

III-206 – INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM EM MATRIZ CIMENTÍCIA PARA FABRICAÇÃO DE BLOCOS AMBIENTALMENTE SEGUROS

Mário Gomes da Silva Júnior⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

André Luiz Figueira de Brito

Graduado em Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

Ana Cristina Silva Muniz

Graduada em Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

Adriana Valéria Arruda Guimarães

Graduada em Química Industrial e em Química (Licenciatura) pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB/PRODEMA/UFPB). Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

Alana Carolyne Crispim

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

Endereço⁽¹⁾: Rua José de Almeida Júnior, 231 - Cruzeiro – Campina Grande - PB - CEP: 58415-645 - Brasil - Tel: (83) 8763-8807 - e-mail: mario.engquimica@gmail.com

RESUMO

O projeto objetiva a aplicação e análise da técnica de estabilização por solidificação a partir da utilização de uma matriz cimentícia para o tratamento do resíduo sólido industrial proveniente do beneficiamento do caulim como alternativa viável e econômica para o tratamento e atenuação de seus contaminantes, seguido da análise de sua viabilidade como aplicação na construção civil. O trabalho foi dividido em 3 etapas: Caracterização e classificação do resíduo de caulim e análise do cimento utilizado, confecção dos corpos de prova com dois níveis de incorporação do resíduo em relação ao agregado miúdo (10% e 40%) e a realização de testes de integridade (resistência à compressão e capacidade de absorção de água) e durabilidade (umidificação e secagem). Os resultados mostraram os diferentes níveis de incorporação de resíduo mostraram-se significativos nos ensaios de capacidade de absorção de água e resistência à compressão, no sentido de que uma maior incorporação de resíduo promove uma maior capacidade a absorção de água da matriz cimentícia, resultando em uma resistência à compressão menor quando comparada a matriz de referência (sem incorporação de resíduo).

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de Caulim, Estabilização por Solidificação, Meio Ambiente, Resíduo Industrial.

INTRODUÇÃO

Técnica de Estabilização por solidificação (E/S)

O objetivo maior da (E/S) consiste na redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007):

- 1) Retenção física em uma matriz sólida;
- 2) Transformação química em uma forma menos solúvel.

A mobilidade dos contaminantes de um determinado material sólido em solventes específicos (meio ácido e meio neutro (água)) é avaliada a partir dos ensaios de lixiviação e solubilização, respectivamente. A utilização da técnica de (E/S) promove uma menor superfície de contato entre o contaminante e o solvente utilizado a partir da confecção de pequenos corpos de prova (CP's), de forma a resultar em uma menor transferência de matéria entre eles. Consiste então em uma forma de encapsulamento dos contaminantes, limitando a emissão de materiais perigosos e contaminantes orgânicos a partir de sua retenção na forma de precipitados na superfície da matriz ou incorporados em seu interior.

A (E/S) pode ser entendida como duas etapas que se completam e ocorrem no momento em que os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes: uma denominada solidificação, que visa encapsular o resíduo, formando um material sólido, o qual não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerantes; e outra denominada estabilização, que confere aos elementos contaminantes alteração das características perigosas, fixando os mesmos na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente (BRITO, 2007).

A disposição de resíduos sólidos industriais de maneira inadequada em áreas não apropriadas incorre em danos ao meio ambiente. Neste sentido, faz-se necessário pesquisar alternativas de tratamento para a posterior disposição e/ou utilização do produto final, sobretudo daquele que contém metais pesados. Com a aplicação da (E/S), os resíduos classificados como Classe I (perigoso) podem ser convertidos para Classe II (não perigoso) apresentando menor toxicidade, solubilidade e lixiviabilidade. O material estabilizado apresentará menor capacidade de contaminação do meio ambiente.

Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos são definidos pela ABNT NBR 10004 como resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Estes resíduos são classificados em duas classes: os perigosos (Classe I), que apresentam pelo menos uma das seguintes características: Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade (determinada a partir da análise das concentrações dos componentes perigosos no ensaio de lixiviação) e patogenicidade. Os resíduos Classe II (não perigosos) são divididos em dois sub-grupos: Classe II-A (não-inertes), que apresentam concentrações de contaminantes maiores que o permitido em meio neutro (água), determinado a partir do ensaio de solubilização, e a Classe II-B (inertes), onde seus contaminantes se solubilizam em água em níveis aceitáveis.

Resíduo de Caulim

O caulim, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ apresenta-se como um material argiloso de baixo custo e de alta disponibilidade (Pires et al, 2014). É uma das argilas industriais mais utilizadas mundialmente, em virtude de suas excelentes propriedades naturais, tais como: brancura, granulometria muito fina das partículas, pequena abrasão e grande inércia ou estabilidade química (Moura, 1981). Apresenta uma grande gama de aplicações, como, por exemplo, nas indústrias de papel, borracha, plásticos, tintas, inseticidas, pesticidas, alimentos, rações, cimentos, fertilizantes e fármacos (ROCHA et al, 2008).

A extração e o beneficiamento do caulim produzem uma enorme quantidade de resíduos, estimada em torno de 80 a 90% do volume bruto explorado (Resende et al, 2008). Dois tipos de resíduos são gerados durante o processamento do caulim, o primeiro oriundo da etapa de separação do quartzo do minério caulim, que representa cerca de 70% do total produzido e é gerado pelas empresas mineradoras na etapa logo após a extração. O outro resíduo origina-se na segunda fase do beneficiamento, que compreende processos de tratamento a úmido, objetivando a separação da fração fina do minério, purificando o caulim e gerando um resíduo na forma de lama (Menezes et al, 2007). Este resíduo é composto principalmente de caulinita e é derivado a partir da centrifugação, separação magnética, processos de branqueamento e filtragem (Pires et al, 2014).

A Tabela 4 mostra a composição do resíduo de Caulim. Nela verifica-se a predominância dos constituintes SiO_2 e Al_2O_3 . Outros constituintes estão em menores proporções como o Fe_2O_3 , K_2O e o TiO_2

Tabela 4 – Composição do resíduo de caulim

Matéria - Prima	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	P.F. ^a
Resíduo de Caulim	52,68	33,57	0,93	5,72	0,12	-----	-----	-----	6,75

^a – Perda ao fogo

Fonte: Rocha, 2008.

As Figuras 4 e 5 mostram padrões de difração de raios-X dos resíduos de caulim estudados por (Rocha et al, 2008) e (Azeredo & Diniz, 2013). Elas indicam que o resíduo é constituído por caulinita, mica e quartzo.

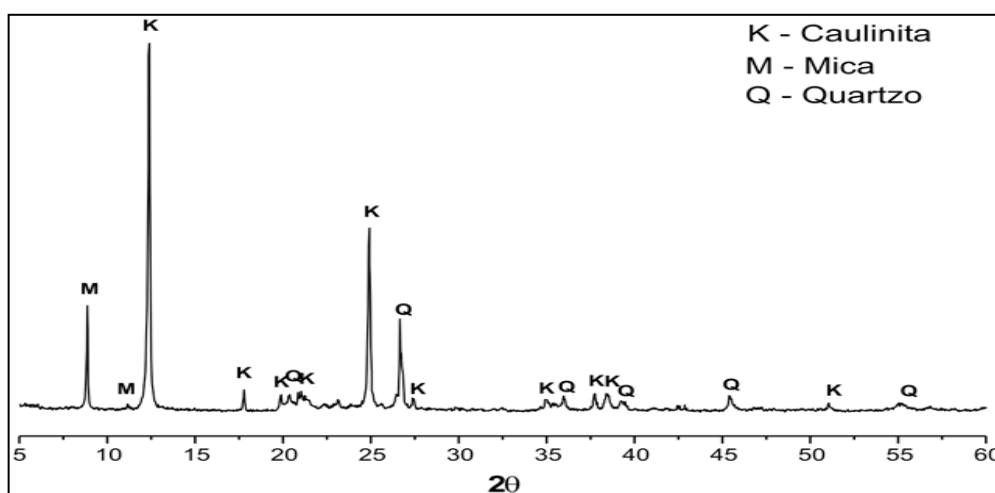


Figura 3 – Padrão de difração de raios-X do resíduo de Caulim

Fonte: (Rocha, 2008)

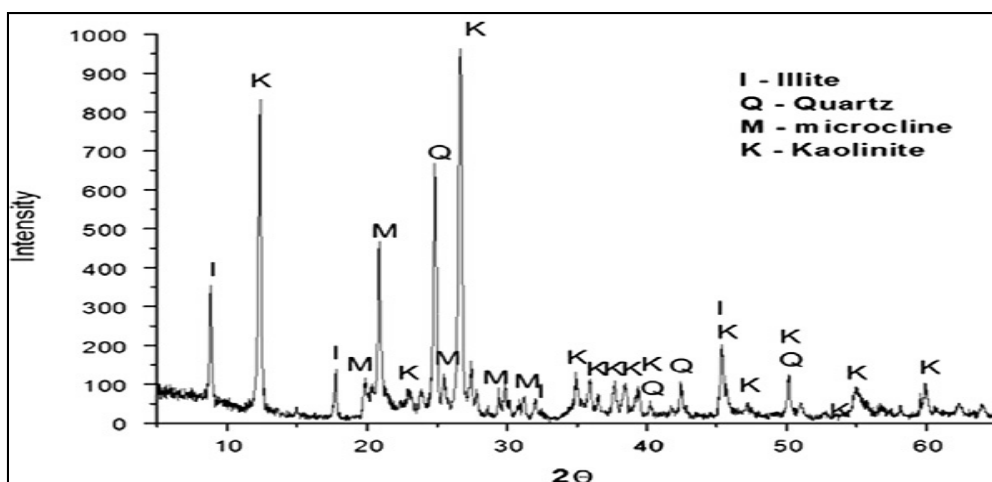


Figura 4 – Padrão de difração de raios-X do resíduo de Caulim

Fonte: (Azeredo & Diniz, 2013)

Quanto à determinação da classe do resíduo (classificação), (Resende, 2008), por meio de ensaios de lixiviação e solubilização, encontrou teores elevados comparados ao LMP (Limite máximo permitido) das concentrações de Cádmio e Manganês, e valores limites quanto à concentração dos elementos Chumbo e Cromo no ensaio de solubilização. No extrato do ensaio da caracterização tóxica (lixiviação) foi encontrado um alto teor de alumínio.

As Tabelas 5 e 6 mostram respectivamente os resultados encontrados nos ensaios de lixiviação e solubilização do resíduo de caulim.

Tabela 5: Lixiviação - Caulim

	Cd	Cl-	Na	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cr	Al	SO ₄
Extrato (mg/L)	0,07	339,5	1.003	0,1	0,01	0,24	<0,01	0,58	0,05	755,44	11,22
Limite ^a (mg/L)	0,5	NE ^b	NE ^b	NE ^b	NE ^b	NE ^b	NE ^b	1,0	5,0	NE ^b	NE ^b

a: ABNT 2004, b: Não-especificado

Fonte: Resende (2008).

Tabela 6: Solubilização - Caulim

	Cd	Cl	Na	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cr	Al	SO ₄
Extrato (mg/L)	0,035	17,5	10,5	<0,01	<0,01	0,35	<0,01	0,01	0,05	0	14,29
Limite ^a (mg/L)	0,005	250,0	200,0	2,0	0,3	0,1	5,0	0,01	0,05	0,2	250,0

^aABNT 2004

Fonte: Resende, 2008.

Na Tabela 7 o valor elevado do teor de Alumínio (755,44 mg/L) no ensaio de lixiviação nos alerta quanto ao destino que esse resíduo deve ter, pois no anexo VII da Portaria MS 2914 de 2011 referente ao padrão organoléptico de potabilidade da água, o VMP do Alumínio é de 0,2 mg/L. Obedecendo a relação do VLP de um componente do ensaio de lixiviação ser 100 vezes maior que o de solubilização podemos deduzir que o VMP de alumínio no ensaio de lixiviação é de 20 mg/L, sendo esse cerca de 38 vezes menor do que o valor encontrado por (RESENDE, 2008). Essa alta concentração de alumínio classifica então o resíduo de caulim em estudo como perigoso (Classe I), pois o mesmo apresenta um alto teor de toxicidade pelo alumínio a partir do ensaio de lixiviação.

Tradicionalmente os resíduos provenientes do caulim são descartados em aterros sanitários e, muito comumente, são jogados diretamente no meio ambiente, sem qualquer tipo de tratamento ou imobilização.

A reciclagem e a reutilização estão entre as principais alternativas na busca pelo desenvolvimento sustentável, tanto pelos fatores econômicos, como pelos ambientais, possibilitando a economia das matérias-primas não renováveis e de energia e reduzindo os impactos ambientais dos resíduos na sociedade moderna (Rocha et al, 2008). A inserção de resíduos sólidos em matrizes cimentícias para aplicação na construção civil, assim como na confecção de materiais cerâmicos, mostra-se então como uma das formas de promover uma diversificação da matéria-prima e atender necessidades ambientais e econômicas.

Foi observado por (Gemelli et al, 2004) que, dependendo da composição química e da distribuição do tamanho de partículas, vários resíduos industriais podem ser usados em argamassas para a construção civil, seja em substituição parcial ao cimento ou ao agregado miúdo. Quanto a aplicação do resíduo de caulim, Monzo et al (1999) e Corinaldesi et al (2005), em suas pesquisas, incorporaram resíduos em argamassas de alvenaria e observaram uma melhora no comportamento mecânico dos corpos de prova, quando de sua utilização com granulometria semelhante ao do resíduo de caulim estudado, atribuindo esse comportamento a uma melhora no empacotamento dos sistemas estudados. (Resende et al, 2008) constatou que a utilização do resíduo, na produção de blocos de alvenaria de vedação cimento-areia em substituição parcial ao agregado miúdo em teores de até 70%, constitui boa alternativa para diminuir o impacto ambiental, sendo uma aplicação com viabilidade econômica. (Rocha et al, 2008) verificou que a substituição da cal por adições de até 20% de resíduo de caulim possibilitou o aumento da resistência de argamassas mistas para alvenaria em até 80%.

Quanto ao ensaio de capacidade de absorção de água (Resende, 2008) verificou que o aumento na quantidade do resíduo de caulim provoca um leve aumento na absorção de água de blocos de vedação.

Argamassa

A argamassa consiste em um produto utilizado no setor da construção civil para diversos fins como: alvenaria de tijolos e blocos, chapisco, emboço, reboco, assentamento de revestimentos e pisos. Composta em sua grande maioria por cimento, areia e cal hidratada em diferentes traços (proporções em volume) de acordo com sua aplicação. A mistura manual da argamassa deve obedecer alguns procedimentos característicos:

1. Medir primeiro o agregado (areia) e espalhar para formar uma camada;
2. Sobre essa camada de areia colocar os aglomerantes (cal hidratada e cimento);
3. Mexer até formar uma mistura homogênea;
4. Amontoar a mistura, abrindo um espaço no meio para adição da água;
5. Adicionar e misturar a água aos poucos, evitando o excesso.

Cimento Portland Composto CP II - E32

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland o cimento Portland consiste em um pó fino com importantes propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que, sob a ação da água, é endurecido. Quando misturado a outros materiais da construção civil (areia, pedra britada, pó-de-pedra e cal) e água em proporções específicas resulta nos concretos e nas argamassas usadas nos mais variados fins dentro da construção civil.

O cimento Portland Composto CP II – E possui em sua composição escórias de alto-forno. Estas são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Apresenta a propriedade de ligante hidráulico muito resistente, ou seja, que reagem em presença de água, desenvolvendo características aglomerantes de forma muito semelhante à do clínquer. A Tabela 8 mostra a composição característica do cimento Portland Composto CP II – E.

Tabela 8: Composição do cimento CP II - E

Tipo de cimento Portland	Clínquer + gesso (%)	Escória granulada de alto forno (sigla E) (%)	Material pozzolânico (sigla Z) (%)	Material carbonático (sigla F) (%)
CP II-E	94-56	6-34	-----	0-10

Fonte: Guia básico de utilização do cimento Portland, 2002.

As classes de resistência são indicadas por valores mínimos de resistência à compressão garantidos pelo fabricante, após um tempo de 28 dias de cura, podendo apresentar os valores 25, 32 e 40 (em MPa).

Segundo CONNER (1990) a utilização de cimento Portland para E/S de resíduos sólidos industriais perigosos favorece, através do pH básico da matriz cimentícia, a conversão de cátions em hidróxidos, óxidos e carbonatos insolúveis, incorporando íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento.

Processo de hidratação do Cimento Portland

O processo de hidratação do cimento Portland é constituída principalmente por fases de baixa cristalinidade como o C-S-H (proporções variáveis de CaO, SiO₂ e H₂O), etringita (Ca₃Al₂O₆.3CaSO₄.32H₂O) e Portlandita (Ca(OH)₂) (KIHARA e CENTURIONE, 2000).

O clínquer possui 04 fases principais. De acordo com Lange e Schwabe (1997) as quatro fases principais são denominadas: alita (C₃S, 50 a 70%), onde são elementos que dão ao cimento a maior parte da sua resistência, belita (BC₂S, 15 a 30%), que contribui para a resistência inicial, aluminato tricálcico (C₃A, 5% a 10%), que proporciona resistência até aos 28 dias, mas faz aumentá-la depois e, ferro aluminato tetracálcico (C₄AF, 5% a 15%), que fornece, também, resistência até aos 28 dias, tornando-se depois o seu efeito pouco sensível, em: C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O, F = Fe₂O₃ e A = Al₂O₃. Os principais produtos da hidratação são a Portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável.

Portanto, na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A E/S tem início quando a água é adicionada ao cimento. Com a adição da água o aluminato tricálcico (C₃A) se hidrata provocando o endurecimento da mistura (KIHARA & CENTURIONE, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), situada no Centro de Ciências e

Tecnologia (CCT), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil.

Primeira Etapa: Planejamento Experimental

Neste trabalho, será utilizado o planejamento experimental $F1 \times F2 \times 3$ repetições, permitindo a análise dos efeitos de dois fatores / variáveis no experimento. Os fatores a serem estudados serão o percentual de resíduo incorporado em substituição ao agregado miúdo (0% (referência), 10% e 40%) e o tempo de cura (7 dias e 28 dias). A partir da análise de variância (ANOVA) pretende-se analisar a relação entre esses fatores, utilizando o Software MINITAB 17.

Assim a matriz de entrada de dados é construída. A tabela 9 indica um total de 18 experimentos, denominados A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, D3, E1, E2, E3, F1, F2 e F3. Pretendem-se melhores respostas quanto à influência dos fatores nos ensaios utilizados.

Tabela 9 – Matriz de entrada de dados para o planejamento $F1 \times F2 \times 3$ repetições

Amostras	Fator Tempo de Cura	Fator Porcentagem de Resíduo	Variável Resposta (Y)
A1	7	0%	Y1
B1	28	0%	Y2
C1	7	10%	Y3
D1	28	10%	Y4
E1	7	40%	Y5
F1	28	40%	Y6
A2	7	0%	Y7
B2	28	0%	Y8
C2	7	10%	Y9
D2	28	10%	Y10
E2	7	40%	Y11
F2	28	40%	Y12
A3	7	0%	Y13
B3	28	0%	Y14
C3	7	10%	Y15
D3	28	10%	Y16
E3	7	40%	Y17
F3	28	40%	Y18

Segunda Etapa: Caracterização e Classificação: Resíduo Sólido (Caulim) e análise do Cimento

A caracterização do resíduo de caulim consiste na determinação dos seguintes parâmetros: Umidade e sólidos totais e frações (voláteis e fixos), pH e concentração dos contaminantes a partir dos ensaios de lixiviação e solubilização.

Lixiviação e Solubilização

Ambos os ensaios objetivam a análise da capacidade de contaminação a partir da transferência de massa pelos contaminantes presentes no resíduo para o meio. Nestas análises foram empregadas as metodologias propostas pela ABNT NBR 10.005 (2004) e 10.006 (2004).

Lixiviação

O ensaio de lixiviação fornece informações sobre a classificação do resíduo, além de avaliar se o mesmo deve ser submetido a um processo de tratamento (REDDI & INYANG, 2000). A solução extratora utilizada foi composta por 11,4 ml de ácido acético glacial e 128,6 ml de NaOH 1,0 N a água destilada (2 litros de

solução). O tempo do ensaio de lixiviação da pesquisa foi de 20 horas (Dentro do intervalo requerido: 18 a 20 horas). (ABNT NBR 10.005, 2004).

Solubilização

O ensaio de solubilização utiliza como solução extratora a água destilada, e permite a avaliação da capacidade de imobilização de contaminantes em ambientes menos agressivos quanto ao pH comparada com a situação proposta no ensaio de lixiviação.

Na realização do ensaio utiliza-se uma massa de 250g do resíduo em 1L de água destilada. O ensaio tem uma duração de 7 dias. Os resultados são expressos, assim como na lixiviação, em mg.L-1 e mg.kg-1. (ABNT NBR 10.006, 2004).

Umidade e Sólidos Totais e Frações

A determinação dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis permite verificar respectivamente a massa percentual de resíduo; elementos que não se volatilizam numa temperatura de 550°C e teor de matéria orgânica presente no resíduo. Utilizou-se o método gravimétrico Standard Methods (1998).

Terceira Etapa: Confeção dos corpos de prova (CP's)

Para avaliação da técnica de estabilização por solidificação foram confeccionados corpos de prova (CP's) contendo o resíduo sólido industrial (de caulim), cimento Portland do tipo CPII – E32, pedra britada, areia e água.

Foi adotado o protocolo de avaliação proposto por Brito (2007), que sugere como parâmetros básicos para realização dos ensaios em laboratórios: um tempo de moldagem de 24 horas, dimensões dos moldes de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, umidade relativa entre 50 a 100%.

A Figura 6 mostra os materiais utilizados na confecção dos corpos de prova com incorporação do resíduo de caulim. Na sequência mostrada na figura (da esquerda para direita), encontra-se o cimento, a areia e o resíduo de caulim.



Figura 6 – Materiais utilizados na preparação dos corpos de prova com incorporação de caulim.

Os corpos de prova de argamassa para revestimento de paredes foram feitos obedecendo a seguinte proporção em massa (Cimento : Areia) - (1 : 4,9055).

Na Figura 7 são mostrados os corpos de provas (CP's) após desmolde.



Figura 7: Corpos de Prova desmoldados

Nas Tabelas 11 e 12 são indicados os dados referentes à confecção dos corpos de prova referentes aos ensaios de Resistência à Compressão e aos ensaios de lixiviação e solubilização.

Tabela 11 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova com a incorporação de resíduo de caulim. (Ensaio de RC + Lixiviação/Solubilização)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de Areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
C1	10%	31,12	63,44	280,07	51,12	8,79	416,96	7	410,00
D1	10%	35,00	71,36	315,08	62,00	69,933	413,507	28	398,67
E1	40%	124,48	63,44	186,71	81,78	62,6	393,81	7	373,92
F1	40%	140,03	71,37	210,05	92,00	120,517	392,933	28	376,17
C2	10%	31,12	63,44	280,07	51,12	8,79	416,96	7	406,97
D2	10%	35,00	71,36	315,08	62,00	69,933	413,507	28	405,09
E2	40%	124,48	63,44	186,71	81,78	62,6	393,81	7	381,80
F2	40%	140,03	71,37	210,05	92,00	120,517	392,933	28	384,47
C3	10%	31,12	63,44	280,07	51,12	8,79	416,96	7	408,89
D3	10%	35,00	71,36	315,08	62,00	69,933	413,507	28	414,56
E3	40%	124,48	63,44	186,71	81,78	62,6	393,81	7	379,68
F3	40%	140,03	71,37	210,05	92,00	120,517	392,933	28	379,23

Tabela 12 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova de referência (caulim). (Ensaio de RC + Lixiviação/solubilização)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
A1	0%	0	63,44	311,19	61,33	19,93	416,03	7	394,47
B1	0%	0	79,29585	388,9858	76,667	121,667	423,281	28	402,39
A2	0%	0	63,44	311,19	61,33	19,93	416,03	7	407,87
B2	0%	0	79,29585	388,9858	76,667	121,667	423,281	28	406,92
A3	0%	0	63,44	311,19	61,33	19,93	416,03	7	400,23
B3	0%	0	79,29585	388,9858	76,667	121,667	423,281	28	400,63

Nas Tabelas 13 e 14 são indicados os dados referentes à confecção dos corpos de prova referentes ao ensaio de capacidade de absorção de água.

Tabela 13 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova com a incorporação de resíduo de caulim.
(U/S)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de Areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
C1	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	39,20	397,1	7	414,62
D1	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	23,33	412,97	28	403,99
E1	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	54,42	396,88	7	395,78
F1	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	56,67	394,63	28	386,79
C2	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	39,20	397,1	7	412,26
D2	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	23,33	412,97	28	398,21
E2	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	54,42	396,88	7	383,37
F2	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	56,67	394,63	28	381,85
C3	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	39,20	397,1	7	404,24
D3	10%	31,12	63,44	280,07	61,67	23,33	412,97	28	394,63
E3	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	54,42	396,88	7	387,12
F3	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	56,67	394,63	28	379,34

Tabela 14 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova de referência (caulim).
(U/S)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
A1	0%	0	63,44	311,19	50,00	11,27	413,36	7	400,02
B1	0%	0	63,44	311,19	50,00	4,67	419,96	28	408,70
A2	0%	0	63,44	311,19	50,00	11,27	413,36	7	405,66
B2	0%	0	63,44	311,19	50,00	4,67	419,96	28	407,30
A3	0%	0	63,44	311,19	50,00	11,27	413,36	7	402,68
B3	0%	0	63,44	311,19	50,00	4,67	419,96	28	415,38

Nas Tabelas 15 e 16 são indicados os dados referentes à confecção dos corpos de prova referentes ao ensaio de umidificação e secagem.

Tabela 15 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova com a incorporação de resíduo de caulim.
(CAA)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de Areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
C1	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	3,33	427,97	7	413,41
D1	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	10,38	420,92	28	407,03
E1	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	53,33	397,97	7	385,79
F1	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	60,44	390,86	28	380,54
C2	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	3,33	427,97	7	415,23
D2	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	10,38	420,92	28	408,63
E2	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	53,33	397,97	7	384,95
F2	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	60,44	390,86	28	374,34
C3	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	3,33	427,97	7	422,43
D3	10%	31,12	63,44	280,07	56,67	10,38	420,92	28	411,10
E3	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	53,33	397,97	7	394,00
F3	40%	124,48	63,44	186,71	76,67	60,44	390,86	28	387,12

Tabela 16 – Dados referentes à confecção dos corpos de prova de referência (caulim). (CAA)

CP	% (RSI)	Massa do RSI (g)	CPII - E32 (g)	Massa de areia (g)	Massa de água (g)	Massa que sobrou (g)	Massa Teórica (g)	Tempo de cura (dias)	Massa após 24h (g)
A1	0%	0	66,77	327,5	52,63	20,83	426,07	7	346,39
B1	0%	0	66,77	327,5	52,63	16,00	430,90	28	420,64
A2	0%	0	66,77	327,5	52,63	20,83	426,07	7	352,31
B2	0%	0	66,77	327,5	52,63	16,00	430,90	28	422,24
A3	0%	0	66,77	327,5	52,63	20,83	426,07	7	354,85
B3	0%	0	66,77	327,5	52,63	16,00	430,90	28	413,28

Quarta Etapa: Avaliação de integridade / durabilidade

Ensaio de Resistência à Compressão (RC)

O ensaio de resistência à compressão obedeceu aos procedimentos recomendados na ABNT NBR 7215 (1996). No ensaio de resistência à compressão serão utilizados corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, em que os mesmos serão postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, deve ser equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa/s. A Figura 8 mostra o equipamento utilizado na realização do ensaio.



Figura 8 – Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão.

Ensaio de Capacidade de Absorção de Água (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água será realizado conforme ABNT NBR 9.778 (1987). O ensaio recomenda que se deva trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 103 °C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1, utilizando água desmineralizada com resistividade maior que 0,2 MΩ.cm. No ensaio de absorção de água após pesagem das amostras elas devem ser enviadas para estufa a 103 °C por 24 horas. Posteriormente as amostras devem ser imersas em água a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

Ensaio de Umidificação e Secagem (U/S)

O ensaio de umidificação/secagem será realizado com base no procedimento recomendado pelo WTC (1991). Neste ensaio, a amostra deve ser submetida a seis (06) ciclos de umidificação com água a $22\pm^{\circ}\text{C}$ e secagem em estufa sob temperatura de $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ e umidificação por 24 horas. O ensaio de umidificação / secagem é importante na verificação da durabilidade da matriz quando submetidas à mudanças de temperatura.

RESULTADOS

Caracterização e classificação do resíduo sólido industrial (resíduo de caulim) e aglomerantes.

Na Tabela 18 são mostrados os resultados obtidos após ensaio de solubilização e lixiviação do resíduo de caulim na forma bruta (antes do tratamento aplicado).

Tabela 18: Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização do resíduo de Caulim

Elemento	Solubilização (mg/Kg)	Solubilização (mg/L)	L.M.P. (mg/L)	Lixiviação (mg/Kg)	Lixiviação (mg/L)	L.M.P. (mg/L)
Cd	< 0,04	< 0,01	0,005	0,22	0,011	0,5
Mn	< 0,04	< 0,01	0,1	5	0,25	10
Pb	0,08	0,02	0,01	9,2	0,46	1
Al	2,68	0,67	0,2	7,8	0,39	20
S	16,48	4,12	-----	98,8	4,94	-----
SiO ₂	126,8	31,7	-----	680	34,0	-----
Fe	0,344	0,086	0,3	2,2	0,11	30

A partir da Tabela 18 verifica-se que o resíduo de Caulim utilizado na pesquisa classifica-se como classe II-A (não-perigoso e não-inerte), devido aos elementos Chumbo (Pb) e Alumínio (Al) estarem em concentrações acima dos limites máximos permissíveis (L.M.P.) no ensaio de solubilização. Pretende-se, pois, a partir da utilização da técnica de estabilização por solidificação, converter esse resíduo a classe II-B, fazendo com que esses elementos não mais se solubilizem em água.

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos na determinação dos seguintes parâmetros: teor de umidade, as frações de sólidos e o pH. Ambos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 19 - Caracterização dos resíduos de Granito e Caulim

Parâmetros	Resíduo de Caulim
Teor de umidade (%)	9,43
Sólidos totais (%)	90,57
Sólidos voláteis (%) ¹	7,01
Sólidos fixos (%) ¹	92,99
pH	6,26

¹ Valor em relação ao teor de sólidos totais

Identifica-se que o resíduo de Caulim apresenta um teor de umidade pequeno o que favorece o uso deste em matrizes cimentícias e aplicações em geral dentro da construção civil quanto ao quesito de integridade do material.

O teor de sólidos voláteis representa a fração de compostos orgânicos presentes nos resíduos e facilmente volatilizados a temperaturas acima de 550°C , o teor de sólidos fixos indica a quantidade de matéria inerte ao resíduo, esses materiais são geralmente areia, pó de pedra e argila.

Caracterização dos aglomerantes

Na Tabela 20, encontram-se os valores de concentrações de Alumínio, Ferro e Cálcio para o cimento E-32 nos ensaios de solubilização e lixiviação.

Tabela 20: Caracterização do Cimento E-32

Elemento	Solubilização (mg/Kg)	Solubilização (mg/L)	L.M.P. (mg/L)	Lixiviação (mg/Kg)	Lixiviação (mg/L)	L.M.P. (mg/L)
Alumínio	4,32	1,08	0,2	0,8	0,04	20
Ferro	3,12	0,78	0,3	2,8	0,14	30
Cálcio	2072	518	-----	46600	2330	-----

A partir da Tabela 20 se observa que o alumínio e o ferro se solubilizam em níveis superiores aos (L.M.P.) em meio neutro (água) tornando o mesmo pertencente à classe II-B, tendo um comportamento de um resíduo sólido não-perigoso e não-inerte. A Tabela 20 é útil na análise da influência do cimento nos posteriores ensaios de lixiviação e solubilização quanto à concentração desses elementos após o tratamento de (E/S) do resíduo de caulim.

Resistência à Compressão

A Tabela 21 mostra o resultado referente ao ensaio de resistência à compressão. A variável resposta (Y) encontra-se na unidade de MPa, após conversão a partir da unidade de kgf (unidade que aparece no display do equipamento utilizado) por cm² de área da base do corpo de prova utilizado.

Tabela 21: Resultados - Ensaio de Resistência à Compressão

Fator Tempo de Cura (Dias)	Fator Porcentagem de Incorporação de Resíduo (%)	Variável Resposta (Y) (MPa)
7	0%	4,58
28	0%	4,64
7	10%	5,03
28	10%	4,25
7	40%	2,79
28	40%	2,53

Gráfico 1: Resultado - Ensaio de Resistência à Compressão (7 dias de cura)

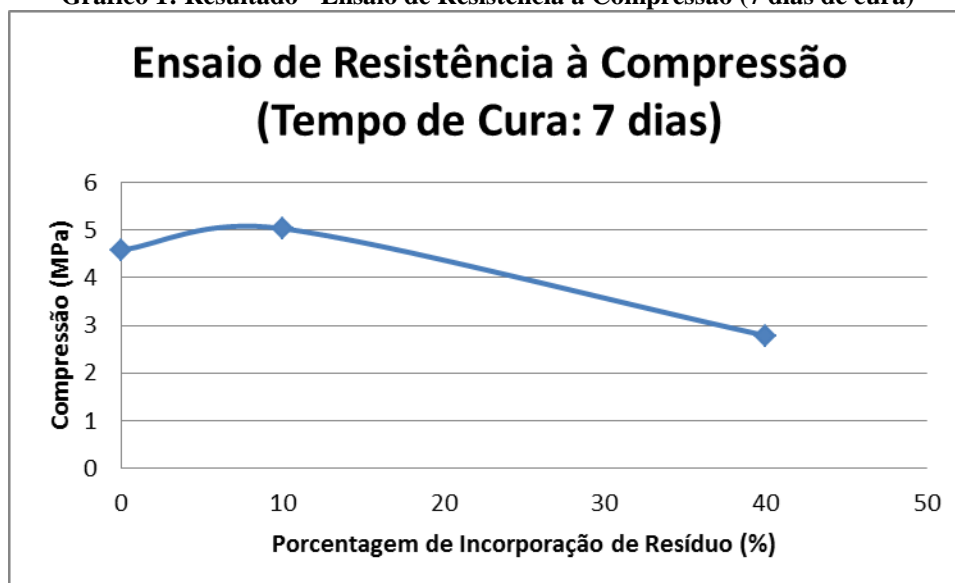
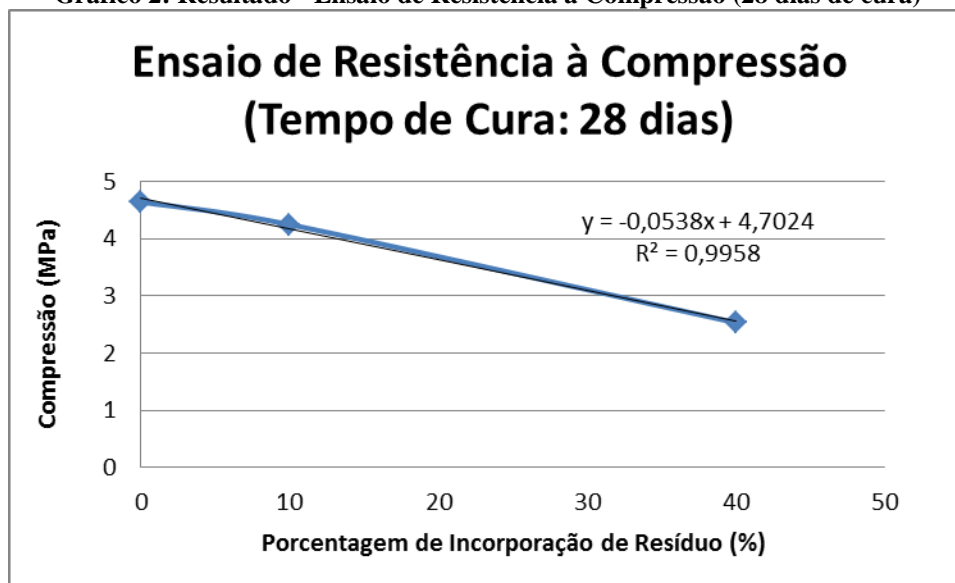


Gráfico 2: Resultado - Ensaio de Resistência à Compressão (28 dias de cura)



Para o ensaio de resistência à compressão com tempo de cura de 7 dias observou-se, a partir do Gráfico 1, que incorporações de 10% do resíduo de caulim com relação ao agregado miúdo (areia) favoreceu a resistência à compressão, mas para valores maiores a resistência à compressão foi inferior aqueles obtidos nas matrizes de referência (sem incorporação de resíduo).

Para o ensaio com tempo de cura de 28 dias observou-se uma relação linear entre essas duas variáveis, no sentido de que uma maior incorporação de caulim resulta numa menor resistência à compressão do corpo de prova, tendo assim sua integridade prejudicada.

Ensaio de Umidificação e Secagem (U/S)

A Tabela 22 mostra o resultado referente ao ensaio de Umidificação e Secagem. A variável resposta (Y) encontra-se em valores percentuais (%). Esse valor percentual relaciona-se ao desgaste do corpo de prova após o ensaio de 6 ciclos de 24 horas comparado ao peso do corpo de prova antes do ensaio (variação de massa relativa). Os valores da Tabela 22 estão representados nos Gráficos 3 e 4. A linha identificada por LS corresponde ao limite superior adotado para materiais estabilizados e solidificados (15%).

Tabela 22: Resultados para o ensaio de Umidificação e Secagem

Fator Tempo de Cura (Dias)	Fator Porcentagem de Resíduo (%)	Variável Resposta (Y) (%)
7	0%	0,70
28	0%	1,46
7	10%	1,32
28	10%	1,39
7	40%	1,69
28	40%	1,65

Gráfico 3: Resultado do ensaio de Umidificação e Secagem – Tempo de Cura: 7 dias

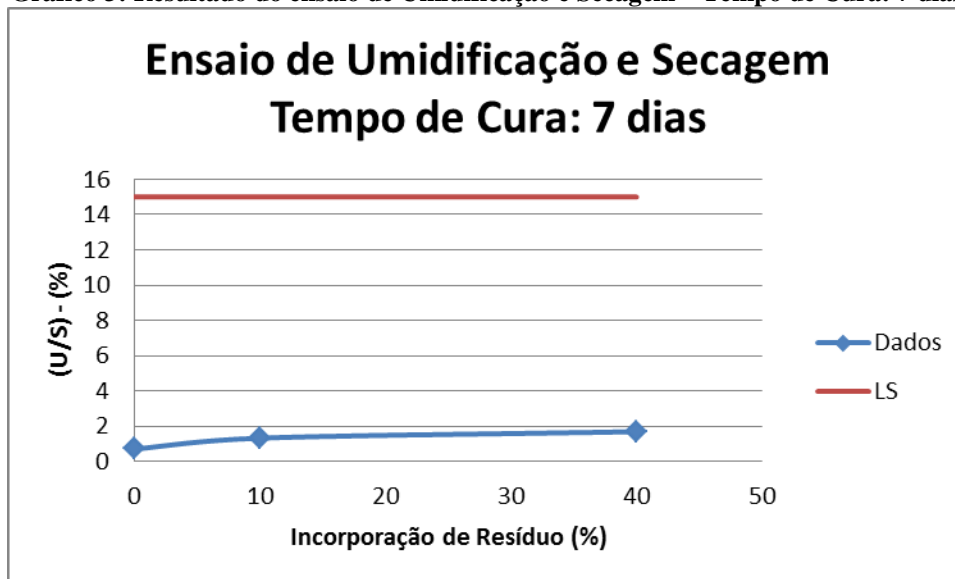
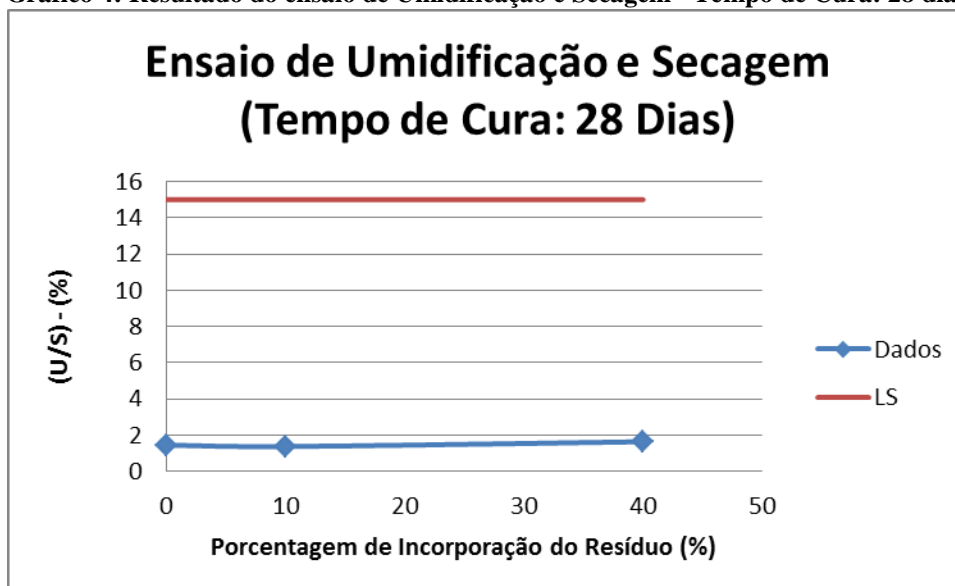


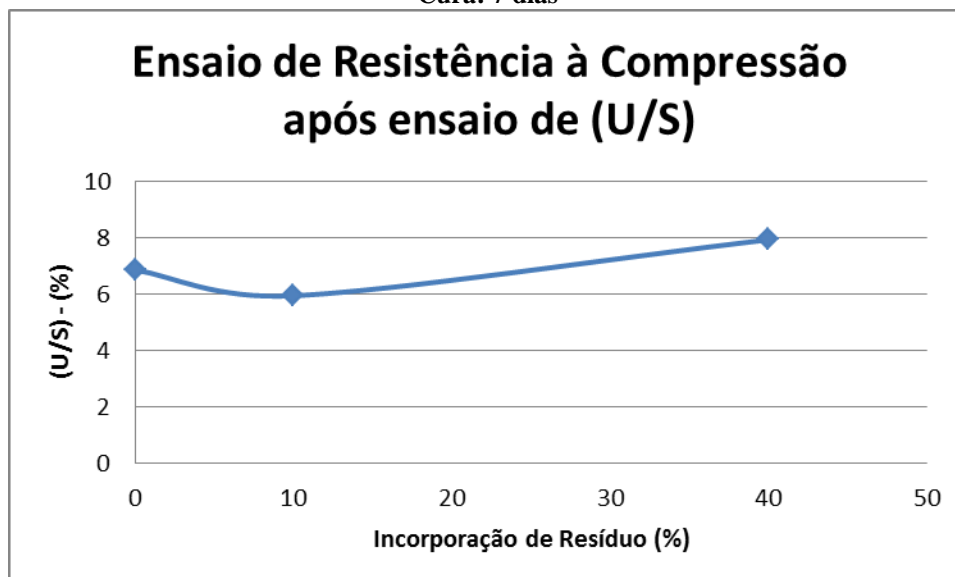
Gráfico 4: Resultado do ensaio de Umidificação e Secagem - Tempo de Cura: 28 dias



Observa-se, a partir dos Gráficos 3 e 4 que os níveis de incorporação (10 e 40%) não foram significativos quanto as respostas fornecidas no ensaio de umidificação e secagem. Os níveis de tempo de cura também não mostraram serem significativos. Verificou-se, entretanto, que todas as respostas do ensaio encontraram-se bastante abaixo do limite estipulado para materiais estabilizados e solidificados.

Após o ensaio de umidificação e secagem, foi realizado o ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova secos resultantes do ensaio. O resultado encontra-se no Gráfico 5.

Gráfico 5: Resultado de Resistência à compressão após ensaio de Umidificação e Secagem - Tempo de Cura: 7 dias



A partir do gráfico 5 verificou-se que sob a condição de secagem, incorporações de 40% de resíduo de caulim retornaram as melhores respostas, quando comparadas com os corpos de prova de referência e com 10% de incorporação do resíduo de caulim.

Ensaio de Capacidade de Absorção de Água

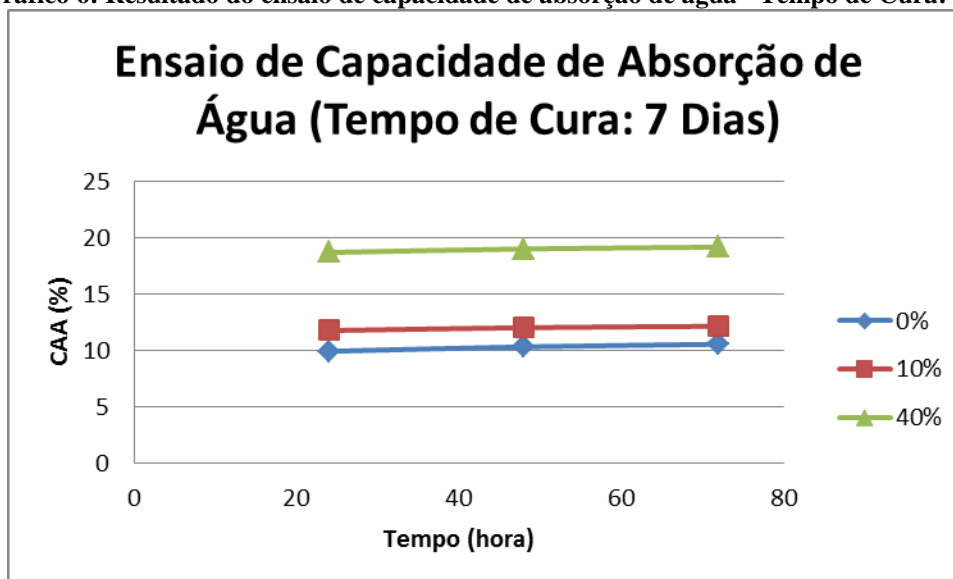
Na Tabela 23 é mostrado o resultado do ensaio de Capacidade de Absorção de Água (CAA). A variável resposta (Y) é apresentada em valores percentuais. Esse valor corresponde à variação da massa relativa do corpo de prova após o ensaio comparado o com a massa do corpo de prova antes do ensaio. Os valores da Tabela 23 estão representados nos Gráficos 6 e 7 A linha identificada por LS corresponde ao limite superior adotado para materiais estabilizados e solidificados (40%).

Tabela 23: Resultados para o ensaio de Capacidade de Absorção de Água.

Fator Tempo de Cura (Dias)	Fator Porcentagem de Resíduo (%)	Variável Resposta (Y) (%)
7	0%	10,56
28	0%	10,52
7	10%	12,15
28	10%	12,69
7	40%	19,17
28	40%	19,41

O Gráfico 6 foi construído a partir dos valores obtidos em 3 momentos do ensaio (Tempos de 24,48,72 horas).

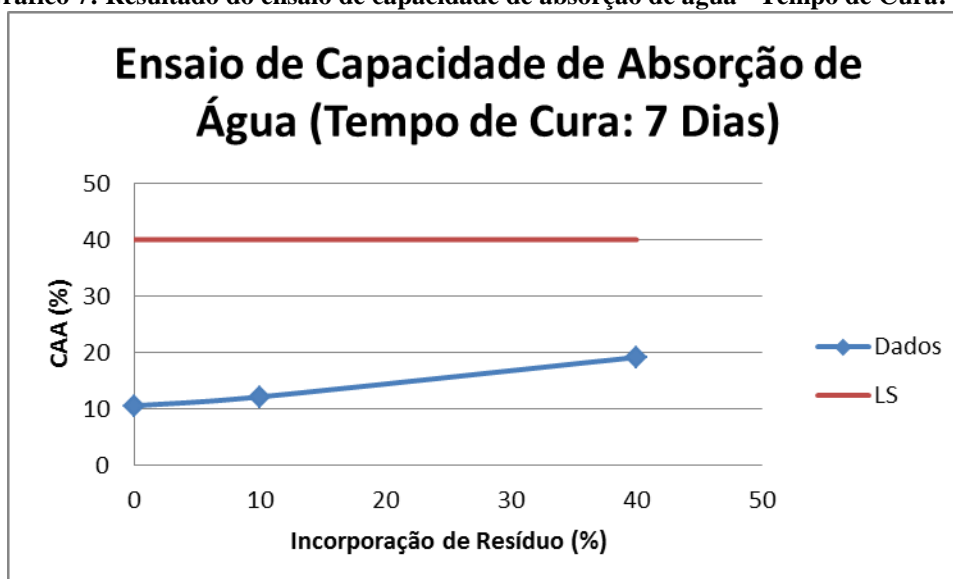
Gráfico 6: Resultado do ensaio de capacidade de absorção de água - Tempo de Cura: 7 dias



A partir do Gráfico 6, verifica-se que após uma condição de secagem dos corpos de prova, o tempo de 24 horas já é suficiente para que o corpo de prova atinja praticamente o nível de saturação em água, que varia pouco durante as próximas 48 horas de ensaio.

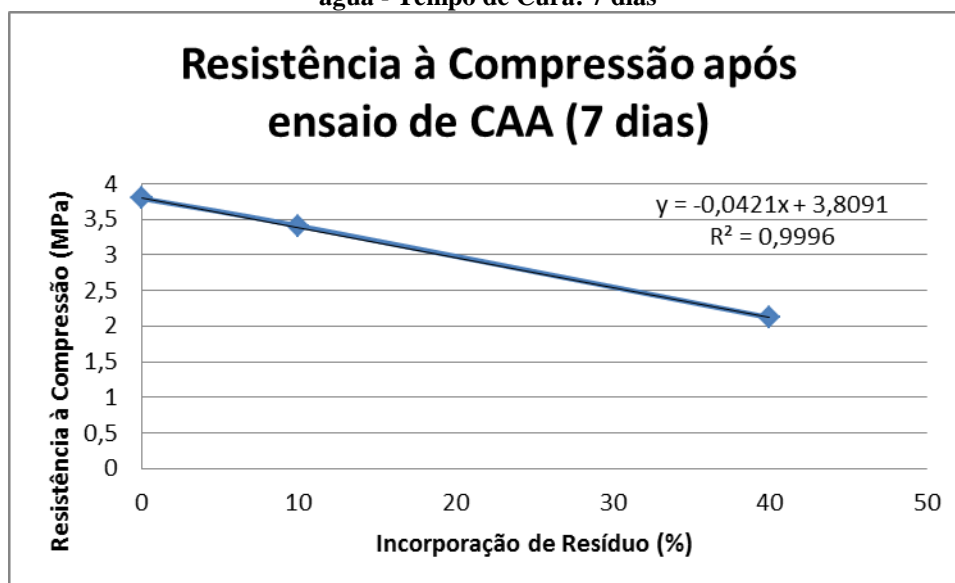
O Gráfico 7 a seguir foi construído a partir dos valores finais do ensaio.

Gráfico 7: Resultado do ensaio de capacidade de absorção de água - Tempo de Cura: 7 dias



A partir do Gráfico 7, verifica-se que uma maior incorporação do resíduo de caulim favorece à uma maior capacidade de absorção de água pelo corpo de prova formado, resultando em um material menos íntegro/resistente. Esse resultado é confirmado a partir da realização do ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova saturados. O resultado desse procedimento encontra-se no Gráfico 8 a seguir.

Gráfico 8: Resultado do ensaio de resistência à compressão após o ensaio de capacidade de absorção de água - Tempo de Cura: 7 dias



Os Gráficos 9 e 10 a seguir correspondem aos resultados referentes ao ensaio com os corpos de prova de 28 dias de tempo de cura. O Gráfico 9 contém resultados ao longo do ensaio e o Gráfico 10 foi construído a partir dos valores finais do ensaio.

Gráfico 9: Resultado do ensaio de capacidade de absorção de água - Tempo de Cura: 28 dias

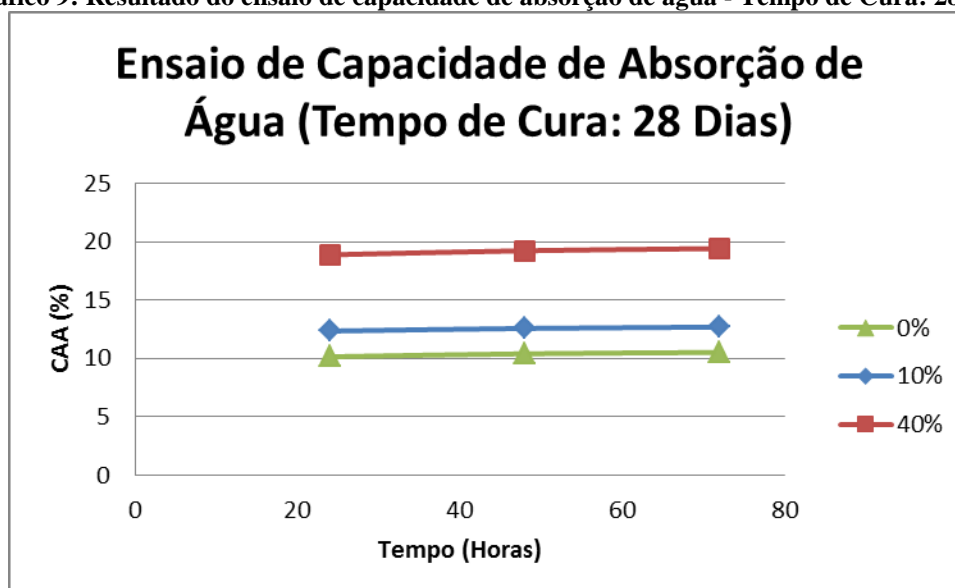
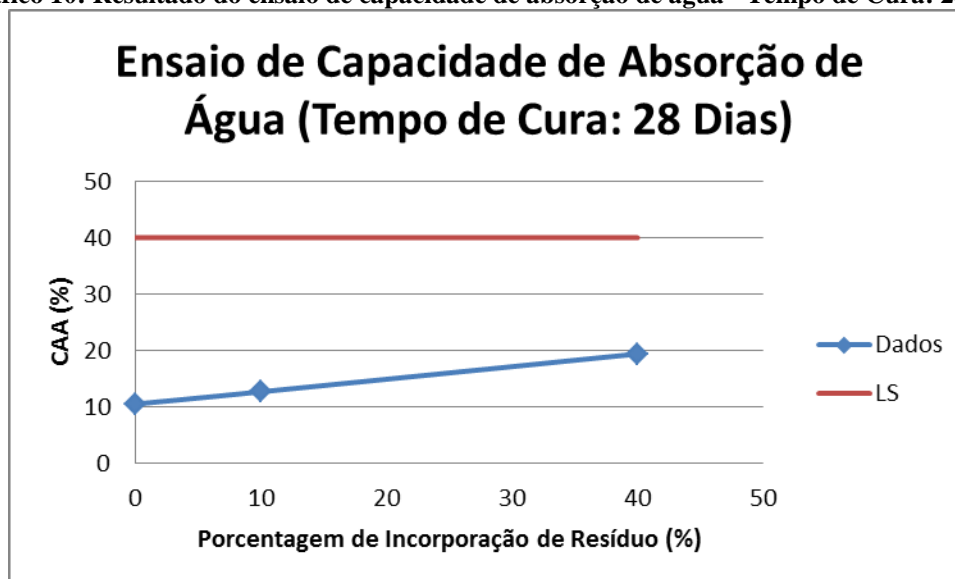


Gráfico 10: Resultado do ensaio de capacidade de absorção de água - Tempo de Cura: 28 dias



Os resultados encontrados nos Gráficos 9 e 10 mostram-se semelhantes aqueles referentes aos corpos de prova com um tempo de cura de 7 dias.

CONCLUSÕES

O resíduo de Caulim foi classificado como sendo da Classe II-A;

Os níveis de incorporação de resíduo mostraram-se significativos nos ensaios de capacidade de absorção de água e resistência à compressão, no sentido de que uma maior incorporação de resíduo promove uma maior capacidade a absorção de água da matriz cimentícia, resultando em uma resistência à compressão menor quando comparada a matriz de referência (sem incorporação de resíduo). Já no ensaio de Umidificação e secagem esse fator não se mostrou significativo.

O ensaio de resistência à compressão resultou em valores que tornam a aplicação de resíduo de caulim como viável na aplicação da mesma dentro da construção civil.

Todos os ensaios indicaram que o resíduo de caulim pode ser estabilizado e solidificado quando incorporado em matriz cimentícia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROCHA A. K. A. ET. ali. **Argamassas mistas para alvenaria utilizando resíduo de caulim - Parte I: comportamento mecânico.** 2008.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland.** 7.ed. São Paulo, 2002. 28p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 7215: **Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 8p, 1996.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 9.778: Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por imersão, 1987, Rio de Janeiro, 5p, 1987.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.004: **Resíduos Sólidos - Classificação.** CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004a.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.005: **Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos.** CENWin, Versão Digital, 16p, 2004b.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.006: **Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.** CENWin, Versão Digital, 3p, 2004c.

8. BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação**. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2007.
9. CONNER, J.R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes**. New York. Van Nostrand Reinhold, 1990. 692p.
10. CORINALDESI, V. et alii. **Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars**. Waste Management, v. 25, n. 2, p. 197-201, 2005.
11. GEMELLI, E. et alii. **Assessment of industrial wastes in mortar layers deposited on stainless steel sheets of sinks**. Cerâmica, v. 50, p. 336-344, 2004.
12. AZEREDO, G.; DINIZ M. **Self-compacting concrete obtained by the use of kaolin wastes**, 2013.
13. MOREIRA J. M.; FREIRE M. N.; HOLANDA J. N. F. **Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha**, 2003. 6p
14. KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. Luiz. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. V. 1, seção III, cap 10, 2000.
15. Luiza H. O. Pires, Alex N. de Oliveira, Ozéias V. Monteiro Jr., Rômulo S. Angélica, Carlos E. F. da Costa, José R. Zamian, Luís A. S. do Nascimento, Geraldo N. Rocha Filho. **Esterification of a waste produced from the palm oil industry over 12-tungstophosphoric acid supported on kaolin waste and mesoporous materials**, 2014.
16. RESENDE M. L. S. et. ali. **Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação**. 2008.
17. MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto, estrutura, propriedades e materiais**. 1ªed. São Paulo, Editora Pini, 1994.
18. HAJAMBERDIEV, M; EMINOV, A; XU, Y. **Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles**, 2010.
19. MONTEIRO, R. M. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo – USP – SP, 2006.
20. MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros**. 2a Ed. LTC Editora. São Paulo, 2003, 463p.
21. MONZO, J. et alii. **Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content**. Cement and Concrete Research, v. 29, n. 1, p. 87-94, 1999.
22. MOURA, O. J. M. **Programa Pegmatitos**. Belo Horizonte: Governo do Estado de Minas Gerais/Metamig, 1981.
23. M. Vijayalakshmi, A.S.S. Sekar, G. Ganesh prabhu. **Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste**, 2013.
24. OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da técnica de solubilização/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
25. POUPARD, O; AÏT-MOKHTAR, A.; DUMARGUE, P. Impedance spectroscopy in reinforced concrete: Experimental procedure for monitoring steel corrosion Part II Polarization effect. Journal of Materials Science. v. 38, p. 3521 - 3526, 2003.
26. REDDI, L.N; INYANG, H.I. **Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications**. New York. Basel. Editora. Marcel Dekker, Inc. 2000, 494p.
27. SHI, C.; SPENCE, R. **Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 4, p. 391-417, jul./ago. 2004.
28. UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S EPA - **Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste**. Washington, D.C., 1986b.
29. WTC. WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER - WTC-EC-EPS-3/HÁ/9. **Proposed evaluation protocol for cement-based stabilization/solidification wastes**. Canada: Environment Canada. 1991.