), em seu trabalho sobre revisão do tema. Concluíram que as fases associadas formadas no processo de S/E contendo metais pesados, geralmente são amorfas ou misturas pouco cristalizadas variando a composição em nano escala, dificultando a caracterização destas fases e o mecanismo dominante de fixação.

2.3.1 Aplicações de análises térmicas no estudo do processo de Solidificação/Estabilização em cimento

Análises térmicas compõem um conjunto de técnicas que permite medir a variação de um dado parâmetro ou propriedade térmica de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo. O primeiro trabalho publicado no Brasil utilizando análises térmicas foi em 1947, e os primeiros equipamentos comercializados na década de 60 (DWECK, 2010). Técnicas de análise térmica e aplicações para

estudo dos estágios iniciais de hidratação de cimento e em estudos de processos S/E já foram comentadas no item 2.2.1. A seguir serão apresentadas outras técnicas e respectivas aplicações.

A termogravimetria (TG) permite a quantificação das fases de hidratação do cimento, através da perda de massa que estas fases apresentam durante a análise. As curvas da termogravimetria derivativa (DTG) são obtidas derivando as curvas TG em função do tempo ou da temperatura, as quais permitem uma identificação com grande precisão das etapas principais de perda de massa, pelos seus respectivos picos, sendo possível detectar e quantificar substâncias presentes em baixos teores. Os picos das curvas obtidas por análises térmicas diferenciais (DTA) representam vários efeitos térmicos observados relativos às transformações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem durante o processo de aquecimento da amostra (DWECK, 2010).

Ramachandran (1969) fez uma revisão detalhada e significativa abordando a técnica de DTA na química do cimento com estudos de hidratação do cimento.

Vários pesquisadores utilizam as técnicas DTA, TG e DTG para obterem a quantidade de água quimicamente combinada referente aos hidratos formados (VEDALAKSHMI et al., 2003; DWECK, et al. 2000, 2008, 2009; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007; QUARCIONI, 2008; CUNHA et al., 2011; NEVES JUNIOR, et al., 2012).

Dweck et al. (1999) estudaram a hidratação de cimento tendo como objetivo inicial acompanhar a qualidade de dois tipos de cimento Portland (II e III) por TG e desenvolveram uma metodologia para determinação dos teores de sulfato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. A DTG permitiu acompanhar a evolução da perda de massa de cada etapa, pelos picos presentes e através das áreas de cada pico determinou-se a sua massa. Através das curvas de DTA foi possível observar os efeitos térmicos para cada transformação ocorrida, mas que se mostraram impróprias para sua quantificação.

Através do estudo da hidratação do cimento tipo II com carbonato de cálcio, foi possível acompanhar através da TG, a evolução do consumo de água dos produtos formados durante a hidratação como: tobermorita, etringita, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio (DWECK et al., 2000).

Ivindra e Will (2005) estudaram a hidratação das pastas de cimento Portland com três tipos de aditivos minerais utilizando TG/DTG/DTA e calorimetria isotérmica.

Os resultados obtidos indicaram que as reações de hidratação das misturas foram mais lentas (ocorreu um efeito retardante) comparadas com as reações do cimento Portland sem aditivos minerais.

Pinto, Büchler e Dweck (2007) utilizando o cimento tipo II combinado com rejeito catalítico avaliaram a atividade pozolânica do rejeito utilizando a análise térmica, quantificando o consumo de hidróxido de cálcio presente nas pastas.

Cherem da Cunha et al. (2008) estudaram a evolução da reatividade da pozolana metacaulinita em pasta com cimento Portland tipo II através das técnicas de análise térmicas. Através das respectivas curvas TG/DTG, após 28 dias de solidificação, determinaram a água não combinada e combinada. Obtiveram que a reatividade pozolânica da metacaulinita durante os primeiros estágios de hidratação e após um mês é proporcional à quantidade de substituição de cimento por metacaulinita nas pastas.

O rejeito de catalisador fluidizado (FCC) foi estudado como agregado ao cimento Portland. Análises TG/DTG foram realizadas e quantificou-se o hidróxido de cálcio consumido e a água combinada de outras fases hidratadas, após 28 dias de solidificação, concluindo a atividade pozolânica do resíduo (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008). O estudo sobre o efeito do tamanho da partícula na atividade pozolânica deste mesmo resíduo também foi realizado por TG/DTG (CUNHA et al, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste capítulo estão apresentados os materiais utilizados, as formulações estudadas e os métodos aplicados para atender o objetivo desta pesquisa.

Para caracterização das matérias-primas: cimento, areia e os dois rejeitos catalíticos, foram realizadas análises térmica diferencial e termogravimétrica (TG/DTG/DTA), análises de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), e determinação do calor específico (cp), quando aplicável. Os ensaios realizados permitem detalhar as características destes materiais, importantes na interpretação do processo de solidificação/estabilização dos dois rejeitos.

Para o estudo das pastas, foram preparadas pastas de cimento com razão mássica água/cimento igual a 0,5 e a quantidade de resíduo adicionada foi variada em relação à massa de cimento. Para as argamassas, manteve-se o mesmo procedimento das pastas e foi adicionada areia, com razão mássica areia/cimento de 1,5.

Testes exploratórios foram realizados para obter uma pasta com boa trabalhabilidade, fator importante para atender a homogeneidade das amostras.

As pastas e argamassas foram analisadas em diferentes idades de hidratação, no estado fluído e solidificado; as diversas composições e denominações dadas para as amostras, assim como os ensaios realizados estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Formulações das pastas e argamassas e análises realizadas.

Denominações (1)	Composições	NCDTA (**)	TG/DTG (2)	DRX (3)	FRX (3)	Lixiviação (3)	Resistência (3)
CPII	Cimento + água	X	X	X*	X	X	
CPII 30RAI	Cimento + água + 30% rejeito alumínio	X	X	X*		X	
CPII 30RNI	Cimento + água + 30% rejeito níquel	X	X	X*		X	
CPII 30RNI+15RAI	Cimento + água + 30% rejeito níquel + 15% rejeito alumínio	X	X	X*	X	X	X
CPII 30RNI+30RAI	Cimento + água + 30% rejeito níquel + 30% rejeito alumínio	X	X	X*	X	X	X
CPIIMS	Cimento + água + areia		X	X	X	X	X
CPIIMS 30RAI	Cimento + água + areia + 30% rejeito alumínio		X			X	X
CPIIMS 30RNI	Cimento + água + areia + 30% rejeito níquel		X			X	X
CPIIMS 30RNI+15RAI	Cimento + água + areia + 30% rejeito níquel + 15% rejeito alumínio		X	X	X	X	X
CPIIMS 30RNI+30RAI	Cimento + água + areia + 30% rejeito níquel + 30% rejeito alumínio		X	X	X	X	X

(1) Formulações analisadas em diferentes idades de hidratação: 4 horas, 24 horas, 1 semana, 2 semanas e 4 semanas.

(2) As análises TG/DTG foram realizadas para todas as formulações/idades.

(3) Ensaios realizados para as formulações com 28 dias de hidratação.

(*) Análises realizadas apenas para amostras com 4 e 24 horas de hidratação.

(**) Ensaios realizados para outras formulações descritas no item 3.2.5 em diferentes períodos de hidratação.

3.1.1 Cimento Portland

Foi utilizado o cimento Portland (CPII), tipo CPII F-32, fabricado no Brasil pela Lafarge Company. Além do clínquer Portland, contém o sulfato de cálcio como retardante de pega e o carbonato de cálcio, que atua como lubrificante. Sua classe de resistência à compressão é de 32 MPa aos 28 dias de idade (NBR 11.578:1991).

3.1.2 Areia e água

Utilizou-se areia (MS) normalizada do Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), conforme estabelecido na NBR-7214:1982 – Areia normal para ensaio de cimento. A areia foi empregada como material inerte nas argamassas para o estudo do processo de solidificação e estabilização. Água destilada foi utilizada no preparo das formulações.

3.1.3 Resíduos de catalisadores contendo níquel e alumínio

Os dois resíduos de catalisadores cuja estabilização/solidificação é estudada contendo níquel (RNi), (Figura 3.1), e contendo alumínio (RAI), (Figura 3.2), são provenientes de Fábrica de produção de polióis, conforme descrito anteriormente.

Pela alta concentração respectiva de níquel e alumínio, conforme será visto nas análises de fluorescência de raios X, os resíduos classificam-se como de Classe I (resíduo perigoso) (ABNT NBR-10.004/2004).

Figura 3.1 – Resíduo de catalisador contendo níquel.

Figura 3.2 – Resíduo de catalisador contendo alumínio.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica onde a massa da amostra é registrada em função da temperatura ou do tempo. Neste trabalho, foram realizadas análises termogravimétricas que registram as massas residuais decorrentes das decomposições dos materiais analisados, em função da temperatura. As análises termogravimétricas derivadas foram obtidas derivando as curvas TG em função do tempo, utilizando o software do equipamento.

Realizaram-se as análises de TG e DTG em analisador simultâneo TG/DTA da *TA Instruments, modelo STD 2960*, Figura 3.3. A faixa de temperatura de análise foi de 35°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, usando ar como gás de purga numa vazão de 100mL.min⁻¹.

Tendo o objetivo de eliminar, e ao mesmo tempo, determinar a água livre não combinada das amostras, todas as amostras hidratadas foram analisadas após uma etapa isotérmica de secagem prévia no próprio equipamento de análise a 35°C durante 01 hora (DWECK *et al.*, 2000) precedida de aquecimento a 1°C.min⁻¹ de 30 a 35°C.

Para realização das análises utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra em cadinho aberto de platina, as amostras solidificadas foram moídas com almofariz e pistilo. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas, na Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Figura 3.3 – Equipamento de análise simultânea TG/DTA.

3.2.2 Caracterização por difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite a identificação das fases cristalinas presentes em um material. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são características específicas de cada substância cristalina, (Figura 3.4).

A equação básica usada para análise dos difratogramas é a Equação de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin (2 \theta)$, onde (θ) é o ângulo de incidência e saída do feixe de radiação; (λ) é o comprimento de onda dos raios X; (d) é a distância entre os dois planos de átomos e (n) é um número inteiro (ordem de reflexão).

A identificação das fases cristalinas apresentadas nos difratogramas foi obtida por comparação com banco de dados PDF2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

Figura 3.4 – Difração de raios X.

Por meio dos ensaios de DRX, foram identificadas as fases cristalinas presentes nos rejeitos dos catalisadores (RNi e RAl) secos previamente à 60 °C. Utilizou-se o método do pó, em difratômetro Rigaku, modelo MiniflexII, com intervalo de medida 2θ de 5° a 90°, varredura angular de 0,05 ° por segundo, empregando tubo de Cobre, operando a 30kV e 15mA. As amostras foram preparadas manualmente e compactadas em porta-amostra de vidro. As análises foram realizadas no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ.

Aplicou-se esta técnica para identificar as fases cristalinas presentes no cimento não hidratado, areia e nas pastas e argamassas em diferentes estágios de hidratação, utilizando o difratômetro de raios X modelo X'Pert PRO da PANalytical, com detector X'Celerator, varredura 2θ de 5° a 70°, tamanho do passo de 0,02° 2θ , 2 rotações por minuto, empregando tubo de Cobre, operando a 45kV e 40mA, Figura 3.5. As amostras foram preparadas manualmente e utilizou-se porta-amostra com 27 mm de diâmetro, Figura 3.6. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica (POLI/USP).

Figura 3.5 – Equipamento de Análise de Difração de raios X modelo X'Pert PRO.

Figura 3.6 – Porta-amostra: (a) transferência da pasta para o porta-amostra; (b) porta-amostra preparado para análise com filme plástico.

3.2.3 Caracterização por fluorescência de raios X (FRX)

Para determinação da composição química das amostras, foi empregada análise semiquantitativa com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical, e equipamento da Rigaku, modelo RIX 3100.

As amostras ensaiadas foram preparadas pelo método de pó compactado (pastilha prensada).

Para realização da perda ao fogo (PF), quando aplicado, utilizou-se uma alíquota de 1g de amostra na temperatura de 1.100°C em forno mufla, marca Vulcan, modelo NDI3-550, pelo período de 1 hora (RATTI, 1994).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica (POLI/USP) e no Laboratório da Engenharia Civil COPPE/UFRJ.

3.2.4 Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Para obtenção dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos rejeitos RAI e RNI, utilizou-se um instrumento microanalisador CHN, Perkin Elmer, Série 2 – 2400.

As análises foram realizadas no Instituto de Química da USP, em duplicatas. O método de determinação de CHN é descrito detalhadamente por Morais (2006).

3.2.5 Análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) das etapas iniciais de hidratação

A técnica de NCDTA mede efeitos térmicos de sistemas reacionais espontâneos, como por exemplo, durante a evolução da hidratação de uma pasta de cimento, pela medida da diferença entre a temperatura de uma amostra e uma referência inerte. Esta técnica tem o mesmo princípio básico da análise térmica diferencial, mas difere no fato em que não existe fonte externa de aquecimento ou resfriamento como ocorre no caso da DTA (DWECK et al., 2003). O uso deste sistema visou analisar a hidratação do cimento Portland tipo II e o efeito da adição dos resíduos de catalisadores no processo, através da análise da variação da diferença de temperatura entre a amostra (T_a) e a referência (T_r), que é gerada devido as reações exotérmicas ocorridas pela própria reação de hidratação das pastas de cimento.

Pode-se assim verificar os efeitos de aceleração e/ou retardamento do processo devido à presença dos compostos adicionados ou até identificar a existência de novas reações ocorridas por estes rejeitos. Essa medida é feita em tempo real adquirindo os dados de temperatura da amostra e da referência através de termistores, com resolução de $0,03^{\circ}\text{C}$, acoplados a uma interface analógico-digital da Vernier LabProTM. Por software os valores da diferença ($T_a - T_r$) em função do tempo são exportados e obtêm-se as curvas NCDTA. O método utilizado foi desenvolvido por Dweck *et al.* (2003).

A amostra é preparada em copo de polipropileno que é colocado dentro de um copo isolante de poliestireno, mantendo assim um sistema semi adiabático para o meio reacional. A amostra de referência utilizada foi uma amostra já solidificada de pasta de cimento com uma relação mássica igual a 0,5 de água/cimento, ou seja, preparada há mais de 28 dias, comportando-se como amostra inerte. Conforme esquema simplificado de medida apresentado na Figura 3.7, o sistema desenvolvido

permite, conforme Figura 3.8, a realização de até quatro experimentos simultâneos (três amostras e uma referência).

Figura 3.7 – Esquema simplificado do sistema NCDTA.

Figura 3.8 – Sistema NCDTA utilizado.

Para o estudo dos efeitos térmicos da adição dos rejeitos na pasta de cimento, por NCDTA, as amostras foram preparadas com adição dos rejeitos em diferentes proporções mássicas ao cimento (100g) . De acordo com Dweck et al. (2003), nesse sistema a utilização de 100 g de cimento permite uma boa condição de operação para o estudo de hidratação. A razão mássica água/cimento é um importante fator a ser considerado no processo de hidratação do cimento, de acordo

com Glasser (1997), razões mássicas abaixo de 0,25 são insuficientes para permitir toda a reação de hidratação. Entretanto, razões acima de 0,35 aumentam a fluidez, a trabalhabilidade e a porosidade, obtendo como resultado maior permeabilidade e menor resistência.

Foi inicialmente avaliada a influência da variação da adição de cada rejeito em separado, preparando-se pastas adicionando 5, 10, 15, 20 e 30 g de cada rejeito a 100 g de cimento e 50 g de água. Para não haver transmissão de calor da mão do preparador (a 36°C) aos reagentes que se encontravam inicialmente à temperatura ambiente (25-26°C), o copo da mistura ficava em outro copo de isopor durante a preparação das pastas a serem usadas para análise por NCDTA.

Em uma segunda etapa, foram analisadas pastas com adição simultânea dos dois rejeitos catalíticos. No primeiro conjunto de pastas padronizou-se a adição do teor de 30% em massa, de RNi em relação à massa de cimento, e foram alteradas as quantidades de adição do RAI (5, 10, 15, 20 e 30%). No segundo conjunto de pastas padronizou-se 30% RAI e alterou-se as quantidades do RNi (5, 10, 15, 20 e 30%).

Utilizou-se o percentual máximo de 30% de adição de cada rejeito porque estudos anteriores de lixiviação indicaram resultados aceitáveis quanto à estabilidade necessária aos principais componentes: níquel e alumínio (ALBERONI, 2005; SILVA, 2005) e boa trabalhabilidade. Cabe ressaltar que pastas com adições dos rejeitos RAI e RNi em questão foram avaliadas por ensaios de lixiviação após 28 dias de solidificação, cujos resultados são mostrados na presente Tese.

As amostras foram preparadas misturando-se a água ao resíduo e depois de homogeneizada essa mistura no copo de polipropileno, adicionou-se o cimento, seguido de nova homogeneização por cerca de três minutos, e inserção no copo de poliestireno do sistema NCDTA.

Na curva NCDTA, o eixo das abscissas indica tempo de análise e o das ordenadas, indica a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, a qual é diretamente proporcional a taxa de calor gerada em função do tempo.

Para uma comparação mais efetiva dos efeitos térmicos, torna-se necessária a normalização das curvas NCDTA em relação à massa inicial de cada componente na pasta e seus respectivos calores específicos. Cabe observar que, quanto maior a capacidade calorífica do meio reacional, menor será a diferença ($T_a - T_r$) atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor.

Para a estimativa da capacidade calorífica de uma dada amostra considerou-se que a mesma seria equivalente a soma das capacidades caloríficas das matérias-primas utilizadas, à temperatura da amostra durante o processo de hidratação. Desta forma, as curvas NCDTA foram normalizadas conforme equação **(3.1)**:

$$(T_a - T_{ref})_{norm} = (T_a - T_{ref})_{med} \times (\sum (m_i \cdot c_{pi})_{amostra} / \sum (M_j \cdot c_{pj})_{controle}) \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

Onde

$(T_a - T_{ref})_{norm}$ = diferença de temperatura normalizada;

$(T_a - T_{ref})_{med}$ = diferença de temperatura medida;

$\sum (m_i \cdot c_{pi})_{amostra}$ = capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa (m_i) e o calor específico (c_{pi}) de cada componente i na temperatura de medida;

$\sum (M_j \cdot c_{pj})_{controle}$ = capacidade calorífica estimada dos componentes da pasta de controle, considerando a massa (M_j) e o calor específico (c_{pj}) de cada componente j (cimento e água);

A normalização na realidade estima qual seria a diferença de temperatura medida se uma massa de 100 g de cimento e 50 g de água (amostra de controle), recebesse por unidade de tempo, uma quantidade de calor igual à que está sendo gerada, por unidade de tempo na pasta amostra.

3.2.6 Obtenção do calor específico (cp) do cimento Portland e dos resíduos de catalisadores por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas do calor específico (cp) das matérias-primas foram realizadas em calorímetro DSC da *TA Instruments*, modelo 2910 (Figura 3.9), calibrado com amostras padrão de safira e de índio, utilizando-se cadinhos de alumínio selados para as análises.

Para a realização das corridas DSC para obtenção de cp, as amostras foram resfriadas até 5°C, seguindo-se a realização de uma isoterma a esta temperatura por 10 minutos, e logo após, uma etapa de aquecimento a uma taxa (β) de 5°C.min⁻¹

até a temperatura de 70°C, em corrente de nitrogênio, que foi a seguir mantida por 10 minutos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Figura 3.9 - Vistas do Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) utilizado.

Nas condições mencionadas acima foram realizadas três curvas: uma com o cadinho de referência vazio e um segundo cadinho amostra vazio (a); a segunda curva com o cadinho de referência vazio e um cadinho com amostra padrão de safira (b) a terceira curva com o cadinho de referência vazio e um cadinho com a amostra (c), estas curvas estão ilustradas esquematicamente no gráfico apresentado na Figura 3.10.

Figura 3.10 - Determinação de calor específico por DSC – adaptado do método ASTM E 1269-05.

➤ **Determinação do calor específico**

Considerando:

$\Delta Q/\Delta t$ = fluxo térmico;

$\Delta T/\Delta t = \beta$ = razão de aquecimento; e

cp_{iT} = calor específico de um material, ou amostra i a uma temperatura T, (J/g °C).

Tem-se para o caso de análise com cadinhos amostra (1) e referência (2) vazios que:

$$(a) \quad \Delta Q/\Delta t = [\Sigma micpi + m_{cad1}cp_{cad1} + m_{cad2}cp_{cad2}] \cdot \Delta T/\Delta t$$

onde $\Sigma micpi$ representa a soma das capacidades caloríficas de outros materiais constituintes da câmara de aquecimento;

Se no cadinho amostra for colocada referência de safira de massa m_{saf} , tem-se que:

$$(b) \quad \Delta Q/\Delta t = [\Sigma micpi + m_{cad1}cp_{cad1} + m_{cad2}cp_{cad2} + m_{saf}cp_{saf}] \cdot \Delta T/\Delta t$$

Se no cadinho amostra for colocada amostra de massa $m_{amostra}$, tem-se que :

$$(c) \quad \Delta Q/\Delta t = [\Sigma micpi + m_{cad1}cp_{cad1} + m_{cad2}cp_{cad2} + m_{amostra}cp_{amostra}] \cdot \Delta T/\Delta t$$

Sendo:

$$h1 = \Delta Q/\Delta t \Big|_{(b)} - \Delta Q/\Delta t \Big|_{(a)} = m_{saf}cp_{saf} \cdot \Delta T/\Delta t = m_{saf}cp_{saf} \beta$$

$$h2 = \Delta Q/\Delta t \Big|_{(c)} - \Delta Q/\Delta t \Big|_{(a)} = m_{amostra}cp_{amostra} \cdot \Delta T/\Delta t = m_{amostra}cp_{amostra} \beta$$

tem-se que:

$$h1/h2 = m_{safira}cp_{safira}/m_{amostra}cp_{amostra}$$

Portanto:

$$cp_{amostra T} = h2/h1 \times m_{safira} cp_{safira}/m_{amostra} \quad [Eq. 3.2]$$

Para o cálculo do cp da amostra, utilizou-se a equação **(3.2)**, onde:

$cp_{amostra|T}$ = calor específico da amostra à temperatura T, (J/g °C)

h_2 = (fluxo térmico da amostra – fluxo térmico do caso cadinhos vazios), à temperatura T (W)

h_1 = (fluxo térmico da safira – fluxo térmico do caso cadinhos vazios) à temperatura T, (W)

m_{safira} = massa utilizada da safira (mg)

$m_{amostra}$ = massa utilizada da amostra (mg)

cp_{safira} = calor específico da safira à temperatura T dado por literatura, (J/g °C)

3.2.7 Análise da evolução do processo de hidratação por TG e DTG

Análises termogravimétricas foram utilizadas para quantificar as principais fases hidratadas, formadas no processo de hidratação de pastas e argamassas de cimento contendo resíduos, em diferentes idades.

3.2.7.1 Cálculos em base calcinada

O ideal para realizar um cálculo eficaz quando se utiliza análise TG é ter a mesma base de comparação de resultados (DWECK et al., 2009; MELCHERT et al., 2011, NEVES JUNIOR et al., 2012). O resíduo calcinado da amostra de uma pasta de cimento hidratado, têm a mesma composição de óxidos que o resíduo calcinado da amostra de cimento não hidratado. Para obter a massa percentual em base calcinada (M_{bc}), a partir dos dados de massa percentual em base à massa inicial de cada amostra, utiliza-se a equação **(3.3)** :

$$M_{bc} = (M_{bi} / M_{ci}) \times 100 \quad [\text{Eq. 3.3}]$$

onde:

M, bc = massa percentual na temperatura T , em base calcinada;

M, bi = massa percentual original na temperatura T , obtido através da curva TG, em base a massa inicial da amostra;

Mc, bi = massa percentual do resíduo calcinado à 1000°C , obtido através da curva TG, em base a massa inicial da amostra.

Para facilitar o entendimento e ter a mesma base de comparação, os dados em base à massa calcinada de cimento (ou à massa de óxidos de cimento) são convertidos em base à massa inicial de cimento em dada amostra, multiplicando-os pela massa percentual de cimento original calcinado, conforme equação (3.4):

$$M, cim = M, bc \times (Mc, cim / 100) \quad [\text{Eq. 3.4}]$$

onde:

M, cim = massa percentual na temperatura T , em base a massa inicial de cimento;

Mc, cim = massa percentual de cimento calcinado à 1000°C , em base a massa inicial de cimento.

As curvas TG para uma mesma idade, devem ser comparadas em base as massas iniciais de cimento de cada caso, e não na base à massa inicial das amostras, as quais têm composições diferentes, por terem adições diferentes de quantidades e tipos de rejeitos. Quando n diferentes resíduos k são adicionados na formulação, a fração mássica dos óxidos do cimento original no resíduo calcinado à 1000°C pode ser calculada através da equação (3.5):

$$f_{oxcim, ib} = (M_{cim} \times Mc, cim) / ((M_{cim} \times Mc, cim) + \sum_{k=1}^K (M_k \times M_{ck, ib})) \quad [\text{Eq. 3.5}]$$

onde:

$f_{oxcim, ib}$ = fração mássica dos óxidos do cimento original no resíduo calcinado à 1000°C , em base a massa inicial da amostra;

M_{cim} = massa de cimento utilizada na formulação;

M_k = massa de resíduo utilizada na formulação;

$M_{ck, ib}$ = massa percentual do rejeito k calcinado à 1000°C, obtido de sua curva TG, em base a massa inicial de amostra.

Para se obter as massas percentuais de cada formulação, em base à massa calcinada de cimento em dada formulação, utiliza-se a equação (3.6):

$$M_{f, bcf} = M_{f, bif} / f_{oxcim, ib} \quad [\text{Eq. 3.6}]$$

onde:

$M_{f, bcf}$ = massa percentual da formulação na temperatura T , em base a massa calcinada de cimento na formulação;

$M_{f, bif}$ = massa percentual da formulação calcinada à 1000°C, obtida da curva TG, em base a massa calcinada da formulação.

E, similarmente à equação (3.4), para se obter as massas percentuais de cada formulação ($M_{f, cim}$), em base à massa inicial de cimento em dada formulação, utiliza-se a equação (3.7):

$$M_{f, cim} = M_{f, bcf} \times (M_{c, cim} / 100) \quad [\text{Eq. 3.7}]$$

Outra vantagem dessa base de cálculo, é que ela permite saber como os produtos de adição interferem na fase de hidratação do cimento usado para o processo S/E.

Para este objetivo, como se conhece a proporção mássica de cimento e rejeito em cada formulação, e o percentual de óxidos de cada um dos mesmos nos produtos calcinados respectivos, é feita inicialmente a conversão dos dados de perda de massa de cada etapa, da base da massa inicial de amostra para a base da massa de óxidos de cimento presentes no resíduo calcinado de cada amostra. A seguir, obtêm-se os resultados na base da massa inicial de cimento em cada amostra para mais fácil entendimento.

As amostras para as análises TG e DTG foram preparadas em base a 10 g de cimento e estocadas em pequenos sacos plásticos devidamente fechados para evitar perda de água para o ambiente e manter assim condições de hidratação de uma dada mistura .

As amostras foram analisadas em diferentes tempos de hidratação (ou idades): 4 horas, 24 horas, 1 semana, 2 semanas e 4 semanas.

Para realização das análises TG, uma alíquota foi retirada e moída manualmente, quando necessário, para obtenção de um pó homogêneo, do qual em cada análise, usou-se aproximadamente 10 mg de amostra. O equipamento utilizado para essas análises foi o mesmo descrito no item 3.2.1, mantendo os mesmos parâmetros analíticos.

➤ **Análise quantitativa das principais fases de hidratação**

Para analisar o efeito da presença de cada resíduo no processo de hidratação do cimento, realiza-se a análise quantitativa das principais fases de hidratação durante a análise termogravimétrica.

Para a quantificação das perdas de massa apenas referente ao processo de hidratação, utilizam-se os dados das curvas TG dos componentes de uma amostra que poderão ser: os rejeitos originais, o cimento não hidratado, e a areia. Cada produto que compõe a amostra sofre um processo de hidratação durante a solidificação, seus compostos hidratados se decompõem durante a realização da análise termogravimétrica. Esta perda de massa ocorrida em cada fase de decomposição é subtraída da massa total perdida da formulação, em sua respectiva faixa de temperatura.

Primeiro calcula-se a quantidade de massa perdida de cada produto proporcional ao seu teor adicionado nas formulações (transformando para base de cimento inicial e dentro das respectivas faixas de temperatura calcula-se cada perda de água combinada).

A seguir subtraem-se estas perdas de massa das curvas TG das formulações, também já transformadas na base de massa de cimento inicial, nas mesmas respectivas faixas de temperatura.

Todas as amostras foram analisadas após uma etapa de secagem prévia no próprio equipamento de análise a 35°C durante uma hora, para determinação da

água livre não combinada das formulações. Com a secagem, a determinação do teor de água total quimicamente combinada, relativa aos produtos hidratados pode ser estimada pela perda de massa no intervalo de temperatura de 35°C até o final da decomposição do hidróxido de cálcio (DWECK *et al.*, 2000; 2003).

A perda de massa de 35° a 200 °C, representa água perdida pelas fases tobermorita (formada pela hidratação do silicato de cálcio) + etringita (formada pela hidratação do aluminato tricálcico), acontecendo nesta ordem (DWECK *et al.*, 2000), sendo que na faixa entre 100 e 150°C ocorre a decomposição da gipsita, quando presente.

Na faixa de 200 °C até antes da desidroxilação do hidróxido de cálcio é considerada perda de água de outras fases. Para a água perdida referente a desidroxilação do hidróxido de cálcio, estimou-se aproximadamente na faixa entre 350°C e 460°C, dependendo da idade de hidratação, tomando sempre como limites as temperaturas de início e fim do pico DTG respectivo de desidroxilação.

3.2.8 Análises de resistência à compressão

O ensaio da determinação de resistência à compressão apresenta informações importantes sobre os produtos formados no processo de S/E (STEGEMAN; BUENFELD, 2003). A resistência indica a capacidade do material resistir à tensão sem ruptura. Os principais fatores que podem afetar os resultados são: fator água/cimento utilizada, o ar incorporado, o tipo de cimento, a água de amassamento, a presença de agregados e aditivos. Existindo uma relação inversa entre a porosidade e a resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

A análise da resistência à compressão foi realizada conforme norma ABNT NBR 7215/96 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, a qual estabelece a determinação através da aplicação de carga axial em corpos de prova. Seguindo procedimento indicado, utilizou-se um misturador mecânico para preparação dos corpos de prova, que a seguir foram moldados, e após 24 horas foram retirados dos moldes e conservados em câmara úmida à temperatura controlada por 28 dias (ABNT NBR-9479:2006 – Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova de argamassa e concreto – Especificação), e logo após,

capeados para obter as condições geométricas adequadas para realização dos ensaios na prensa. Os ensaios foram realizados utilizando prensa Shimadzu, modelo AG-X-100KN, velocidade de ensaio 0,1 mm/min, (Figura 3.11), para cada formulação descrita na Tabela 3.1. Os ensaios foram realizados no Laboratório da Engenharia Civil COPPE/UFRJ.

Para moldagem dos corpos de prova foram utilizados moldes cilíndricos de dimensões 50x100 e 25x50 (diâmetro x altura) mm.

Realizou-se para formulação controle, da argamassa sem adição de rejeitos, ensaios nos corpos de prova cilíndricos de duas dimensões, 50x100 e 25x50 (diâmetro x altura) mm, conforme Figura 3.11. Para os ensaios de resistência à compressão das outras amostras, optou-se pela alternativa de utilizar corpos de prova de dimensões reduzidas (25x50) mm, denominados “mini” cilíndricos, com o intuito de reduzir a geração de resíduos em análises laboratoriais. Outros autores também realizaram ensaios com o emprego de “mini” cilindros de tais dimensões (AMBROISE et al., 1985; CORDEIRO, 2006).

A medida da resistência à compressão pode ser calculada utilizando a leitura da carga de ruptura indicada no equipamento no momento do ensaio, carga máxima, e a área da seção do corpo de prova. Calculou-se a resistência (σ) pela equação (3.8):

$$\sigma = P/A_s \quad \text{[Eq.3.8]}$$

onde:

P – carga de ruptura em (kN)

A_s – área da seção transversal do corpo de prova (mm²)

Os resultados atenderam a análise estatística prevista na norma NBR-7215:1996 onde calculou-se o desvio relativo máximo (DRM). Em seguida determinou-se a resistência média à compressão, expressa em MPa, que corresponde à média aritmética dos resultados obtidos para série de 4 corpos de prova de cada formulação. A Figura 3.12 apresenta detalhe da prensa utilizada nos ensaios.

Figura 3.11 – Corpos de prova cilíndricos 50 x 100 (diâmetro e altura) e corpos de prova “mini” cilíndricos 25 x 50 (diâmetro e altura).

Figura 3.12 - Utilização da prensa Shimadzu com corpo de prova “mini” cilíndrico.

3.2.9 Análises de lixiviação

No processo de E/S, a realização do ensaio de lixiviação traz dados importantes sobre as características dos metais na matriz solidificada de cimento,

informações sobre a classificação do produto final e sua periculosidade ou não ao meio ambiente.

O ensaio de lixiviação pode ser influenciado pelo pH durante a análise. O pH do extrato lixiviante de determinado resíduo influencia na precipitação e dissolução do mesmo, onde em condições de baixo pH ocorre um aumento da solubilização dos constituintes químicos (LU; EICHENBERGER; STEARNS, 1985).

A eficiência da imobilização química do cimento Portland de rejeitos contendo metais está relacionada à absorção do resíduo dentro da matriz de cimento; à adsorção na superfície da tobermorita formada no processo; à precipitação dos metais na forma de hidróxidos e à formação de silicatos com cálcio e o metal do rejeito (PINTO, 2005).

O método utilizado para o ensaio de lixiviação foi o ABNT-NBR-10.005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, que segue o Método 1311 (US EPA SW-846). De acordo com este método, o ensaio de lixiviação consiste em determinar a capacidade de transferência de substâncias presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator, que simula condições de lixiviação por chuvas ácidas. Foram feitos ensaios com todas as formulações de pastas e argamassas, indicadas na Tabela 3.1,

As amostras foram preparadas e colocadas em moldes plásticos selados por 28 dias. Após este período, os corpos de prova foram retirados dos moldes e quebrados em partículas menores de 1 cm. Para determinação do fluido de extração, misturou-se 5 g de amostra com 96,5 mL de água, a mistura ficou em agitação por 5 minutos. Após medição do pH, todas as formulações obtiveram $\text{pH} > 5$, seguindo a norma adicionou-se 3,5 mL de HCl e a mistura foi aquecida até 50 °C e ficou por mais 10 minutos no misturador magnético.

Após resfriamento das soluções mediu-se novamente o pH obtendo valores próximos a 6,7 o que determinou a seleção da solução lixiviante (mistura de ácido acético glacial e água com pH ajustado para $2,88 \pm 0,05$).

Em frasco de polipropileno, foram colocados 100g de amostra e 2.000 mL de solução lixiviante. Cada mistura ficou no sistema de agitação à 30 rpm por 18 horas ininterruptas, (Figura 3.13).

Figura 3.13 – Sistema de agitação utilizado no ensaio de lixiviação que permite manter velocidade de rotação especificada de 30 rpm.

Após filtração e acidulação (pH abaixo de 2), as soluções do lixiviado foram analisadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, Modelo Ultima 2, Horiba Jobin Yon, utilizando comprimentos de onda para Ni: 231,604 nm e Al: 167,020 nm, no Centro de Tecnologia Mineral/UFRJ.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Cimento Portland

A composição química do cimento Portland CII F32, com os limites especificados pela norma brasileira NBR-11.578 – Cimento Portland composto (1991), está apresentada na Tabela 4.1. Os valores normalizados a 100% estão dentro dos limites especificados.

O conhecimento da composição do material é de importância relevante para compreender o comportamento do produto estabilizado e solidificado.

Tabela 4.1 – Composição química do cimento CII F32 (% em massa)

Compostos (*)	CII F 32	NBR 11.578 (1991)
SiO ₂	18,9	--
Fe ₂ O ₃	4,76	--
Al ₂ O ₃	3,44	--
CaO	60,8	--
MgO	1,92	≤ 6,5
Na ₂ O	0,40	--
K ₂ O	0,44	--
TiO ₂	0,30	--
SO ₃	4,0	≤ 4,0
P ₂ O ₅	0,13	--
BaO	0,08	--
Cl	0,07	--
MnO	0,07	--
PF (**)	4,56	≤ 6,5

* Detectou-se : V₂O₅, NiO, CuO, Cr₂O₃, SrO e ZnO com teores abaixo de 0,05(%) .

** Valor obtido por análise TG/DTG.

A Figura 4.1 mostra as curvas TG/DTG do cimento Portland não hidratado. Através de picos característicos na curva DTG pode-se identificar as fases hidratadas e a do carbonato de cálcio presente no cimento (DWECK et al., 2008; NEVES JUNIOR et al., 2012). Um pequeno pico entre 50-130 °C, na curva DTG, pode ser visualizado indicando a desidratação de pequeno teor de silicatos de cálcio hidratados, que pode ter ocorrido durante ensacamento e algum produto residual de desidratação de gipsita. Conforme confirmado pela análise por difração de raios X, não se observa presença de gipsita, o que indica ela ter sido significativamente desidratada durante o processo de adição ao clínquer por moagem a seco. O pico entre 300-400 °C corresponde a decomposição do hidróxido de cálcio presente na amostra, proveniente da hidratação da cal livre original existente no clínquer, devido à umidade do ar absorvida durante a estocagem e / ou o manuseio do cimento não hidratado. Por último, o pico entre 500-750 °C representa a decomposição de carbonato de cálcio, que é também adicionado ao clínquer durante a moagem a seco.

As perdas de massa das fases hidratadas e do carbonato de cálcio presentes na amostra de cimento foram quantificadas pela curva TG. A água devido à desidratação de pequeno teor de silicatos de cálcio hidratados e algum produto residual da gipsita desidratada, corresponde a 0,29% da massa inicial do cimento.

Figura 4.1 – Curvas TG/DTG do cimento Portland não hidratado.

A perda de H₂O que ocorre durante a desidroxilação do hidróxido de cálcio corresponde a 0,26 e a perda de CO₂, que resulta da decomposição de carbonato de cálcio, corresponde a 3,44% da massa de cimento inicial.

As equações **(4.1)**, **(4.2)** e **(4.3)** são referentes às reações de perda de massa de constituintes do cimento e / ou de suas pastas após hidratação.

Reação 4.1 – Desidratação do sulfato de cálcio dihidratado (gipsita)

Perda de massa = 20,93% da massa de CaSO₄·2H₂O na amostra

Reação 4.2 – Decomposição do hidróxido de cálcio (portlandita)

Perda de massa = 24,32% da massa de Ca(OH)₂ na amostra

Reação 4.3 – Decomposição do carbonato de cálcio (calcita)

Perda de massa = 44,00% da massa de CaCO₃ na amostra

A Figura 4.2 apresenta o resultado da análise de difração de raios X para o cimento Portland não hidratado. O equipamento utilizado está descrito no item 3.2.2. Os principais picos da amostra foram identificados, e os compostos cristalinos e suas fichas de referência estão relacionados na Tabela 4.2.

O cimento Portland tipo II não hidratado apresentou os compostos típicos de cimento: alita, belita, aluminato tricálcico, calcita, brownmillerita, quartzo, silicato óxido de alumínio, magnésio e cálcio, e óxido de cálcio (PINTO, 2005; QUARCIONI, 2008).

Não foi detectado o composto gipsita que é adicionado a este tipo de cimento. O mesmo tipo de cimento Portland foi utilizado por outros autores (DWECK et al., 2000; 2009), e os estudos evidenciaram que durante o processo de moagem da gipsita com o clínquer e o carbonato de cálcio, o sulfato de cálcio dihidratado (gipsita) é significativamente desidratado. Cabe observar que após 01 hora de hidratação da pasta de cimento, ocorre a reação inversa, havendo regeneração do sulfato de cálcio dihidratado.

Tabela 4.2 – Abreviações utilizadas para os compostos identificados no cimento CII não hidratado e areia, analisados por DRX

Nomenclatura	Compostos	Fichas (ICDD-JCPDS)
A	Alita – silicato tricálcico (C_3S)	31-0301
C_2S	Belita – silicato dicálcico (C_2S)	23-1042
AT	Aluminato Tricálcico (C_3A)	38-1429
C	Calcita – carbonato de cálcio ($CaCO_3$)	83-0578
F	Brownmillerita – ferro aluminato tetracálcico (C_4AF)	42-1469
Q	Quartzo (SiO_2)	79-1906
SAM	Silicato óxido de alumínio, magnésio e cálcio ($Ca_{54}MgAl_2Si_{16}O_{90}$)	13-0272
O	Óxido de cálcio (CaO)	77-2376

Figura 4.2 – Curva de difração de raios X do cimento Portland tipo II não hidratado.

4.1.2 Areia

A Figura 4.3 apresenta as curvas TG, DTG e DTA da amostra de areia utilizada nas formulações de argamassa. O ensaio foi realizado no equipamento descrito no item 3.2.1, e detectou uma perda de massa de 0,36% até 1000°C – praticamente desprezível. As perdas são provavelmente devido à umidade adsorvida residual e impurezas orgânicas contidas na amostra. O pico DTA endotérmico agudo que ocorre a 576 °C, é característico da transformação cristalina de quartzo alfa a beta, nesta temperatura (ADERNE, 2005).

Figura 4.3 - Curvas TG/DTG/DTA da areia normalizada do IPT.

A Figura 4.4. retrata a curva de difração de raios X apresentada pela areia, material de alta pureza, onde as fases cristalinas referentes ao quartzo (Q), Tabela 4.2, estão identificadas. O equipamento utilizado está descrito no item 3.2.2, e após homogeneização das frações granulométricas, a amostra foi triturada em moinho de bolas e acondicionada no porta-amostra do equipamento.

Figura 4.4 – Difratoograma da areia normalizada do IPT.

4.1.3 Resíduos de catalisadores

As composições químicas do resíduo contendo níquel (RNi), e do resíduo contendo alumínio (RAI), constam na Tabela 4.3. Os altos teores de Al_2O_3 , Na_2O , Cl, CaO, SiO_2 e NiO obtidos através da análise por fluorescência de raios-X, são provenientes dos processos de neutralização e precipitação que os resíduos de catalisadores sofrem no tratamento final do processo, além de suas características próprias.

Os resultados da difração de raios X dos resíduos de catalisadores RNi e RAI estão apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. No difratograma do RAI, identificou-se a presença de: B-baierita; G-gibbsita e N-nordstrandita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] e H-halita (NaCl), com as respectivas fichas ICDD-JCPDS (20-0011, 33-0018, 24-0006, 05-0628). O RAI consiste principalmente de polimorfos de hidróxido de alumínio e cloreto de sódio, que são formados nas diferentes etapas do processo industrial de formação desse resíduo.

Segundo revisão de literatura (COELHO, 2008) quando ocorre a cristalização do tri-hidróxido, na ausência de íons a fase formada é baierita; se no meio existe a presença de sódio ou potássio a fase formada é gibbsita. Se a baierita envelhece no

meio em que existe hidróxido de amônio concentrado, forma nordstrandita que em presença de hidróxido de sódio ou potássio concentrado, retorna à fase de gibsita.

Para o resíduo RNi, os resultados mostram a possível presença de: H-Halita (NaCl), C-Carbonato de cálcio (CaCO_3), SS-Hidróxido de sódio silicato de alumínio [$\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$]; SA-hidrato de alumínio e sódio [$\text{NaAl}(\text{OH})_4$]; NO-Óxido de níquel (NiO) e NS- silicato de níquel (Ni_2SiO_4), com as respectivas fichas ICDD-JCPDS (77-2064, 72-1937, 33-0252, 29-1165, 47-1049, 38-0844). Pode-se observar que o resíduo RNi é mais complexo do que o RAl. De acordo com Scheidegger et al. (2000; 2001), experiências anteriores com compostos de Ni indicam que, em um ambiente alcalino como na matriz de cimento ($\text{pH} > 12,5$) são formadas fases não cristalinas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o que provavelmente é a razão por que não apareceram picos respectivos a esta fase no difratograma do RNi.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 são apresentadas as curvas TG, DTG e DTA dos rejeitos. As massas secas à 35°C dos resíduos RAl e RNi foram respectivamente 31,92% e 36,64%, das respectivas massas iniciais. A massa calcinada a 1000°C dos rejeitos RAl e RNi representam, respectivamente, 20,98% e 21,47% da sua massa inicial.

No caso do RAl há uma perda de massa inicial para as fases hidratadas presentes no resíduo, seguido de um pico DTG significativo entre 200 e 300°C , devido à desidroxilação de hidróxido de alumínio presente no resíduo, caracterizado pelo pico DTA endotérmico na mesma faixa de temperatura. As reações de decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio são dependentes de vários fatores, como: cristalinidade (englobando a concentração), presença de impurezas, distribuição granulométrica das partículas de hidróxidos precursores, morfologia das partículas, velocidade de aquecimento, entre outros fatores. A gibsita quando aquecida acima de 200°C , apresenta perda de massa por desidroxilação (DWECK; SOUZA, 1989). A temperatura de decomposição da baierita e nordstrandita é reduzida na presença de impurezas, principalmente metais alcalinos como o sódio (COELHO, 2008).

No caso de RNi, há uma perda de massa inicial de até 200°C , principalmente devido à desidratação do hidróxido de níquel (DUVAL, 1953), seguida por uma pirólise e uma queima de uma pequena quantidade de material orgânico de 200 até 500°C , caracterizado pelo pico DTA exotérmico na mesma faixa de temperatura. De

550° a 750 °C ocorre a descarbonatação do carbonato de cálcio presente na amostra, cujo pico DTA endotérmico ocorre na mesma faixa de temperatura.

Tabela 4.3 - Composição química dos resíduos de catalisadores secos (RNi e RAl)
(% em massa)

Compostos	Resíduo Catalítico (RNi)	Resíduo Catalítico (RAl)
Al ₂ O ₃	7,55	64,42
Na ₂ O	4,34	14,8
Cl	7,74	14,83
SiO ₂	13,65	5,25
SO ₃	0,32	0,19
K ₂ O	0,87	0,51
CaO	39,59	n.d.
NiO	23,8	n.d.
Fe ₂ O ₃	0,93	n.d.
MgO	1,21	n.d.
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.

n.d. – não determinado

Figura 4.5 – Difratograma do resíduo de catalisador RAl.

Figura 4.6 – Difractograma do resíduo de catalisador RNI.

Figura 4.7 - Curvas TG/DTG/DTA do resíduo RAI.

Figura 4.8 - Curvas TG/DTG/DTA do resíduo RNi.

Os resultados obtidos das análises de CHN, para os rejeitos RAI e RNi, são mostrados na Tabela 4.4. Observa-se para o RNi maior teor de carbono, visto que há possibilidade de haver resíduos de materiais orgânicos durante o processo de geração desse resíduo industrial, conforme descrito no item 2.1.3. O elevado teor de hidrogênio em ambos os resíduos deve-se ao elevado teor de água de cada um.

Tabela 4.4 - Dados obtidos da análise de determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio, expressos em fração mássica dos resíduos originais

Rejeitos	Análises	% C	% N	% H total
RAI	Análise 1	0,12	0,11	8,31
	Análise 2	0,14	0,03	7,97
	Média	0,13	0,07	8,14
RNi	Análise 1	1,81	0,04	7,19
	Análise 2	1,87	0,05	7,86
	Média	1,84	0,05	7,53

4.2 ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO EM PASTAS CONTENDO REJEITOS

4.2.1 Análise das etapas iniciais de hidratação por NCDTA

A técnica de NCDTA permitiu monitorar os estágios iniciais da hidratação do cimento. Foi possível avaliar os efeitos de aceleração e/ou retardamento com a adição dos rejeitos no processo de hidratação das pastas, e identificar quando estes efeitos ocorreram.

As amostras analisadas de pastas foram preparadas com adições em massa de resíduos em diferentes proporções. Assim para efetivas comparações, tornou-se necessária a normalização das curvas em relação à massa inicial de cada componente na mistura, e seus respectivos calores específicos. Para normalização das curvas NCDTA, antes obteve-se os calores específicos dos resíduos e do cimento, seguindo procedimento 3.2.6, através de análises por DSC, mostradas nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

Figura 4.9 – Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do cimento.

Figura 4.10 – Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do resíduo RAI.

Figura 4.11 – Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do resíduo RNI.

Observa-se que as medidas das análises realizadas por DSC estabilizam-se em torno de 20°C, para todos os casos, sendo possível detectar que a partir deste ponto ocorre um comportamento praticamente linear em função da temperatura. As

expressões dos calores específicos foram obtidas após calcular para 20, 30, 40, 50 e 60 °C os valores de c_p de cada caso, pelo procedimento da equação (3.2) utilizando planilha eletrônica, e estão relacionadas na Tabela 4.5. Para a água admitiu-se $c_p=4,18 \text{ J(g}^\circ\text{C)}^{-1}$.

Tabela 4.5 – Expressões obtidas para os calores específicos dos reagentes em $\text{J/g}^\circ\text{C}$ em função de temperatura em $^\circ\text{C}$

Reagentes	Expressões (*)
Safira	$0,002T + 0,7233$
Cimento Portland II	$0,0069T + 0,6399$
Resíduo contendo níquel	$0,0083T + 0,9738$
Resíduo contendo alumínio	$0,0089T + 0,8401$

(*) Nota – expressões válidas para faixas de temperatura entre 20 °C e 60 °C

A Figura 4.12, mostra a representação esquemática dos estágios iniciais da hidratação através da curva NCDTA, e as Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as curvas NCDTA normalizadas das pastas com utilização separadamente de cada resíduo comparada com a amostra controle de cimento (CPII), sem adição de resíduo.

O primeiro pico de cada curva, que ocorre durante as primeiras horas de reação, é característico da hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) contido no cimento na presença da gipsita, formando a etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Durante o processo de hidratação, esta etapa é conhecida como período de pré-indução, seguido do período de indução (ou de dormência), onde o processo de hidratação é retardado apresentando uma evolução muito baixa do calor (DWECK et al., 2003). O segundo pico mais alto da curva de NCDTA é devido à hidratação dos silicatos tricálcico (C_3S) (principalmente) e dicálcico (C_2S), formando tobermorita ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ (DWECK et al., 2003). O início desta fase é chamada de período de aceleração e é caracterizada por um aumento na taxa de hidratação, até ocorrer um valor máximo de diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Por fim, o último período, é o período de pós-aceleração e se caracteriza pelo decréscimo gradual da taxa de hidratação e respectiva diminuição da diferença de temperatura monitorada.

Nas análises realizadas utilizando separadamente cada resíduo, verificou-se que a adição de resíduos contendo alumínio (RAI) na pasta de cimento reduziu ou

praticamente eliminou o período de indução, acelerando de forma significativa as reações de hidratação do período de aceleração (Figura 4.13), enquanto para o caso em que ocorreu somente a adição do resíduo contendo níquel (RNi) na pasta, o período de indução foi prolongado e conseqüentemente retardou o período de aceleração (Figura 4.14). Nas curvas, estes efeitos são claramente observados a partir do momento em que começa a ocorrer o período de aceleração e o tempo máximo onde ocorre o segundo pico do NCDTA.

Figura 4.12 – Representação esquemática das etapas dos estágios iniciais da hidratação observadas por curva NCDTA.

Através da Figura 4.13, nas pastas com adição de apenas o resíduo RAI, percebe-se que os picos máximos ocorrem antes do pico máximo da pasta de controle de cimento (cerca de 12 horas), indicando a ocorrência de um efeito de aceleração na hidratação. O comportamento inverso foi observado com o conjunto de pastas de RNi, como mostrado na Figura 4.14, onde todas as amostras apresentaram o segundo pico NCDTA após a ocorrência do pico correspondente do CPII (amostra de controle). Mesmo usando uma amostra com 5RNi (5% de adição do RNi), foi possível perceber que houve um efeito de retardamento na hidratação do cimento em cerca de 5 horas, quando comparado com a amostra CPII.

Figura 4.13 – Curvas NCDTA normalizadas para as amostras com adição de RAI e amostra de controle.

Figura 4.14 – Curvas NCDTA normalizadas para as amostras com adição de RNi e amostra de controle.

Conforme já citado, Scheidegger et al. (2000; 2001), verificaram que fases não cristalinas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são formadas em meios de pH elevado, como o do processo de solidificação. Este hidróxido recobrindo as partículas de cimento ainda não reagidas é um dos principais motivos de sua ação retardante no processo.

Observa-se pela Figura 4.15, que o efeito de retardamento do resíduo RNi é praticamente uma função linear da quantidade adicionada do mesmo. Entretanto, o

efeito de aceleração do resíduo RAI diminui de forma não linear com o aumento da adição do resíduo.

Figura 4.15 – Tempo de ocorrência do máximo do segundo pico da curva NCDTA, para as pastas contendo cada resíduo separadamente. (O segundo pico refere-se ao efeito exotérmico da hidratação dos silicatos de cálcio).

As curvas NCDTA das amostras preparadas com a adição simultânea dos dois resíduos RNi e RAI estão apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17, onde se evidencia que a concentração dos resíduos influencia o processo de solidificação, retardando ou acelerando as fases iniciais de hidratação do cimento de forma diferente do que no caso de cada resíduo em separado, e que tais efeitos térmicos são significativos em pastas contendo os resíduos.

A Figura 4.18 apresenta o tempo em que ocorre o ponto máximo do segundo pico NCDTA (que se refere à formação da tobermorita e do hidróxido de cálcio durante a hidratação dos silicatos de cálcio), para as pastas das formulações utilizando simultaneamente os resíduos. É claramente observado o efeito de retardamento em todas as formulações em que o resíduo RNi está presente. O RNi retarda as reações de hidratação dos silicatos de cálcio, com pico máximo em cerca de 28 horas para a pasta 30RNi + 5RAI (amostra com maior adição do resíduo RNi), enquanto que para a pasta sem adição de resíduos este pico ocorre por volta de 12 horas.

Figura 4.16 – Curvas NCDTA normalizadas para as amostras fixando 30%RAI e alterando a adição de RNi.

Figura 4.17 – Curvas NCDTA normalizadas para as amostras fixando 30%RNi e alterando a adição de RAI.

Na Figura 4.18, para os casos com a fixação do teor do resíduo 30RNi e o aumento da adição de massa do RAI, pode-se observar que o efeito retardador diminui a partir do caso 10% de RAI tendendo ao mesmo tempo de máximo pico as formulações com adições de 20RAI e 30RAI. Por outro lado, as formulações onde foram fixadas o resíduo 30RAI, a presença do aumento do RNi na formulação

retarda a ocorrência de hidratação do silicato de cálcio, porém observa-se alteração no comportamento para os casos com adição de 30% de ambos resíduos.

Figura 4.18 – Resultado da influência da adição dos resíduos na pasta de cimento no tempo do ponto máximo do pico onde ocorre a formação da tobermorita e hidróxido de cálcio.

Estes resultados mostram que o processo de hidratação pode ser controlado dentro de certos limites e que a utilização simultânea dos resíduos pode ser feita com sucesso, porque há uma resultante intermediária da ação simultânea dos efeitos de aceleração e retardamento de cada resíduo (efeito sinérgico), permitindo condições mais práticas para o processo de solidificação (MELCHERT et al., 2011).

Para aplicação do processo de estabilização dos dois rejeitos simultaneamente e solidificação em cimento, é mais viável trabalhar com a amostra de maior adição simultânea de rejeitos; uma segunda opção seria uma amostra com adição simultânea intermediária que representa um tempo de cura intermediário. Com este objetivo, os próximos ensaios foram focados nas formulações 30RNi+30RAI (amostra com maior adição de rejeitos) e 30RNi+15RAI (amostra com tempo de cura intermediário e maior teor do resíduo RNi). Quando necessário realizou-se análise das formulações 30RAI e/ou 30RNi para auxiliar no entendimento dos resultados obtidos pelos métodos utilizados nas análises.

4.2.2 Análise das etapas iniciais de hidratação por TG/ DTG

Nas Figuras 4.19 a 4.22 são mostradas as curvas TG e DTG para as pastas analisadas após 4 e 24 horas de hidratação, onde se observam as massas perdidas durante a fase de hidratação do cimento, assim como em outras fases presentes de cada resíduo. As curvas TG e DTG das pastas estão na base da massa de cimento inicial de cada amostra.

A Figura 4.19 apresenta as curvas TG das pastas após 4 horas de hidratação, e a Figura 4.20 mostra as respectivas curvas DTG na mesma base, na faixa de temperatura onde as fases hidratadas de cada amostra perdem a água combinada durante a análise.

Nas curvas TG observa-se uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem a 35°C, correspondente à quantidade de água livre não combinada presente nas amostras.

Os primeiros picos da curva DTG apresentados na Figura 4.20, que ocorrem entre 35 e 200 °C, referem-se a perda da água combinada nas fases iniciais da hidratação do cimento, desidratação das fases tobermorita (não necessariamente na forma cristalina) e etringita. Entre 100 e 150 °C, ocorre simultaneamente a decomposição térmica da gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado) presente nas amostras (DWECK *et al.*, 2000; 2009). Nas pastas contendo resíduos, entre 35 e 200°C, também ocorre a perda da água combinada das fases hidratadas dos resíduos RNi e RAl que podem decompor-se nessa faixa.

Para as amostras contendo o resíduo RAl, os terceiros maiores picos da DTG que ocorrem entre 200 e 300 °C, referem-se a desidratação do hidróxido de alumínio. Percebe-se o aumento de área deste pico à medida que aumenta a quantidade de RAl na pasta. Nestas mesmas amostras, pode-se observar que entre 350 e 450 °C ocorrem pequenos picos na DTG correspondentes a desidroxilação de uma pequena quantidade de hidróxido de cálcio.

Para as amostras contendo a adição do resíduo RNi, ocorre também na faixa entre 200 e 500 °C uma pequena decomposição de materiais orgânicos residuais provenientes do processo industrial de fabricação de polióis.

Figura 4.19 – Curvas TG das pastas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.20 – Curvas DTG das pastas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Trabalhos realizados sobre a hidratação do cimento Portland, utilizando análises termogravimétricas, indicam para faixa de temperatura de determinação do teor de água total quimicamente combinada a faixa desde a temperatura de secagem até a que representa o final da desidroxilação do hidróxido de cálcio (DWECK; ADERNE, 2007; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007; CHEREN da CUNHA et al., 2008; DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; DWECK et al., 2009; MELCHERT et al., 2011; NEVES JUNIOR et al., 2012).

A Figura 4.21 apresenta as curvas TG das pastas após 24 horas de hidratação, podendo ser evidenciada a perda de massa contínua das fases hidratadas das amostras. A Figura 4.22 apresenta as respectivas curvas DTG, na faixa de temperatura onde ocorre a liberação da água combinada durante a análise.

Observa-se na Figura 4.22, que para a pasta 30RNi, após 24 horas de hidratação ainda ocorre um pico DTG significativo de desidratação de gipsita e ao mesmo tempo com um pequeno pico de desidroxilação do hidróxido de cálcio, indicando o retardamento do processo de hidratação do cimento, o que foi evidenciado na análise NCDTA, Figura 4.14. Todas as outras amostras não apresentam a presença de gipsita, o que indica que toda a gipsita foi consumida devido à hidratação de C_3A com a formação de etringita (DWECK et al., 2000).

A amostra 30RAI apresentou uma maior perda de água por decomposição da tobermorita e etringita, bem como uma maior perda de água combinada devido a desidroxilação do hidróxido de cálcio, confirmando assim o efeito de aceleração do resíduo RAI. Evidencia-se pelas pastas contendo RAI que, quanto maior o teor de RAI na pasta, maior é a perda de massa de hidróxido de alumínio e maior é a perda de água de desidroxilação do hidróxido de cálcio.

Dweck et al. (2007) observaram um elevado efeito de retardamento em pastas de cimento com adição de rejeito contendo níquel. O pico de desidroxilação do hidróxido de cálcio foi observado somente após 2 semanas de hidratação.

Figura 4.21 – Curvas TG das pastas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.22 – Curvas DTG das pastas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Para verificar o efeito da presença de cada resíduo no processo de hidratação de cimento, realizou-se análise quantitativa das principais fases de hidratação do

cimento durante a análise de termogravimetria, conforme descrito no item 3.2.7.1, estimando o total de perda de água combinada até 450°C, que corresponde: entre 35 e 200°C à desidratação da tobermorita + etringita, entre 100 e 150°C à desidratação da gipsita quando existente, de 200°C até antes da temperatura de início da desidroxilação do hidróxido de cálcio à perda de água de outras fases hidratadas, e para esta desidroxilação, considerou-se a faixa de 350 a 450 °C para os casos de 4 horas e de 370 a 450 °C para os casos de 24 horas de hidratação.

Para a quantificação das perdas de massa apenas referentes ao processo de hidratação, foram utilizados também dados das curvas TG dos rejeitos originais (Figuras 4.7 e 4.8). Foi calculada a quantidade de massa perdida de cada resíduo proporcional ao seu teor adicionado nas pastas. A seguir foram subtraídas essas perdas de massa das amostras das curvas TG, figuras 4.19 e 4.21. Todos os cálculos foram realizados na base de massa de cimento inicial e nas mesmas faixas de temperatura respectivas.

As perdas de massas resultantes dos diferentes tipos de água combinada para hidratação de 4 e 24 horas estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.23 e 4.24 expressas em porcentagem de massa de cimento inicial de cada pasta.

Através da Figura 4.23 verifica-se que após 4 horas de hidratação, a quantidade de água perdida de desidratação da gipsita nas pastas contendo resíduos é pouco menor do que na pasta contendo somente cimento e água, evidenciando que a presença destes resíduos pouco favorece a formação inicial de etringita em relação à massa de cimento em cada caso, durante o período de pré-indução, o que já foi observado nas análises de NCDTA.

A perda de água referente à decomposição da tobermorita e etringita assim como a água perdida referente a desidroxilação do hidróxido de cálcio apresentaram maiores valores para o caso contendo apenas 30% de adição do resíduo RAI, o que confirma o efeito acelerador deste resíduo na hidratação do cimento acelerando o período de formação da tobermorita e hidróxido de cálcio. Este efeito também foi confirmado na pasta com adição simultânea de resíduos, pasta contendo 30% de adição de RNI e teor crescente de adição do RAI, onde, quanto maior o teor de RAI maior é a perda de água combinada do hidróxido de cálcio e da tobermorita. Quando prevalece o teor do RNI, observa-se a predominância do efeito retardante não ocorrendo a perda de água combinada do hidróxido de cálcio.

A perda de água referente às outras fases de hidratação tem predominância para as pastas com maior teor de RAI, este comportamento também foi detectado para o teor total de água combinada.

Conforme trabalho de Dweck et al. (2000), para uma pasta que contém o mesmo tipo de cimento Portland (II) e com a mesma razão água /cimento, a gipsita é totalmente consumida após 18 horas. Através da Figura 4.24 pode ser visto que após 24 horas de hidratação, não há perda de água referente a desidratação da gipsita para todas as pastas, exceto para o caso 30RNi. Isso indica que para esse caso ocorre um consumo complementar desta gipsita residual com maior formação de etringita após 24 horas, durante o segundo pico mais alto da análise de NCDTA, conforme mostrado na Figura 4.14. No caso 30 RNi a duração do período de indução foi ampliada significativamente e o período de aceleração foi iniciado somente após 20 horas de hidratação, porém ocorrendo de forma muito lenta até 26 horas de hidratação.

Figura 4.23 – Perda de água combinada das amostras após 4 horas de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

Na Figura 4.24, com 24 horas de hidratação, observa-se que a água perdida da tobermorita e etringita e da desidroxilação do hidróxido de cálcio, apresentam os

maiores valores para o caso contendo 30RAI, devido ao seu efeito de aceleração como foi visto na curva NCDTA da Figura 4.13, onde mostra que o segundo pico NCDTA foi finalizado por volta deste período. Para as pastas contendo 30% de adição de RNi e teor crescente de adição do RAI, quanto menor o teor de RAI menor é a perda de água combinada referente ao hidróxido de cálcio e tobermorita, o que pode ser visualizado pelos respectivos segundos picos da curva NCDTA, Figura 4.17, onde o período de hidratação chegou a ser superior a 24 horas.

Percebe-se que para o caso 30RNi, ocorre somente a identificação de uma pequena quantidade de água perdida da tobermorita e etringita e da desidroxilação do hidróxido de cálcio, se comparado com outras formulações. Isto porque o período de aceleração desta formulação inicia-se somente a partir de 20 horas de hidratação e ocorre muito devagar entre 20-24 horas, como já comentado.

Após 24 horas de hidratação, entre as pastas analisadas, a pasta 30RAI obteve maior teor total de água combinada.

Figura 4.24 – Perda de água combinada das amostras após 24 horas de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

4.2.3 Análise da hidratação no período de 28 dias por TG/DTG

No final de 28 dias de hidratação, a avaliação da adição dos rejeitos nas pastas foi realizada através das curvas TG/DTG.

Nas Figuras 4.25 a 4.29 estão apresentadas as curvas TG e DTG para as pastas analisadas após 28 dias de hidratação. Observa-se uma perda de massa inicial nas curvas TG que corresponde à água livre liberada durante o período de secagem, evidenciando que a quantidade de água adicionada nas formulações é suficiente para continuidade do processo de hidratação mesmo após 28 dias.

Depois ocorre perda de massa até 200°C que corresponde a perdas mássicas de água combinada da estrutura da tobermorita + etringita. Entre 200 e 400 °C, ocorre uma perda de massa referente a outras fases hidratadas, e através da DTG é possível visualizar os picos da desidroxilação do hidróxido de alumínio e da decomposição de material orgânico. Após 400 °C até aproximadamente 460 °C, ocorre a perda de massa referente a desidroxilação do hidróxido de cálcio que é um dos produtos de hidratação dos silicatos C_3S e C_2S . A perda de massa a partir de 35 °C é contínua podendo ser mais visualizada através das curvas TG.

Figura 4.25 – Curvas TG das pastas após 28 dias de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Nas Figuras 4.26 a 4.29, as curvas DTG das pastas estão apresentadas individualmente comparadas com a pasta controle. Analisando a faixa de temperatura de desidratação entre 35 e 200°C, quanto maior a adição do rejeito RAI à pasta, maior foi o pico de formação da etringita comparado ao da tobermorita.

Analisando a perda de água das outras fases hidratadas, entre 200 e 400 °C, uma maior perda de massa é observada nas pastas contendo adição do rejeito RAI devido a desidroxilação do hidróxido de alumínio, nas pastas com adição de RNi a perda não é tão pronunciada mas ocorre devido a decomposição dos orgânicos.

Dentre os picos de desidroxilação do hidróxido de cálcio, destaca-se nesta fase um menor pico das amostras com maior teor de RAI comparado a amostra controle.

Figura 4.26 – Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.27 – Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RNI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.28 – Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RNI +15RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.29 – Curvas DTG da pasta de cimento e da pasta CII 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

A quantificação dos resultados das perdas de massas das etapas de desidratação e decomposição das principais fases após 28 dias de hidratação está apresentada na Figura 4.30, expressa em porcentagem de massa de cimento inicial de cada pasta. Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado para idades iniciais de hidratação, utilizando as faixas de temperatura definidas para o período de 28 dias de hidratação.

Na pasta de cimento, logo que as fases anidras do cimento entram em contato com a água, o aluminato tricálcico sendo a fase mais reativa, começa a reagir em presença da gipsita iniciando a formação da etringita. Os silicatos C_3S e C_2S formam a tobermorita (C-S-H) e o hidróxido de cálcio. No conjunto de fenômenos característicos da hidratação do cimento com adição do rejeito, pode-se considerar dois efeitos:

- observa-se que o rejeito RNI, contendo como principais componentes CaO e NiO, tem pouca influência sobre a hidratação do cimento após 28 dias, a fase inicial é retardada devido suas características amorfas funcionando como um gel que se deposita sobre os grãos do cimento não hidratados, que favorece o alongamento do período de indução.
- O rejeito RAI, contendo como principal componente o Al_2O_3 , acelera o

período de formação de tobermorita + hidróxido de cálcio, período de aceleração, no início da hidratação. Após 28 dias, evidencia-se uma maior perda de água da fase tobermorita+etringita, devido ao favorecimento da formação da etringita, e, menor teor de hidróxido de cálcio em relação à pasta controle, devido possivelmente a formação de outras fases hidratadas durante o processo.

Figura 4.30 – Perda de água combinada das amostras após 28 dias de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

Para as pastas com adição simultânea de rejeitos, as amostras CII30RNI+15RAI e CII30RNI+30RAI, apresentaram uma resultante intermediária da ação dos efeitos de aceleração (RAI) e retardamento (RNI), obtendo-se maior perda de água devido à decomposição da tobermorita+etringita e menor teor de hidróxido de cálcio, comparada à amostra de cimento e água. Porém, observou-se uma maior perda de água referente às outras fases devido à desidratação de outros compostos hidratados formados que se decompõem nesta faixa de temperatura.

Os compostos de metais pesados podem ser fisicamente encapsulados pelo silicato de cálcio hidratado (tobermorita). Segundo Ortego et al., (1989) e Frey et al.

(1990), eles sugerem em seus trabalhos que o hidróxido de níquel pode estar incorporado nas fases hidratadas das matrizes de cimento.

Após 28 dias de solidificação evidenciou-se por TG/DTG um aumento no grau de hidratação de todas as amostras contendo rejeitos com relação à amostra controle sem rejeitos, fundamental para formação de produtos mais estáveis durante o processo de solidificação.

A Figura 4.31 permite visualizar a hidratação das pastas ao longo do tempo, onde ocorre um crescente aumento do total de água combinada devido à maior velocidade de hidratação do cimento nas etapas iniciais, até alcançar um equilíbrio ao longo do tempo. A partir da segunda semana de hidratação os teores permanecem em geral praticamente constantes.

Figura 4.31 – Teor total de água combinada das pastas em diferentes idades de hidratação.

4.3 ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO EM ARGAMASSAS CONTENDO REJEITOS

Amostras de argamassas com adição de rejeitos foram analisadas por TG/DTG, em diferentes idades de hidratação, avaliando os efeitos da presença da areia na evolução da hidratação do cimento.

4.3.1 Análise das etapas iniciais de hidratação por TG/DTG

As curvas TG e DTG das argamassas analisadas após 4 e 24 horas de hidratação, mostradas nas Figuras 4.32 a 4.35, estão na base de massa de cimento inicial de cada amostra. Utilizou-se o mesmo critério das pastas para identificação das faixas de temperaturas onde as fases hidratadas de cada amostra perdem a água combinada.

Figura 4.32 – Curvas TG das argamassas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Nas curvas DTG, Figura 4.33, pode-se notar que para a argamassa 30RAI prevalece o efeito acelerador do RAI evidenciado pelos picos de perda da água combinada da tobermorita+etringita e por um pequeno pico de desidroxilação do hidróxido de cálcio. Quanto maior o teor de RAI adicionado às argamassas maior é o pico de desidroxilação do hidróxido de alumínio, que ocorre na faixa de 200 a 300°C.

Figura 4.33 – Curvas DTG das argamassas após 4 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

As curvas TG e DTG das argamassas após 24 horas de hidratação estão apresentadas nas Figuras 4.34 e 4.35. Observa-se que somente ocorre o pico DTG de desidratação de gipsita para a argamassa 30RNi, faixa de 100 a 150°C, indicando o mesmo comportamento de prolongamento do período de indução, evidenciado no processo de hidratação da pasta 30RNi.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam, respectivamente, as resultantes das perdas de água combinada das argamassas após 4 e 24 horas de hidratação, expressas em porcentagem de massa de cimento inicial de cada amostra. Para os cálculos de quantificação empregaram-se os mesmos critérios utilizados para as pastas incluindo a quantidade de massa perdida de areia, proporcional ao teor mássico adicionado nas argamassas.

Figura 4.34 – Curvas TG das argamassas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.35 – Curvas DTG das argamassas após 24 horas de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Através da Figura 4.36, observa-se que as amostras de argamassas com adição de rejeitos apresentaram uma quantidade de perda de massa referente à desidratação da gipsita ainda presente bem menor que a argamassa controle,

indicando que a presença dos rejeitos nas argamassas favoreceu a formação inicial de etringita nas primeiras 4 horas, pelo maior consumo de gipsita observado.

Holten e Stein (1977) estudaram a influência da adição de quartzo finamente moído nas pastas de cimento, e concluíram que ocorre a aceleração na taxa de hidratação do aluminato tricálcico (C3A) em presença da gipsita e quartzo. Uma possível causa pode ser atribuída à formação de etringita na superfície do grão do quartzo, atuando como agente nucleador para precipitação e, por sua vez, favorecendo a formação de etringita na superfície do aluminato tricálcico.

Para o caso das argamassas, um ponto a ser observado é a “diluição” dos rejeitos dentro das amostras contendo areia como material inerte, o que pode influenciar os seus efeitos nas primeiras horas do processo de hidratação.

Após quantificação das perdas de massa referente à decomposição da tobermorita+etringita e desidroxilação do hidróxido de cálcio, confirma-se o efeito acelerador do rejeito RAI na argamassa 30RAI, o que já tinha ocorrido na pasta 30RAI, após 4 horas de hidratação.

Para argamassa 30RNI, após 4 horas de hidratação é possível identificar um baixo teor de perda de água referente à desidratação da tobermorita + etringita, e desidroxilação do hidróxido de cálcio, o que não foi evidenciado na pasta 30RNI com a mesma idade de hidratação.

Após 4 horas de hidratação, prevalece o maior teor de perda total de água combinada para a argamassa 30RAI. Após 24 horas de hidratação, verifica-se através da Figura 4.37 que ainda ocorreu uma perda de água referente à decomposição da gipsita para a argamassa 30RNI mantendo as características de retardamento do RNI detectada na pasta 30RNI, no mesmo período de hidratação.

Obteve-se uma maior perda de água das outras fases hidratadas e da desidroxilação do hidróxido de cálcio para as argamassas com maior teor de RAI.

Entre as argamassas analisadas, a argamassa 30RAI obteve maior teor total de água combinada após 24 horas de hidratação, para a mesma idade detectou-se comportamento semelhante para a pasta 30RAI.

Figura 4.36 – Perda de água combinada das amostras de argamassa após 4 horas de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

Figura 4.37 – Perda de água combinada das amostras de argamassa após 24 horas de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

4.3.2 Análise da hidratação no período de 28 dias por TG/DTG

No final de 28 dias de hidratação, as argamassas com adição de rejeitos foram avaliadas por TG/DTG. As Figuras 4.38 a 4.42 apresentam as curvas das análises TG/DTG das amostras de argamassas, em base a massa inicial de cimento. Após 28 dias de hidratação observa-se perda de água livre devido à secagem inicial e na sequência, até 200° C, correspondentes a água de decomposição da tobermorita e etringita, conforme já descrito anteriormente. Logo após ocorre a perda de água de outras fases hidratadas e na faixa entre 400 até 460° C, a desidroxilação do hidróxido de cálcio.

Figura 4.38 – Curvas TG das argamassas após 28 dias de hidratação em base à massa inicial de cimento.

Através das curvas DTG das argamassas, apresentadas nas Figuras 4.39 a 4.42, observa-se a influência da adição dos rejeitos nas argamassas. Na argamassa sem adição de rejeito, assim como na pasta, os picos DTG correspondentes à água de decomposição da tobermorita e da etringita são sobrepostos, quando adiciona-se somente o rejeito RNi à argamassa, este comportamento se mantém.

As argamassas com presença do rejeito RAI apresentam o pico da etringita mais “evidente”, assim como já foi evidenciado nas pastas. Para as argamassas com adição de RAI após 28 dias de hidratação, também conclui-se que quanto maior o

teor do rejeito RAI nas amostras, maior o pico da etringita em relação ao pico da tobermorita.

Figura 4.39 – Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.40 – Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.41 – Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI+15RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

Figura 4.42 – Curvas DTG da argamassa controle e da argamassa CPIIMS 30RNI+30RAI após 28 dias de hidratação, em base à massa inicial de cimento.

A perda de água das outras fases hidratadas ocorrida entre 200 e 400 °C, é mais significativa para as argamassas com presença do rejeito RAI. Seqüencialmente ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio, os picos

apresentaram algumas características divergentes comparadas com as pastas que serão avaliadas através da quantificação das perdas de massas.

Segundo o autor Aïtcin (2000), nas frações mais finas da areia, a sílica pode reagir com o hidróxido de cálcio desenvolvendo uma reação pozolânica, produzindo o silicato de cálcio hidratado (tobermorita) e reduzindo a quantidade de hidróxido de cálcio livre na matriz de cimento.

A Figura 4.43 apresenta a quantificação das resultantes das perdas de água combinada das argamassas após 28 dias de hidratação, expressas em porcentagem de massa de cimento inicial de cada amostra.

Através da quantificação, observa-se que todas as amostras de argamassas apresentaram maior teor de perda de água da tobermorita+etringita e da decomposição de outras fases, comparadas à amostra da argamassa controle, mesmo comportamento observado nas pastas. Com a adição do rejeito RAI prevalece a formação de outras fases hidratadas nas argamassas e pastas.

Referente a desidroxilação do hidróxido de cálcio, todas obtiveram menores teores comparadas com a argamassa sem adição de rejeito. Esse fato pode ter sido ocasionado pelo maior consumo de água nos casos em que houve mais formação de etringita, a qual consome 32 moles de água por mol de etringita restando menos água disponível para a hidratação dos silicatos de cálcio formando tobermorita e hidróxido de cálcio. Esta reação pode ser observada principalmente nas argamassas com maior adição do RAI, onde o hidróxido de alumínio presente no rejeito também contribui para formação de etringita e está melhor visualizada através das curvas DTG, Figuras 4.39, 4.41 e 4.42.

Outro efeito que pode ter ocorrido foi a reação da sílica presente na areia, parte mais fina da areia, reduzindo a quantidade de hidróxido de cálcio e aumentando a quantidade de tobermorita, fato que pode ser observado na amostra 30RNI onde a perda de água combinada da etringita+tobermorita está bem mais elevada que a perda ocorrida na amostra de argamassa controle, podendo ser visualizado através da Figura 4.40, este comportamento não ocorreu na pasta RNI comparada a pasta controle. Para quantificação da desidroxilação do hidróxido de cálcio, a Figura 4.43 pode nos apresentar devidamente os valores obtidos.

Observe-se que na argamassa contendo 30RNI e menor adição de RAI, que deve ter promovido maior formação de tobermorita, maior formação de hidróxido de cálcio e também ocorreu formação de outras fases. Para a argamassa com mesmo

teor de adição dos rejeitos 30RNI+30RAI, deve ter ocorrido maior formação de etringita, menor formação de hidróxido de cálcio e com formação de outras fases mais acentuada devido a quantidade de rejeito RAI.

Figura 4.43 – Perda de água combinada das amostras de argamassa após 28 dias de hidratação do cimento (H2O SC2H – água do sulfato de cálcio di-hidratado; H2O Tob+etr – água da tobermorita + etringita; H2O CH – água do hidróxido de cálcio).

A Figura 4.44 permite visualizar a evolução da água total de hidratação das argamassas ao longo do tempo, onde ocorre um crescente aumento do total de água combinada de acordo com as composições de cada caso. A partir da primeira semana de hidratação os teores totais de água combinada para as argamassas apresentaram um crescimento menos acelerado.

Figura 4.44 – Teor total de água combinada das argamassas em diferentes idades de hidratação.

4.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

4.4.1 Análises por DRX nas etapas iniciais de hidratação em pastas contendo rejeitos

As análises de difração de raios X foram realizadas para acompanhar as etapas iniciais de hidratação da pasta de cimento, e das pastas com adição de rejeitos. Os ensaios foram realizados nas amostras com 4 horas de hidratação, amostras ainda em estado fluído, e repetiu-se o ensaio nas mesmas pastas após 24 horas de hidratação, tendo como objetivo identificar a evolução do processo entre as pastas de mesma composição.

O estudo da evolução da hidratação do cimento, com ou sem incorporação de materiais nas pastas, também foi aplicado por outros autores (FELDMAN et al., 2007; QUARCIONI, 2008), utilizando como ferramenta a análise por DRX. Há dois fatores limitantes nesta técnica: a identificação apenas dos compostos cristalinos e o

limite de sensibilidade, onde é difícil a detecção de fases cristalinas com concentração abaixo de 5% (SOUZA, 2006; ANTONIASSI, 2010).

Para complementar os resultados obtidos por NCDTA e TG/DTG sobre o processo inicial de hidratação da pasta de cimento e a influência da adição dos rejeitos nas pastas, foram identificados qualitativamente os compostos cristalinos formados/consumidos durante o período de pré-indução e aceleração: formação de etringita e hidróxido de cálcio, e consumo da alita (silicato tricálcico) e gipsita.

Foram identificados nos difratogramas, Figuras 4.45 a 4.49, os compostos listados na Tabela 4.6. Durante a hidratação do cimento, existem vários compostos cristalinos com picos sobrepostos dificultando a análise dos resultados. Para os picos identificados através de “linhas tracejadas” seguiu-se o critério de evitar a sobreposição de picos de outras espécies.

Tabela 4.6 – Compostos cristalinos avaliados para as pastas

Nomenclatura	Compostos	Fichas (ICDD-JCPDS)
A	Alita -Silicato tricálcico (C_3S)	49-0442
E	Etringita	41-1451
P	Portlandita - Hidróxido de Cálcio $Ca(OH)_2$	44-1481

No período de pré-indução, ocorre o consumo da gipsita com formação da etringita, porém não se evidenciou claramente o pico da gipsita nas pastas analisadas por DRX, e este composto, na forma cristalina, não foi considerado presente na análise final dos difratogramas. Tendo em vista que: a) o sulfato de cálcio dihidratado (que tem a mesma composição da gipsita) conforme comentado na caracterização deste cimento, é regenerado por re-hidratação do sulfato de cálcio anidro ou hemi-hidratado presentes no cimento original; b) estas reações ocorrem na primeira hora de hidratação (DWECK et al., 2009); e c) a amostra de pasta de 4 horas tem aspecto de gel. Tudo indica, pela verificação da formação de etringita a seguir discutida, que o sulfato de cálcio dihidratado deve ter-se regenerado em uma hora em forma não cristalina, o que explica a sua não identificação por DRX.

Segundo estudos realizados por Gobbo (2009) e Antoniassi (2010) utilizando a técnica de DRX, a presença de quantidades significativas de materiais não cristalinos, amorfos, modifica a linha de base dos difratogramas criando um halo,

podendo causar dificuldades na separação de picos pouco intensos, pois os mesmos não se destacam claramente na linha base.

Nos difratogramas das pastas de cimento (CPII) após 4 e 24 horas de hidratação, Figura 4.45, observou-se que após 4 horas de hidratação já ocorreu a formação de um pico de pouca intensidade da etringita, indicando o período de pré-indução. Após 24 horas de hidratação, pode-se perceber a evolução da hidratação dos silicatos, sendo identificado, neste caso, pela diminuição da intensidade do pico da alita e uma grande intensidade do pico do hidróxido de cálcio, período de aceleração. Através da análise de TG/DTG, quantificou-se a partir da 4 horas de hidratação os diferentes tipos de água combinada.

Figura 4.45 – Difratogramas da pasta de cimento com 4 e 24 horas de hidratação.

A figura 4.46 apresenta os difratogramas da pasta de cimento com adição do RAI, após 4 e 24 horas de hidratação. No período de 4 horas, identificaram-se picos de pequena intensidade de etringita e hidróxido de cálcio. Esse fato confirma a ação aceleradora de RAI no processo de hidratação do cimento mesmo em período bem inicial. Os dados referem-se ao período de pré-indução e início do período de aceleração, e estão de acordo com a análise por NCDTA e TG/DTG. Para a idade de 24 horas de hidratação, observou-se o aumento de intensidade das raiais de

difração da etringita e do hidróxido de cálcio, diminuição da intensidade do pico da alita evidenciando sua hidratação. Foram observados picos que não constam no difratograma da pasta de cimento sem adição de rejeitos de mesma idade, identificando a formação de outros compostos hidratados do rejeito RAI, sendo quantificado pela análise de TG/DTG através da perda de água combinada.

Figura 4.46 – Difratogramas da pasta CII 30RAI após 4 e 24 horas de hidratação.
Nota: (*) picos dos compostos hidratados

Já no difratograma da pasta CII 30RNI na Figura 4.47, observou-se após 4 horas de hidratação, um halo amorfo entre os valores de 10° e 50° de 2θ , mostrando presença de fases não cristalinas, entre elas possivelmente a do hidróxido de níquel com sua ação retardante, visto também, que não foi possível identificar nesta idade, presenças nem da etringita nem da portlandita. Após 24 horas de hidratação, já é possível identificar através de seus respectivos picos a formação da etringita e do hidróxido de cálcio, e diminuição da intensidade do pico alita, indicando seu processo de hidratação. Evidencia-se claramente que a presença do rejeito RNI retarda o período de aceleração, como foi constatado na análise por NCDTA e na quantificação da perda de água combinada através das curvas obtidas por TG/DTG.

Figura 4.47 – Difratogramas da pasta CII 30RNi após 4 e 24 horas de hidratação.

Na Figura 4.48, apresentam-se os difratogramas das pastas com adição simultânea dos dois rejeitos, CII 30RNi+15RAI. Para idade de 4 horas, prevalece a característica da presença de compostos não cristalinos devido à presença e ação de RNi, com características qualitativas parecidas a da pasta CII 30RNi+30RAI, Figura 4.49, que tem o dobro de teor de RAI, confirmando análises de dados obtidos por NCDTA. Após 24 horas de hidratação foi possível identificar os picos de formação da etringita e hidróxido de cálcio e a diminuição da intensidade do pico da alita nos dois casos, e para os dois casos, novos picos de compostos hidratados que já foram também identificados na pasta 30RAI.

As características da hidratação das pastas contendo adições de resíduos, quanto ao consumo do composto alita com a formação da portlandita, ocorreu em todas as pastas mas com evoluções diferentes nestas etapas iniciais de hidratação.

Figura 4.48 – Difratogramas da pasta CII 30RNI+15RAI após 4 e 24 horas de hidratação.

Nota: (*) pico dos compostos hidratados.

Figura 4.49 – Difratogramas da pasta CII 30RNI+30RAI após 4 e 24 horas de hidratação.

Nota: (*) picos dos compostos hidratados.

4.4.2 Análises por DRX em pastas e argamassas contendo rejeitos, no período de 28 dias.

As análises de DRX tiveram como objetivo investigar as fases cristalinas obtidas nas amostras solidificadas e estabilizadas, após o período de 28 dias de hidratação.

A Figura 4.50 apresenta o resultado da análise de difração de raios X da amostra de CII, e a Figura 4.51 das amostras CII 30RNI+15RAI e CII 30RNI+30RAI, após 28 dias de hidratação. Os principais picos das amostras solidificadas foram identificados, e os compostos cristalinos e suas fichas de referência estão relacionados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Compostos cristalinos avaliados para as amostras solidificadas

Nomenclatura	Compostos	Fichas (ICDD-JCPDS)
A	Alita - silicato tricálcico (C_3S)	31-0301
C	Calcita - carbonato de cálcio ($CaCO_3$)	83-0464
C_2S	Belita - silicato dicálcico (C_2S)	23-1042
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado - tobermorita	29-0374 e 89-6458
E	Etringita	41-0217
P	Portlandita - Hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$)	44-1481
Q	Quartzo (SiO_2)	79-1906
R	Hidróxi carbonato de óxido de ferro alumínio e cálcio hidratado	45-0572
SC	Silicato de cálcio e alumínio hidratado	24-0765
SN	Silicato de alumínio e sódio hidratado	42-0013

Através do difratograma da pasta de cimento (CII) após 28 dias, identificaram-se os picos referentes as principais fases do cimento hidratado: etringita (alumino-sulfato de cálcio hidratado), hidróxido de cálcio (portlandita), calcita (carbonato de cálcio) e tobermorita (silicato de cálcio hidratado).

Detectou-se também, entre 32° e $33^\circ 2\theta$, picos de pequena intensidade de compostos do cimento anidro, alita (C_3S) e belita (C_2S), que estão sobrepostos. Este decréscimo em suas intensidades identifica a hidratação ocorrida ao longo dos 28

dias, assim como o aumento da intensidade dos principais picos da portlandita nas idades de 4h, 24h e 28 dias de hidratação.

Outros autores detectaram para mesma idade de hidratação, 28 dias, também outros compostos para outros tipos de cimento e/ou fabricantes: hidróxido de magnésio e alumínio hidratado, na pasta de cimento CP III F-32 (ADERNE, 2005); silicato de alumínio e sódio hidratado, na pasta do cimento CP II F-32 de outro fabricante (PINTO, 2005); hidrogranada, na pasta de cimento Classe G e Especial (SOUZA, 2006).

Figura 4.50 – Difratograma da amostra solidificada CP II após 28 dias de hidratação.

Para as amostras solidificadas com adição dos rejeitos, as raiais de difração relativas a portlandita encontram-se com bastante intensidade, picos de silicatos e aluminatos também foram encontrados, evidenciando a hidratação ocorrida no período. O aumento do hidróxido de cálcio sugere um aumento do conteúdo do C-S-H (tobermorita), porém sua identificação não parece com nitidez nas análises devido sua baixa cristalinidade (TAYLOR, 1997).

Utilizou-se o difratograma do CII após 28 dias de hidratação, como parâmetro de comparação, para identificar novas fases cristalinas nas amostras com adição simultânea de rejeitos: CII 30RNI+15RAI e CII 30RNI+30RAI. Nas amostras CII 30RNI+15RAI e CII 30RNI+30RAI, Figure 4.51, detectou-se todos os compostos identificados na amostra CII, além de picos adicionais devido à adição dos rejeitos catalíticos: Silicato de cálcio e alumínio hidratado, Silicato de alumínio e sódio hidratado, e Hidróxi carbonato de óxido de ferro alumínio e cálcio hidratado (MELCHERT et al., 2011a). Quando se aumenta a quantidade do rejeito RAI na formulação, aumenta também a intensidade destes picos.

Figura 4.51 – Difrátogramas das amostras solidificadas CII 30RNI+15RAI e CII 30RNI +30RAI após 28 dias de hidratação.

No estudo de E/S dos rejeitos com cimento, a areia foi empregada como material inerte nas amostras, e nos difratogramas das argamassas é possível identificar claramente as fases cristalinas referentes ao quartzo, Figuras 4.52 e 4.53.

Os difratogramas das pastas e das argamassas apresentaram fases similares, porém observou-se a particularidade referente aos picos de quartzo

devido à adição da areia nas amostras de argamassa. Ocorreram também mudanças significativas na intensidade dos picos, que se deve às diferentes proporções de matérias-primas com a adição da areia.

Figura 4.52 – Difratograma da amostra solidificada CPIIMS após 28 dias de hidratação.

A análise de DRX permitiu identificar as fases cristalinas presentes nas pastas solidificadas e constatar o produto complexo de hidratação do alumínio. Os hidróxidos de alumínio e de níquel não foram identificados por estarem possivelmente em forma não cristalina ou baixo teor não detectável por DRX (MELCHERT et al., 2012). Estudos realizados por Ortego et al. (1989) detectaram que as fases associadas com os metais pesados no sistema de S/E em matriz de cimento são geralmente pouco cristalinas, pois os metais podem ser “fisicamente” encapsulados pelo C-S-H, sendo sua caracterização bastante difícil.

Os resultados obtidos por DRX estão de acordo com as análises TG/DTG, apresentadas anteriormente, e forneceram informações importantes para as alterações ocorridas na pasta de cimento hidratada com adição dos rejeitos.

Figura 4.53 – Difratoigramas das amostras de argamassas solidificadas CPIIMS 30RNI+15RAI e CPIIMS 30RNI +30RAI após 28 dias de hidratação.

4.4.3 Análises por FRX em pastas e argamassas contendo rejeitos, no período de 28 dias.

Através da técnica de caracterização da composição química por FRX, os teores dos óxidos foram determinados e serviram para conhecimento dos constituintes das amostras estabilizadas/solidificadas após 28 dias de hidratação.

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os teores (% em massa) dos óxidos e perda ao fogo, obtidos na análise de FRX. Realizou-se análise nas amostras controle, pasta de cimento e argamassa sem adição de rejeitos, e nas amostras com adição simultânea de rejeitos. De acordo com os resultados, os teores dos óxidos estão bem próximos aos das composições do cimento e da areia, em geral. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Para os elementos de interesse, Al e Ni, verifica-se que os teores obtidos em sua maioria são baixos, o que explica os baixos teores encontrados nos ensaios de lixiviação.

Tabela 4.8 – Análise semiquantitativa das pastas após 28 dias de solidificação, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%

Compostos	CPII	CPII	CPII
		30RNI+15RAI	30RNI+30RAI
Na ₂ O	0,4	0,96	1,02
MgO	1,42	1,07	1,04
Al ₂ O ₃	3,44	4,98	6,02
SiO ₂	18,9	14,89	14,62
P ₂ O ₅	0,13	0,11	0,12
SO ₃	4,00	2,8	2,76
K ₂ O	0,44	0,4	0,34
CaO	60,8	47,6	47,1
TiO ₂	0,3	0,23	0,17
Cr ₂ O ₃	0,05	0,03	0,03
MnO	0,07	0,08	0,06
Fe ₂ O ₃	4,76	3,39	3,2
NiO	0,02	1,04	1,02
CuO	0,02	0,02	0,02
ZnO	n.d.	0,04	0,02
SrO	0,02	0,02	0,02
Cl	0,07	0,54	0,84
PF	4,56	21,8	21,6

Tabela 4.9 – Análise semiquantitativa das argamassas após 28 dias de solidificação, valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%

Compostos	CPIIMS	CPIIMS	
		30RNI+15RAI	30RNI+30RAI
Na ₂ O	0,41	0,59	0,87
MgO	0,99	0,98	1,00
Al ₂ O ₃	3,15	4,00	4,45
SiO ₂	46,8	34,68	36,76
P ₂ O ₅	0,12	0,10	0,12
SO ₃	3,75	3,26	2,93
K ₂ O	0,51	0,42	0,45
CaO	34,3	41,7	39,7
TiO ₂	0,27	0,24	0,24
Cr ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02
MnO	0,04	0,04	0,07
Fe ₂ O ₃	2,34	2,89	2,78
NiO	0,02	0,60	0,43
CuO	0,01	0,01	0,01
ZnO	0,04	0,02	0,02
SrO	0,07	0,05	0,06
Cl	0,05	0,29	0,4
PF	7,13	10,1	9,69

Outros componentes que poderiam ser passíveis de preocupações são o Na₂O e os íons cloreto. Os cloretos podem ser utilizados como aceleradores de pega, porém são problemáticos para concretos armados, pois o cloreto ataca o aço das armações (BAUER, 2000).

O teor de cloretos representa a somatória de íons de cloreto livres e combinados, na matriz de cimento podem se apresentar em diferentes estados:

fisicamente adsorvidos no C-S-H; livres na solução aquosa dos poros; e quimicamente combinados na forma de sal ou cloroferratos (CAVALCANTI FILHO, 2010). Os cloretos livres são considerados nocivos à armadura, e em alguns casos os cloretos combinados tornam-se livres através da carbonatação e de elevada temperatura no concreto (CAVALCANTI FILHO, 2010).

Observa-se através dos resultados, apresentados na Tabela 4.8 e 4.9, um maior teor de sódio comparado ao cloreto. Calculou-se quanto de sódio corresponderia ao cloreto de sódio e quanto seria de óxido de sódio, concluindo-se que provavelmente todos os íons de cloreto estão na forma de cloreto de sódio, que tem grande facilidade de dissolução em água e com alta mobilidade, podendo ser facilmente lixiviado da matriz de cimento.

4.5 ANÁLISES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A análise de resistência à compressão foi realizada nas amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.

Para o cimento utilizado, a resistência à compressão de acordo com o fabricante é de 32 MPa para uma razão mássica água/cimento de 0,54.

Para a argamassa, sem adição de rejeitos, procedeu-se análise comparativa dos ensaios de compressão utilizando duas dimensões de cilindros (50x100 e 25x50) mm, (diâmetro x altura). Obteve-se como resultado a resistência média de 40,8 MPa e desvio padrão de 0,6 MPa para as amostras preparadas com o “mini” cilindro, e 41,6 MPa e desvio padrão de 1,0 MPa para as amostras utilizando cilindro de tamanho 50x100 mm, Figura 4.54. Após a avaliação dos resultados, adotou-se a utilização dos “mini” cilindros para realização dos ensaios.

Outros estudos foram realizados com “mini” cilindros, Cordeiro (2006) optou por utilizar corpos-de-prova “mini” cilíndricos devido à pequena disponibilidade de materiais para as análises, e realizou os ensaios com cimento sem adições e com relação mássica areia/cimento e água/cimento iguais a 3 e 0,52, respectivamente. Obteve como resistência média 35,3 MPa e desvio padrão de 1,9 MPa para cilindros de dimensão (50x100)mm e, 37,4 MPa com desvio padrão de 1,9 MPa para os “mini” cilindros de dimensão (25x50) mm.

Figura 4.54 – Valores médios de resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de argamassas com dimensões (25x50) mm e (50x100) mm, de diâmetro *versus* altura.

Os valores médios de resistência à compressão obtidos para as amostras com adição de rejeitos, solidificadas e estabilizadas após 28 dias de hidratação, estão entre 16,8 e 30,2 MPa. A Figura 4.55 apresenta um corpo de prova após ruptura durante a realização do ensaio.

Através da Figura 4.56, observa-se que a adição de areia às formulações aumenta a resistência à compressão. Para a amostra 30RNI+15RAI obteve-se um aumento na resistência de aproximadamente 23% utilizando a areia na formulação, e para amostra 30RNI+30RAI o aumento foi de 22%. Para as pastas observa-se um desvio padrão maior comparado às amostras de argamassa. Um outro fator responsável pelo aumento da resistência mecânica é a formação de hidróxido de cálcio nas amostras que está vinculada ao silicato de cálcio hidratado (tobermorita). Esta quantificação foi realizada nas análises de TG/DTG onde as amostras 30RNI+15RAI apresentaram maior geração de hidróxido de cálcio.

Figura 4.55 – Corpo de prova após ruptura.

Figura 4.56 – Resultados médios de resistência à compressão para amostras solidificadas após 28 dias de hidratação do cimento.

A menor resistência à compressão obtida para as amostras de argamassa contendo adição de rejeitos comparada com a argamassa referência, pode ser atribuída a dois fatores: à própria adição dos rejeitos nas formulações e também ao aumento da relação água/sólidos nas amostras contendo os rejeitos.

Ensaaios realizados com a argamassa CPMS 30R_{Ni}, obteve-se resistência média de 29,3 MPa e desvio padrão de 0,6. Nos ensaios realizados com a argamassa CPMS 30R_{AI} o resultado obtido foi 30,2 com desvio padrão de 0,8. Embora o rejeito R_{Ni} prolongue o período de pré-indução retardando a reação de hidratação do cimento nas etapas iniciais, após 28 dias de cura o resultado de resistência está próximo ao obtido com a amostra utilizando a adição do rejeito R_{AI}.

Alberoni (2005) realizou ensaios de compressão com blocos de concreto simples não estrutural utilizando resíduo catalítico contendo níquel, os ensaios foram realizados com 28 e 42 dias de hidratação, identificando que ocorreu um aumento da resistência mecânica com o aumento do tempo de cura. Stephan et al. (1999) detectaram que a resistência das argamassas contendo níquel foi igual ou maior comparada a amostra controle.

Silva (2005) realizou ensaios de compressão aos 28 dias utilizando a adição de 30% do rejeito catalítico contendo alumínio na argamassa. A formulação contendo rejeito apresentou um aumento de 7% na resistência a compressão em comparação a argamassa controle.

No Brasil não há uma legislação específica sobre materiais S/E, para avaliação do processo de S/E das formulações quanto a resistência à compressão, utilizou-se como referência alguns modelos já existentes, que constam na Tabela 4.10, utilizados também por outros autores. Detectou-se que todos os resultados obtidos de resistência à compressão viabilizam a aplicação do processo de S/E sem restrição, valores acima de 0,34 MPa.

Em seu trabalho, Pinto et al., (2010) avaliaram o processo de S/E em cimento Portland com adição de resíduo contendo cromo. A presença do resíduo diminuiu a resistência à compressão, efeito oposto foi detectado com adição de aditivos (argilas) nas amostras, comparado a amostra controle. Entretanto, todas as composições obtiveram resistência mínima acima de 0,34 MPa, valor necessário para a viabilidade do processo de S/E de acordo com o Protocolo do Canadá.

A geração de resíduos industriais implica em seu tratamento e/ou disposição de maneira segura evitando a degradação das áreas onde estes resíduos são normalmente depositados. A utilização de subprodutos industriais como matéria-prima alternativa para obtenção de produtos de construção civil vêm ganhando mais importância no aspecto ambiental e em novos desafios tecnológicos.

Tabela 4.10 – Parâmetros utilizados para avaliar materiais S/E

Países e / ou normas	Resistência Mecânica	Critérios para o material S/E
Canadá (Protocolo do Canadá) ¹	≥ 0,35 MPa	Parâmetro para avaliar a viabilidade do material S/E.
Canadá (WTC) ²	≥ 3,5 Mpa	Aterro sanitário industrial.
	≥ 0,35 MPa	Aterro de resíduos urbanos.
Estados Unidos (U.S EPA) ³	≥ 0,35 MPa	Aterro sanitário.
Holanda ³	De 3 a 5 MPa	Aplicação do resíduo S/E como material de camada de base de rodovias.
Holanda e França ³	≥ 1 MPa	Aterro
Itália ³	≥ 2,94 MPa	Parâmetro para avaliar o material S/E sem especificar utilização ou disposição.
Reino Unido ³	De 4,5 a 7 MPa	Aplicação do resíduo S/E como material de camada de base.
	De 10 a 15 MPa	Aplicação do resíduo S/E como material de cobertura.

Fonte: (1) Stegemann; Buenfeld (2003); (2) Spence e Shi (2005) e (3) Brito (2007).

Nota: WTC – Wastewater Technology Center.

Para avaliar os resultados de resistência à compressão para os materiais E/S utiliza-se a norma brasileira de diversos setores, como: cimento e concreto NBR 7215:1996, específica para avaliar cimento Portland; setor cerâmico para alvenaria NBR 7170:1986, aplicada para avaliar materiais maciços, sendo que os parâmetros variam em função do uso final (BRITO 2007; BRITO; SOARES, 2009).

Vários autores estudam a possível aplicação dos materiais S/E com cimento, na construção civil. Pietrobon et al. (2002) estudaram a S/E do lodo gerado em lavanderia têxtil, obtendo resultados acima de 10 MPa nos ensaios de resistência à compressão, tendo como conclusão a possibilidade de reutilização do material como argamassa de construção. Galindo et al. (2002) estudaram a S/E de resíduos em suspensão da indústria têxtil, os resultados mecânicos obtidos foram maiores que 10

MPa, aos 28 dias, sinalizando a possível utilização como material de construção civil secundário, sem função estrutural. Pablos (2008) estudou a reutilização de areias de fundição aglomeradas com argila aplicando o processo de S/E em cimento, concluindo a viabilidade técnica para aplicação na execução de alvenarias.

Os resultados obtidos demonstraram que os valores de resistência à compressão foram maiores que 10 MPa, aos 28 dias. Avaliando somente o item de resistência mecânica, as amostras solidificadas poderiam ser utilizadas como material de construção civil secundário, sem função estrutural.

4.6 ANÁLISES DE LIXIVIAÇÃO

A análise de lixiviação avalia o grau de eficiência do processo de fixação dos metais presentes na matriz de cimento, resultantes da aplicação da técnica de S/E.

Vários trabalhos descrevem a aplicação do processo S/E com aglomerantes, e avaliam as propriedades químicas das matrizes solidificadas através de ensaios de lixiviação (LIN et al., 2001; CAUDURO, 2002; OLIVEIRA, 2003; POLLETINI; POMI, 2003; MALVIYA; CHAUDHARY, 2006; BRITO; SOARES, 2009).

Para verificar a estabilidade dos componentes níquel e alumínio presentes nas pastas e argamassas solidificadas, foram realizados ensaios de lixiviação de acordo com a norma vigente, ABNT-NBR-10.005 (2004), e os resultados constam na Tabela 4.11.

As pastas obtiveram maior concentração dos compostos, alumínio e níquel, comparado às argamassas de formulações semelhantes. Este fato pode ser associado à menor resistência mecânica obtida nas pastas e a adição da areia nas argamassas. O aumento da absorção em água nos produtos E/S diminui a resistência à compressão, podendo beneficiar o aumento da lixiviação nas matrizes (BRITO; SOARES, 2009); e segundo estudos de Pablos (2008), a sílica ativa contribui para o aumento da eficiência de fixação dos metais Al, Fe e Cr nas matrizes de cimento Portland.

Nas amostras com adição simultânea dos rejeitos, detectou-se que quanto maior a adição do rejeito RAI na formulação maior a concentração de alumínio encontrada no ensaio de lixiviação. De acordo com Hekal et al (2011), a taxa de

lixiviação é fortemente dependente da concentração e da solubilidade dos contaminantes e da permeabilidade da matriz de cimento.

Quanto à concentração de níquel nas amostras com adição simultânea dos rejeitos, observou-se que os valores indicam boa eficiência de fixação do composto. Outros autores obtiveram também um alto grau de imobilização do íon Ni(II) em diversas pastas de cimento (HEKAL et al., 2011).

A eficiência da imobilização química do cimento Portland de rejeitos contendo metais está relacionada à absorção do resíduo dentro da matriz de cimento; à adsorção na superfície da tobermorita formada no processo; à precipitação dos metais na forma de hidróxidos e à formação de silicatos com cálcio e o metal do rejeito (PINTO, 2005).

Tabela 4.11 - Concentração de alumínio e níquel nas amostras em mg/L

Formulações	Níquel (mg/L)	Alumínio (mg/L)
CPII	0,02	0,52
CPII 30RAI	0,02	1,86
CPII 30RNi	0,21	0,55
CPII 30RNi + 15RAI	0,14	1,61
CPII 30RNi + 30RAI	0,12	2,34
CPIIMS	0,01	0,55
CPIIMS 30RAI	0,01	1,37
CPIIMS 30RNi	0,12	0,55
CPIIMS 30RNi+15RAI	0,03	1,25
CPIIMS 30RNi +30RAI	0,03	1,91

A periculosidade do resíduo é descrita na NBR 10.004 (2004) – são considerados perigosos os resíduos cujas fontes de origem estão listadas nos anexos A e B ou possuir substâncias constantes no anexo C (consta o níquel).

A norma ABNT-NBR 10.004 (2004) – Resíduos Sólidos – Classificação, não determina a concentração máxima dos metais alumínio e níquel no lixiviado. Pablos (2008), Brito e Soares (2009), entre outros autores, detectaram a necessidade de especificações para caracterização do produto final resultante da E/S, no Brasil. Muitas vezes, os materiais de S/E são avaliados de maneira diferenciada com

relação aos critérios de imobilização dos contaminantes e não dispõe de normas referentes ao desempenho do material aplicado em algum setor produtivo.

A Norma Australiana (NSW EPA, 1999) determina: alumínio máximo 5 mg/L e níquel ≤ 2 mg/L para disposição do resíduo em aterros, esta norma foi adotada por alguns autores (ALBERONI, 2005 e SILVA, 2005). Conforme descrito na Tabela 4.10, em relação aos ensaios de lixiviação, todas as formulações analisadas conferiram aos resíduos a estabilidade necessária aos componentes: níquel e alumínio.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

- Pode-se concluir que as técnicas aplicadas permitem entendimento e avaliação quanto à utilização simultânea dos dois resíduos catalíticos no processo de sua estabilização e solidificação (S/E) em pastas de cimento Portland e argamassas.
- Através da técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) verifica-se os estágios iniciais da solidificação dos rejeitos com cimento, evidenciando-se os efeitos de retardamento e aceleração, respectivamente, devido à presença de RNi e RAl.
- Quando é utilizado apenas o rejeito RNi, quanto maior o seu teor adicionado maior é seu efeito de retardamento no processo de solidificação durante a formação da tobermorita e do hidróxido de cálcio, e este efeito é uma função linear do conteúdo adicionado.
- Na utilização apenas do rejeito RAl, quanto maior o seu teor adicionado, maior é seu efeito de aceleração no processo de solidificação devido ao aumento da formação inicial de etringita, porém este efeito não diminui linearmente com o aumento do conteúdo adicionado do rejeito RAl.
- Durante a utilização simultânea dos dois rejeitos catalíticos no processo de S/E em cimento, existe um efeito sinérgico, o que permite condições mais práticas de hidratação comparadas com a utilização separada de cada rejeito, sendo possível identificar composições relevantes para aplicação no processo industrial.
- Associando-se os dados de difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG) e análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) pôde-se analisar o comportamento das principais espécies químicas na hidratação do cimento. Aplicadas para as etapas iniciais de hidratação obteve-se resultados semelhantes nos efeitos de aceleração e retardamento do processo.

- A aplicação de análises TG/DTG em processos de solidificação mostrou-se uma técnica eficiente para acompanhamento e quantificação dos principais produtos formados com adição dos rejeitos, estando ou não na forma cristalina, durante a hidratação do cimento. A visualização das curvas TG/DTG junto com a quantificação indicam que, após 28 dias de hidratação, de forma geral, a adição do rejeito RAl aumenta a formação de etringita e a adição do rejeito RNi aumenta a formação da tobermorita, com relação a amostra sem adição de rejeito.
- Os ensaios de lixiviação realizados de acordo com a ABNT NBR 10.005 permitiram verificar que para todas as formulações propostas a estabilidade necessária aos componentes níquel e alumínio foi atendida.
- Os resultados demonstraram que os valores de resistência à compressão foram maiores que 10 MPa, aos 28 dias, o que torna possível verificar a aplicação como material de construção civil secundário, sem função estrutural.
- Conclui-se que é viável utilizar a formulação com maior adição de rejeitos simultaneamente, 30RNi+30RAI, apresentando resistência à compressão acima do valor mínimo exigido e os metais lixiviados abaixo do aceitável pela legislação ambiental.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Como sugestão para trabalhos futuros pode-se estudar o comportamento das matrizes de cimento com adição dos rejeitos em idades acima de 28 dias para verificar se ocorrem alterações na perda de água combinada das amostras, e recomenda-se também a realização de ensaios de resistência mecânica nas mesmas idades.
- Com relação à aplicação dos rejeitos na construção civil, recomenda-se realizar todos os ensaios identificados nas normas pertinentes, a partir da amostra com adição simultânea dos rejeitos solidificada, verificando assim sua viabilidade técnica.

- Desenvolver estudos de solidificação e estabilização dos rejeitos com outros tipos de cimento (Tipo I, III, IV e V) para verificar se são conseguidas maiores resistências mecânicas finais visando ampliar campos de aplicação dos produtos finais obtidos.
- Realizar estudos com incorporação de materiais pozolânicos nas formulações tendo como objetivo a substituição parcial do cimento.

REFERÊNCIAS

ADERNE, R.S. Solidificação e estabilização de rejeito de curtume com cimento de alto forno. 2005. 140 p. Tese (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

AFONSO, J.C.; SILVA, N.; SALVATO, G.N.; BUSNARDO, R.G. Recuperação de metais de catalisadores de hidrorefino usados via fusão com KHSO_4 . Nota Técnica. Quim. Nova, v.29, p. 856, 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>. Acessado em 15 agosto 2010.

AITCIN, P.C. Concreto de alto desempenho. São Paulo: Pini, 2000.

ALBERONI V.G. Solidificação/Estabilização de resíduos industriais: processo para um resíduo contendo níquel. 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

AMBIENTE BRASIL Acidentes ambientais. 2011. Disponível em: <http://www.ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/acidentes_ambientais.html> Acessado em 18 novembro 2011.

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J.; Hydration reaction and hardening clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. Cem. Concr. Res., v. 15, p. 83-88, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM – E 1269-05). Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, 2005.

ANTONIASSI, J.L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA. 2010. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). 2011. Disponível em: <<http://www.abcp.com.br>>. Acessado e contato telefônico – 14 agosto 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2004. 2004. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em: 23 agosto 2010.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2005. 2005. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em: 23 agosto 2010.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2006. 2006. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em: 23 agosto 2010.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2007. 2007. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em: 23 agosto 2010.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2008. ABRELPE, 2008. Solicitado pelo site: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em: 14 outubro 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7.170 – Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. 1986.

_____. NBR-7.214 – Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. 1982.

_____. NBR 7.215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. 1996.

_____. NBR 9.479 – Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova – Especificação. 2006.

_____. NBR-10.004 - Resíduos Sólidos – Classificação. 2004

_____. NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento. 2004.

_____. NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento. 2004.

_____. NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos – Procedimento. 2004.

_____. NBR 11.578 – Cimento Portland composto. 1991.

BARTH, E.F.; PERCIN, P. Stabilization and Solidification of hazardous wastes - Pollution technology review. V. Park Ridge, Noyes Data, 1990.

BAUER, L.A.F. Materiais de Construção. 5ª ed., v.1. Editora LCT – Livros Técnicos e Científicos S.A. Minas Gerais, 2000.

BRASIL. Lei n.º 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> .Acesso em: 18 fevereiro 2012.

BRITO, A.L.F. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da solidificação/estabilização de resíduos. 2007. 179 p. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

BRITO, A.L.F.; SOARES, S.R. Assessment of integrity and retention of heavy metals in materials stabilized by solidification. Eng. Sanit. Ambient. v.14, p. 39-48, 2009.

CAUDURO, F. Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos. XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária Y Ambiental, México, 2002. CAVALCANTI FILHO, A.N. Contribuição ao controle tecnológico de concretos estruturais de cimento Portland em ambientes marítimos. 2010. 334 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CHANEM, R.; FARAG, H.; ELTAWHEEL, Y.; OSSMAM, M.E. Electro-winning of Ni from spent nickel catalyst leachate with sulphoric acid. *Intern. J. Chem. Eng. Res.* v.2, p. 132-142, 2009.

CHEN, Q.Y.; TYRER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization – A review. *Waste Manag.* v.29, p. 390-403, 2009.

CHEREN DA CUNHA, A.L.; GONÇALVES, J.P.; CARTLEDGE, F.K.; FILHO, R.D.T.; DWECK, J. Evaluation of the metakaolin pozzolanic reactivity in cement pastes. *Mater. Sci. Forum*, v.591-593, p.827-832, 2008.

CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.*, v.89, p. 165-175, 2002.

COELHO, A.C.V. Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (LMPSOL) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio. 2008. 1v. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CONNER, J.R.; HOFFNER, S.L. A critical review of stabilization/solidification technology - Critical reviews. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, p. 397-462, 1998.

CORDEIRO, G.C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. 2006. 435 p. Tese (Doutorado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CUNHA, A.L.C.; LEMOS, M.S.; METH, S.; GONÇALVES, J.P.; DWECK, J. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.106, p.805-809, 2011.

D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. Lixo Municipal – Manual de Gerenciamento Integrado, SP, IPT: CEMPRES, 2000.

DIPAK, J.; GAROLE SWANT, V.A.D. Simultaneous Recovery of Nickel and Aluminum from spent reformer catalyst. 23rd Annual Conference of the Indian Council of Chemistry, India, 2005.

DUVAL C.L. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publishing Company. p. 104-122 e 222-236. 1953.

DWECK, J.; SANTOS, P.S. Protótipo de Sistema para análises termogravimétricas. *Cerâmica*, v.35, p. 169-175, 1989.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Controle de qualidade de cimento Portland composto por termogravimetria. *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, SC, p.37.901-37.911, 1999.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochim. Acta*, v.346, p. 105-113, 2000.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V. Solidification/stabilization of a tannery waste with blended cement and wyoming bentonite. *J. Environ. Sci. Heal.*, v.40, p. 715-740, 2000a.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; ADERNE, R.S.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F. Evaluation cement hydration by non-conventional DTA – An application to waste solidification. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.71, p.821-827, 2003.

DWECK, J.; ADERNE, R.S. Efeito da presença de material pozolânico na solidificação de rejeito de curtume. *Anais do III Seminário sobre Prevenção e Controle da Poluição e Reciclagem de Rejeitos*, p. 20-29, 2007

DWECK, J.; ALBERONI, V.G.; SILVA, D.M.; YOKOYAMA, L. Uso da análise térmica diferencial não convencional em estudos de estágios iniciais de solidificação de rejeitos. *Anais do III Seminário sobre Prevenção e Controle da Poluição e Reciclagem de Rejeitos*, p. 1-9, 2007

DWECK, J.; PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M. Study of a brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.92, p.121-127, 2008.

DWECK, J.; CHEREM DA CUNHA, A.L.; PINTO, C.A.; GONÇALVES, J.P.; BÜCHLER, P.M. Thermogravimetry on calcined mass basis – Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.97, p. 85-89, 2009.

DWECK, J. Thermal Analysis fundamentals and applications on pollution control. *Proceedings of IV International Conference on Pollution Prevention and Control*, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ERDEM, E; GÜNAY, M.E.; DONAT, R. Hydration and mechanical properties of Portland cement containing eloxal waste from aluminum industry. *J. M. Proces. Technol.*, v.136, p.35-38, 2003.

EYER, C. Qualidade Ambiental. O desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente. 1^o edição Brasil, Pioneira – ABIMAQ; SINDIMAQ. 1995.

FELDMAN, S.B. et al. Phase composition and reaction kinetics of OPC hydration by in situ transmission XRD using a focusing elliptical mirror. 2007. In. *International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Proceedings... Cd-room, 2007.

FERNANDES, M.B.C. Valorização de sacarídeos por hidrólise / hidrogenação catalítica em reator trifásico mecanicamente agitado, 2001, 103 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2001.

FREEMAN, H.M.; HARRIS, E.F. Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. – Hazardous Waste Remediation Innovative Treatment Technologies. Lancaster: Technology Publishing, Chapter 27, 1995.

FREY, H.C.; HERRERA, E.; TITTLEBAUM, M.E.; YANG, S.L. Immobilisation mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement. Environ. Sci. Technol., v.24, p.867-873, 1990.

GALINDO, R.M.; MARTINS, A.S.; PIETROBON, C.E.; PIETROBON, C.L.M. Reaproveitamento dos resíduos sólidos em suspensão da Indústria Têxtil. 2002. XI Encontro Annual da Iniciação Científica. Maringá, Paraná, 2002.

GAWLICKI, M.; WCZELIC, W.N.; BAK, L. Calorimetry in the studies of cement hydration – Setting and hardening of Portland cement – calcium aluminate cement mixtures. J. Therm. Anal. Calorim. v.100, p.571-576, 2010.

GINEYS, N.; AOUAD, G.; SORRENTINO, F.; DAMIDOT, D. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. Cem. Conc. Res., v. 41, p.1177-1184, 2011.

GLASSER, F.B. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. J. Hazard. Mater., v.52, p. 151-170, 1997.

GOBBO, L.A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland, 2009, 273 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GRIMBERG, E. Análise “Pontos altos e baixos da Nova Política Nacional de Resíduos Sólidos”. Estadão, 2010. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/vidae,analise-pontos-altos-e-baixos-da-nova-politica-nacional-de-residuos-solidos,586738,0.htm>2010. Acessado em 18 dezembro 2011.

GÜNTHER, W.M.R. Resíduos Sólidos no Contexto da Saúde Ambiental. 2008. 136 p. Tese (Livre Docente). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GÜNTHER, W.M.R. Resíduos Sólidos no Contexto da Saúde Ambiental. 2008. 136p. Tese (Livre Docente). Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2008, apud FMENCNS – Federal Ministre for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety – Waste situation in Germany – atualizado em 2006. Disponível em : http://www.bmu.de/english/waste_management.php. Acessado em 2008.

HEKAL, E.E.; HEGAZI, W.S.; KISHAR, E.A.; MOHAMED, M.R. Solidification/Stabilization of Ni (II) by various cement pastes. Constr. Build. Mater., v.25, p.109-114, 2011.

HEKAL, E.; KISHAR, E.; HEGAZI, W.; MOHAMED, M. Immobilization of Co(II) ions in cement pastes and their effects on the hydration characteristics. J. Mater. Sci. Technol., v.27, p.74-80, 2011a.

HILLS, C.; POLLARD, S.J.T. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics os cement-solidified hazardous waste forms. J. Hazard. Mater., v.52, p.171-191, 1997.

HOLTEN, C.L.M.; STEIN, H.N. Influence of quartz surfaces on the reaction $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + Water$. Cem. Conc. Res., v.7, p. 291-296, 1977.

IVINDRA, P.; WILL, H. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. Cem. Conc. Res., v.35, p.1155-1164, 2005.

JANTZEN, C.; JOHNSON, A.; READ, D.; STEGEMANN, J.A. Cements in waste management. Adv. Cem. Res., 4v.22, p. 225-231, 2010.

JEZO, L.; PALOU, M.; KOZANKOVA, J.; IFKA, T. Determination of activation effect of $Ca(OH)_2$ upon the hydration of BFS and related heat by isothermal calorimeter. J. Therm. Anal. Calorim., v.101, p.585-593, 2010.

KADRI, E.H.; DUVAL, R. Hydration heat kinetics of concrete with silica fume. Constr. Build. Mater., v.23, p.3388-3392, 2009.

KINDNESS, A.; LACHOWSKI, E.E.; MINOCHA, A.K.; GLASSER, F.P. Immobilisation and fixation of molybdenum (VI) by Portland cement. Waste Manag. v.14, p.97-102, 1994.

KRAMER, M.E.P – A Questão Ambiental e os Resíduos Industriais. Disponível em: <<http://Br/monografias.com/trabalhos/resíduos-industriais/resíduos-industriais.shtml>> , 2007. Acessado em: 08 maio 2009.

LAWRENCE, C.D. The constitution and specification of Portland cements. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, p.129-193, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C_3S . J. Hazard. Mater., v.56, p.21-34, 1997.

LIN, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C.; KIRK, D.W. Heavy metals speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. J. Hazard. Mater., v.82, n.3, p.215-230, 2001.

LOU, W.; GUAN, B.; WU, Z. Calorimetric study of ternary binder of calcium aluminate cement, Portland-limestone cement and FGD gypsum. J. Therm. Anal. Calorim., v.101, p.119-127, 2010.

LU, J.C.S.; EICHENBERGER, B.; STEARNS, R.J. Leachate from municipal landfills- production and management. Noyes publication, Park Ridge, 1985.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, E-papers, Serviços Editoriais Ltda. p. 257-258, 2001.

MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E. Cement components and their phase relations. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 95-129, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. J. Hazard. Mater., v.B137, p.207-217, 2006.

MELCHERT, M.B.M.; VIANA, M.M.; LEMOS, M.S.; DWECK, J.; BÜCHLER, P.M. Simultaneous solidification of two catalyst wastes and their effect on the early stages of cement hydration. J. Therm. Anal. Calorim., v.105, p.625-33, 2011.

MELCHERT, M.B.M.; VIANNA, M.M.; DWECK, J.; BÜCHLER, P.M. Estudo da solidificação de dois rejeitos catalíticos utilizando cimento Portland. In: V Encontro dos usuários das técnicas Termoanalíticas IQSC/USP. v.1, 2011. São Carlos. Anais..., São Paulo, p.115-119, 2011a.

MELCHERT, M.B.M.; VIANNA, M.M.; DWECK, J.; BÜCHLER, P.M. Estudo da solidificação de dois rejeitos catalíticos em argamassa. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análises Térmicas e Calorimétricas. 2012. São José dos Campos. Anais..., São Paulo, p.01-04, 2012.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. 3th Ed., Edited by McGraw-Hill, United States of America, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Plano Nacional de Resíduos Sólidos – versão preliminar para consulta pública, set/2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acessado em: 03 março de 2012.

MINOCHA, A.K.; JAIN, N.; VERMA, C.L. Effect inorganic materials on solidification of heavy metal sludge. Cem. Concr. Res., v.33, p.1695-1701, 2003.

MONTEIRO et al. Gestão Integrada de Resíduos Sólidos – Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos, IBAM, 2001. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/cartilha4/apresentacao/dados.php>> . Acessado em: 08 outubro 2010.

MORAIS, L.C. Caracterização, em escala de laboratório, do produto proveniente da calcinação do lodo de esgoto resultante do tratamento de águas residuais. 2006, 120 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica –Universidade de São Paulo, 2006.

MOURA, C.L. Íons metálicos (Al, Fe, Mn e Pb) associados a aterros (Sanitário e Industrial) no município de Tremembé/SP. 2008. 122 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MULHOLLAND, K.L.; DYER, J.A. Pollution prevention: methodology, technologies and practices. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

NEVES JUNIOR, A.; FILHO, R.D.T.; FAIRBAIRN, E.M.R.; DWECK, J. Early stages hydration of high initial strength Portland cement – Part I – Thermogravimetric analysis on calcined mass basis. J. Therm. Anal. Calorim., DOI:10.1007/510973-012-

2256-Z, p.1-7, 2012.

NEW SOUTH WALES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AUTHORITY (NSW EPA). Environmental Guidelines: Assessment, Classification & Management of Liquid and Non-Liquid Wastes (ISBN 0 7313 0215 X, EPA 99/21), Sydney, Australia, EPA 1999.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 241-297, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

OLIVEIRA, D.M. Aplicação da técnica de solidificação e estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita, 2003. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação de engenharia ambiental da UFSC, Santa Catarina, 2003.

ORTEGO, J.D.; JACKSON, S.; YU, G.S.; et al., Solidification of hazardous substances – a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. J. Environ. Sci. Health, v.A4, p.589-602, 1989.

PABLOS, J.M. Estudo para reutilização do resíduo sólido constituído pelas areias de fundição aglomerados com argila, através a técnica de solidificação/estabilização em matrizes de cimento Portland, para aplicação no setor de construção civil. 2008. 139 p. Tese (Doutor) – Departamento de Arquitetura e Urbanismo de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BLONKOWSKI G. Investigation of cement early hydration in the presence of chemically activated fly ash – Use of calorimetry and infrared absorption methods. J. Therm. Anal. Calorim., v.93, p.769-776, 2008.

PAWLOWSKY, U.; LEITE, B.Z. Alternativas de minimização de resíduo em uma indústria de alimentos da região metropolitana de Curitiba – Nota Técnica – 05/04/2005.

PDF2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007). Banco de dados disponibilizado para consulta pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Universidade de São Paulo. Acessado em 2011 e 2012.

PIETROBON, C.L.; ANDRADA, C.M.G.; BERGAMASCO, R.; PIETROBON, C.E. Estudos preliminares sobre solidificação/estabilização de lodo de tratamento de lavanderia têxtil para reutilização como argamassa de construção: Exame de caso para Maringá. Acta Scientiarum, v.24, n.6, p.1659-1664, 2002.

PINTO, A.F. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. 2005. 229p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PINTO C.A., DWECK J., SANSALONE J.J., CARTLEDGE F.K., TITTEBAUM M.E., BÜCHLER P.M. Early stages of solidification/stabilization of storm water runoff solid residuals in cement. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.80, p. 715-720, 2005.

PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M.; DWECK, J. Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration – Evaluation by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.87, p.715-720, 2007.

PINTO, C.A. et al. Evaluation of S/S process of tannery waste in cement by structural and mechanical analysis. *Mat. Sci. Forum.* V.660-661, p. 1130-1136, 2010.

POLETTINI, A.; POMI, R. Modeling heavy metal and anion effects on physical and mechanical properties of Portland cement by means of factorial experiments. *Environ. Technol.*, v.24, p. 231-239, 2003.

POON, C.S.; PETERS, D.J.; PERRY, R.; BARNES, P.; BARKER, A.P. Mechanisms of metal stabilization in cement based fixation processes. *Sci. Total. Environ.*, v.41, p.55-71, 1985.

POON, C.S.; CLARK, A.I.; PERRY, R. Permeability study of the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cem. Concr. Res.*, v.16, p.161-172, 1986.

QUARCIONI, V.A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – Estudo em pasta. 2008. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V.S. Applications of differential thermal analysis in cement chemistry. Ed. Chemical Publishing Company, New York, 1969.

RATTI, G. Análises químicas na engenharia mineral, 1994, p.83. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

RODELLA, C.B.; KELLERMANN, G.; FRANCISCO, M.S.P.; JORDÃO, M.H.; ZANCHET, D. Textural and Structural Analyses of Industrial Raney Nickel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, p.8612-8618, 2008.

SANCHEZ, L.E. Avaliação Ambiental Estratégica e sua Aplicação no Brasil. Texto preparado como referência para debate na Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.iea.usp.br/iea/aaeartigo.pdf>> Acessado em: 10/12/2011.

SCHEIDEGGER, A.M.; WIELAND, E.; DAHN, R.; SPIELER, P. Spectroscopic evidence for the formation of layered Ni-Al double hydroxides in cement. *Environ. Sci. Technol.* v.34, p.4545-4548, 2000.

SCHEIDEGGER, A.M.; WIELAND, E.; SCHEINOST, A.C.; DAHN, R.; TITS, J.; SPIELER, P. Ni phases formed in cement and cement systems under highly alkaline conditions: an XAFS study. *J. Synchrotron Radiation.* v.8, p.916-918, 2001.

SHI, C.; SPENCE R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes – Critical Review. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p. 391-417, 2004.

SIBBAN, S. Three-stage countercurrent extraction of nickel from spent nickel catalyst. *Indian J. Technol.*, v.31, p.577-580, 1993.

SILVA, D.M. Solidificação/Estabilização de resíduos industriais: processo para um resíduo contendo alumínio. 2005, 99p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, M.A.R.; TESTOLIN, R.C.; GODINHO-CASTRO, A.P.; CORRÊA, A.X.R. Environmental impact of industrial sludge stabilization/solidification products: Chemical or ecotoxicological hazard evaluation? *J. Hazard. Mater.*, v. 192, p.1108-1111, 2011.

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DE CIMENTO (SNIC). Números de 2010 atualizados e resultados preliminares de 2012. Disponível em: < <http://www.snic.org.br>>. Acessado em: 04 abril 2012.

SOUZA, R.B. Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado. 2006. 139 p. Dissertação (Mestre) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SPENCE, R.; SHI, C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton. Ed. CRC, 378 p., 2005.

STEGEMAN, J.A.; BUENFELD, N.R. Prediction of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes. *Waste Manag.*, v.23, p.321-332, 2003.

STEGEMANN, J.A.; ZHOU, Q. Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilisation/solidification with cement. *J. Hazard. Mater.*, v.161, p. 300-306, 2009.

TAYLOR, H.F.W. Cement chemistry. Londo: Thomas Telford Publishing, 1997.

TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H. Handbook of Solid Waste Management. New York: MacGraw – Hill; 2002.

TRIMM, D.L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. Elsevier Science – Appl. Catal. A., v.212, p. 153-160, 2001.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Use and disposal of municipal wastewater sludge. (Report n.EPA 625/10-84-003). Washington: EPA, 1984.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Solidification/Stabilization Resorce Guide. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, Washington, D.C., EPA, 1999.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Hazardous waste management system: identification and listing of hazardous waste: inorganic chemical manufacturing wastes; land disposal restrictions for newly identified wastes; and CERCLA hazardous substance designation and reportable quantities. Federal Register: (n.EPA 65, 55683). EPA, 2000.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. 3ed., IV atualização, Washington, 1992. (SW-846). Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/index.htm>. Acessado em 23 março 2012.

VEDALAKSHMI, R.; SUNDARA, R.A.J.; SRINIVASAN, S.; GANESH, K.B. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. *Thermochim. Acta*, v.407, p.49-60, 2003.

VESPA, M.R.; DAHN, R.; GROLMUND, D.; HARFOUCHE, M.; WIELAND, E.; SCHEIDEGGER, A.M. Speciation of heavy metals in cement-stabilized waste forms: A micro-spectroscopic study. *J. Geochem. Explor.*, v.88, p. 77-80, 2006.

WCZELIK, W.N. Calorimetry in the studies of cement – Pb compounds interaction. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.88, p.291-294, 2007.

WILES, C.C. Solidification/Stabilization Technology. In: *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. Chapter 8. McGraw-Hill, 1989.

WINNEFELD, F.; BARLAG, S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.101, p.949-957, 2010.