

ALEXANDRE YOSHIO SETANI

**AVALIAÇÃO DA ETAPA DE HIDRATAÇÃO DE
COMPÓSITO A BASE DE CIMENTO PORTLAND, BENTONITA
E PNEU (BORRACHA)**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

**SÃO PAULO
2006**

ALEXANDRE YOSHIO SETANI

**AVALIAÇÃO DA ETAPA DE HIDRATAÇÃO DE COMPÓSITO
A BASE DE CIMENTO PORTLAND, BENTONITA E PNEU
(BORRACHA)**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Área de Concentração:

ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Héliô Wiebeck.

Co-orientadora: Doutoranda Telma
Nagano.

**SÃO PAULO
2006**

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais que me ofereceram as condições para que eu pudesse chegar nesse importante momento de minha vida. Também aos meus irmãos que compreenderam a importância e urgência que tinha para terminar esse trabalho.

Agradeço profundamente a Telma Nagano, por sua pró-atividade, compreensão e suporte fundamental para a realização de “nosso” trabalho. Também agradeço a Carolina que me auxiliou muito na realização de todos os ensaios necessários e interpretação dos mesmos.

Agradecimento especial a todos meus amigos e amigas que percorreram esses anos de faculdade ao meu lado e que sempre estavam dispostos a ajudar.

Por fim, mas não menos especial, agradeço a Midori por sua infinita paciência e por seu enorme companheirismo em todos os momentos que passamos.

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do Profº Hélio Wiebeck e da Doutoranda Telma Nagano, que está desenvolvendo sua tese sobre o mesmo tema.

O objetivo deste trabalho foi aprimorar a metodologia de preparo de um compósito a base de cimento, bentonita e pneu (borracha triturada), assim como estudar a etapa de hidratação desse compósito.

Como o material está em desenvolvimento, foi necessário estudar e definir determinados procedimentos de obtenção dos corpos de prova para que estivessem mais próximos das condições ideais de homogeneização e compactação de um material a base de cimento. Esses corpos de prova tinham como finalidade serem utilizados em ensaios mecânicos e físico-químicos.

Após o desenvolvimento dos corpos de prova, realizou-se um estudo sobre o efeito da utilização de bentonita e pneu na etapa de hidratação do compósito através da Análise Térmica Diferencial Não Convencional (NCDTA).

Através dessa análise observou-se que o pneu possui baixa influência na hidratação do cimento, causando um retardamento das reações. Por outro lado a bentonita acelerou consideravelmente a hidratação do cimento.

Palavras-chaves: compósito, cimento Portland, bentonita, pneu, borracha, hidratação.

Abstract

The present work was developed under the orientation of Prof^o Hélio Wiebeck and Doctorate Telma Nagano, who is developing her thesis about the same theme.

The objective of this work is to improve the preparation methodology of the composite made of cement, bentonite and scrap tire rubber, and also study the hydration phase of this composite.

Since the material is still being developed, it was necessary to study and define certain procedures of how to obtain specimens with the best mixture homogenization and compaction required by cement based materials. These specimens were developed in order to be used in mechanical and physicochemical characterization tests.

After the obtention of specimens, an investigation was made regarding the effect of bentonite and scrap tire rubber additions to the hydration stage of the composite. The investigation consisted of a Non-Conventional Differential Thermal Analysis (NCDTA).

Through the analysis result it was possible to conclude that the scrap tire has little influence on the hydration of cement, slowing it down a little. On the other hand, the bentonite considerably accelerated the hydration stage.

Key words: composite, Portland cement, bentonite, scrap tire, rubber, hydration.

Índice de Capítulos

1) INTRODUÇÃO	1
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1) CIMENTO PORTLAND	3
2.2) ARGILAS – BENTONITA SÓDICA	6
2.3) PNEU TRITURADO (BORRACHA)	9
2.4) COMPÓSITO A BASE DE CIMENTO-BENTONITA	10
2.5) “COMPÓSITO” CIMENTO-PNEU	17
3) OBJETIVOS, MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1) OBJETIVOS	20
3.2) MATERIAIS	20
3.2.a) <i>Cimento Portland</i>	20
3.2.b) <i>Bentonita</i>	21
3.2.c) <i>Borracha de Pneu Triturada</i>	22
3.3) MÉTODOS	23
3.3.a) <i>Definição e Preparação do corpo de prova padrão</i>	23
3.3.b) <i>Análise Térmica Diferencial Não Convencional (NCDTA)</i>	25
3.3.c) <i>Preparação das amostras para NCDTA</i>	26
4) RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1) RESULTADOS	29
5) CONCLUSÕES	38
6) SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	39
7) BIBLIOGRAFIA	40

Índice de Tabelas

Tabela 1: <i>Faixas de composição do cimento Portland (6)</i>	4
Tabela 2: <i>Variação dos componentes do cimento Portland (6)</i>	4
Tabela 3: <i>Mecanismos de Transporte de Poluentes</i>	12
Tabela 4: <i>Série de preferência de troca catiônica (Mitchell, 1976)</i>	17
Tabela 5: <i>Composição do Cimento Portland CP II-E-32 *</i>	21
Tabela 6: <i>Exigências Químicas Cimento Portland CP II-E-32 **</i>	21
Tabela 7: <i>Composição da argila BrasGel, fornecida pela BUN S.A.</i>	22
Tabela 8: <i>Materiais contidos em pneus (22)</i>	22
Tabela 9: <i>Composição das Amostras</i>	24
Tabela 10: <i>Quantidade mássica de cada uma das amostras produzidas (em gramas)</i>	27
Tabela 11: <i>Comparação entre a máxima variação de temperatura e tempo.</i>	35

Índice de Figuras

Figura 1: <i>Estrutura cristalina da montmorilonita (8).</i>	7
Figura 2: <i>Estrutura lamelar das argilas montmorilonitas (9).</i>	8
Figura 3: <i>Representação esquemática da seção contaminada.</i>	11
Figura 4: <i>Velocidade de Advecção de um soluto através do solo</i>	13
Figura 5: <i>Diferença de concentração entre os processos.</i>	14
Figura 6: <i>Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica.</i>	14
Figura 7: <i>Difusão molecular, do maior para a menor concentração.</i>	15
Figura 8: <i>Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes.</i>	16
Figura 9: <i>Adsorção de cátions metálicos em função do pH.</i>	17
Figura 10: <i>a) Partícula com superfície lisa CRA, b) Partícula com superfície alveolar ERA.</i>	18
Figura 11: <i>Resistência à compressão X % volumétrica de borracha adicionado.</i>	19
Figura 12: <i>Bentonita Sódica BrasGel da BUN S.A.</i>	21
Figura 13: <i>Molde para corpos de prova</i>	23
Figura 14: <i>Sistema NCDTA.</i>	26
Figura 15: <i>Amostras posicionadas para NCDTA.</i>	26
Figura 16: <i>(A) Amostra contendo Bentonita, (B) Amostra s/ Bentonita.</i>	30
Figura 17: <i>Camada de Pneu formada.</i>	30
Figura 18: <i>(A) Maior tempo de homogeneização (B) Menor tempo de homogeneização</i>	31
Figura 19: <i>Gráfico de DTA para as amostras de</i>	31
Figura 20: <i>Gráfico do calor envolvido (normalizado).</i>	32
Figura 21: <i>Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 0,5$.</i>	33
Figura 22: <i>Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 0,75$.</i>	33
Figura 23: <i>Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 1,0$.</i>	34
Figura 24: <i>Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras $a/c = 0,5$.</i>	36
Figura 25: <i>Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras $a/c = 0,75$.</i>	36
Figura 26: <i>Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras $a/c = 1,0$.</i>	37

1) Introdução

A preocupação com o tratamento e despejo de resíduos, sejam de natureza doméstica ou industrial, é um dos temas atuais que gera grandes discussões tanto no âmbito político-econômico, quanto no âmbito científico. Uma das técnicas mais utilizadas para contenção de solos contaminados (ex: aterros sanitários) é a utilização de paredes verticais com propriedades isolantes que impeçam a migração de contaminantes para solos vizinhos.

A utilização de paredes de cimento-bentonita tem aumentado nos últimos anos, sendo uma solução remediadora considerada de baixo-custo e de considerável eficiência para os casos em que o ambiente (solo) contaminado é extremamente agressivo (1). A mistura cimento-bentonita aproveita as propriedades estruturais do cimento, necessárias para suportar as compressões no solo, e as propriedades de adsorção e encapsulamento da argila bentonita.

Outro foco de estudo, ainda relacionado à preocupação ambiental é a reciclagem de pneus. O acúmulo de pneus no meio ambiente é uma preocupação constante desde o final da década de 80, época em que o problema com depósitos e aterros de pneus ao ar livre mostrou-se de proporções gigantescas. Em 1989 estima-se que os EUA reciclavam apenas 10% dos pneus descartados, o que resultou em acidentes ambientais de grande escala nos anos seguintes, como a proliferação de mosquitos, contaminação de solo e lençol freático, e grandes incêndios (2).

Para contornar a situação, medidas governamentais juntamente com iniciativas da comunidade científica incentivaram novas pesquisas sobre a reciclagem de pneus. Dessa forma foram desenvolvidas diversas técnicas de

reciclagem para aplicações variadas. Dentre as aplicações destaca-se a utilização de pneu triturado adicionado a materiais de construção civil, como o asfalto. A adição de pneu triturado ao asfalto melhora as características de resistência à flexão, trincas, aderência e o intemperismo natural (radiação solar, umidade, temperatura) (3,4).

Buscando uma solução alternativa para a reciclagem de pneus e uma melhora nos materiais utilizados para a contenção de solos contaminados, o presente trabalho teve como foco a caracterização de um novo material composto de cimento-bentonita e pneu (borracha), de forma que o material resultante agregasse as qualidades de contenção (barreira) do primeiro e o aumento da flexibilidade do segundo.

O capítulo 2 contém a revisão bibliográfica encontrada sobre cada um dos materiais utilizados, além de informações sobre os compósitos a base de cimento-bentonita e cimento-pneu. No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho e no capítulo 4, os resultados obtidos juntamente com as suas análises. No capítulo 5 será apresentada a conclusão deste trabalho, finalizando com os anexos e as referências bibliográficas.

2) Revisão Bibliográfica

2.1) *Cimento Portland*

Um dos materiais de engenharia mais estudados no século XX, o cimento Portland mostrou-se um dos materiais de maior confiabilidade em se tratando de projetos/necessidades estruturais (5). O desenvolvimento do cimento Portland ocorreu de maneira significativa apenas um século após a descoberta do cimento natural, datada no final do século XVIII. Apesar de que em 1850 a utilização do cimento Portland foi estudada por engenheiros americanos, a sua popularização ocorreria apenas no final do século XIX, quando a produção de cimento Portland começava a ter um custo-benefício mais interessante para seu comércio (5). Dessa forma pode-se afirmar que o século XX foi o período em que ocorreram os maiores desenvolvimentos relacionados à produção, caracterização e aprimoramento do cimento Portland.

As matérias primas básicas na fabricação do cimento Portland são:

- Calcários (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e MgCO_3);
- Argila;
- Minérios de ferro;
- Gesso.

Esses materiais sofrem uma série de etapas de processamento (ver Anexo 1) até a formação do clínquer, que é misturado e moído com o gesso formando o cimento. A composição do cimento Portland comum varia dentro de determinadas faixas que podem ser apresentadas de acordo com a composição química (Tabela 1) ou por componente do cimento (Tabela 2). (6):

Tabela 1: Faixas de composição do cimento Portland (6)

Composição Química	%
CaO	58,9 – 66,8
SiO ₂	19,0 – 24,2
Al ₂ O ₃	3,9 – 7,3
Fe ₂ O ₃	1,8 – 5,0
MgO	0,8 – 6,0
SO ₃	0,9 – 3,0

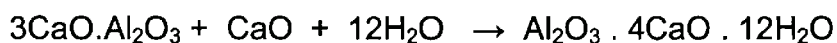
Tabela 2: Variação dos componentes do cimento Portland (6)

Componente	%
3CaO.SiO ₂	18 – 66
2CaO.SiO ₂	11 – 53
3CaO.Al ₂ O ₃	2 – 20
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	4 – 14

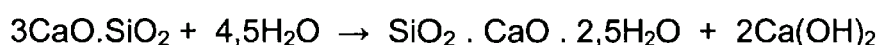
➤ **A Reação de Hidratação (6)**

Cada um dos componentes descritos na Tabela 2 possui uma importância durante o processo de endurecimento / hidratação do cimento Portland. Esse processo de hidratação é gradativo (reações de hidrólise de anidros) e, em geral, quanto maior for o tempo de hidratação do material, maior será a sua resistência à compressão. As principais reações de hidratação do cimento são:

- O 3CaO.Al₂O₃ é o primeiro a reagir, da seguinte forma:



- O 3CaO.SiO₂ reage a seguir:



- O 2CaO.SiO₂ reage muito mais tarde, do seguinte modo:



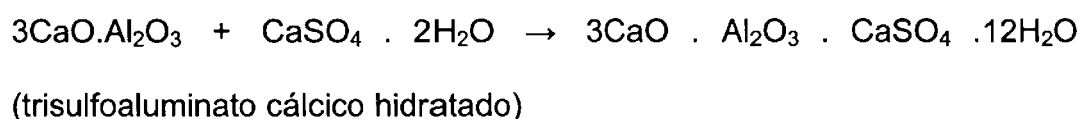
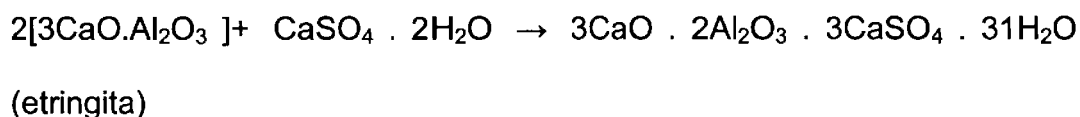


Os silicatos de cálcio anidros dão origem a silicatos monocálcicos hidratados e ao hidróxido de cálcio, que cristaliza em escamas hexagonais, dando origem a portlandita.

O silicato de cálcio hidratado apresenta-se com semelhança ao mineral denominado tobermorita e como se parece com um gel é denominado gel de tobermorita.

Porém a composição do silicato hidratado depende da concentração em cal da solução em que ele está em contato.

- Reação de retardo do endurecimento - utilizando gesso



➤ A relação Água / Cimento

Como pode ser visto acima, as reações de hidratação são de grande importância na obtenção de um cimento com propriedades mecânicas adequadas. A relação água / cimento é responsável por características fundamentais:

- I. Resistência à compressão;
- II. Porosidade;
- III. Fluência (ligada ao escoamento da pasta).

A resistência à compressão é uma propriedade diretamente ligada a porosidade. A relação fundamental entre essas duas propriedades pode ser definida pela fórmula de Bal'shin (12):

$$S = S_o (1 - \varepsilon)^m \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: **S** é a resistência do material poroso;

S_o é a resistência teórica de um material similar sem porosidade;

ε é a porosidade do material;

m é uma constante empírica.

A porosidade também é controlada pelo grau de compactação do cimento e pelo tamanho dos grãos do mesmo (13). Entretanto essa é uma das propriedades de controle mais difícil e que será mencionada em capítulos posteriores.

A fluência da pasta é uma propriedade importante que varia dependendo da necessidade do projeto. Em projetos em que o cimento será depositado através de canais de escoamento é necessário que o material possua uma boa fluência para que não ocorra o endurecimento e eventual entupimento desses canais.

Para as aplicações comerciais mais comuns a relação água / cimento (a/c) varia entre 0,3 e 0,4, dependendo do método utilizado de aplicação do material (14).

2.2) Argilas – Bentonita Sódica

A argila é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem. A sua utilização inicial foi basicamente para fins domésticos e artísticos. O estudo dos materiais cerâmicos permitiu que a gama de aplicações de argilo-minerais, como a bentonita aumentasse drasticamente, tornando as argilas materiais de engenharia de grande utilidade.

A bentonita foi citada pela primeira vez no final do século XVIII e foi nomeada em referência a argila encontrada nas proximidades do *Fort Benton (Wyoming /*

EUA). Composta basicamente do argilo-mineral montmorilonita, a bentonita possui uma estrutura lamelar e pode ser dividida em dois grupos básicos:

- I. **Bentonita Cálcica:** Utilizada em filtros;
- II. **Bentonita Sódica:** Caracterizada pelo inchamento de volume.

No presente trabalho, utilizou-se a bentonita sódica devido as suas propriedades, entre elas a capacidade de expandir seu volume. A expansão da bentonita sódica deve-se basicamente ao aumento do espaçamento basal entre as lamelas da argila em virtude da penetração de compostos orgânicos ou inorgânicos em suas galerias (7). A estrutura da montmorilonita pode ser vista detalhadamente na Figura 1 e sua distribuição lamelar é apresentada na Figura 2.

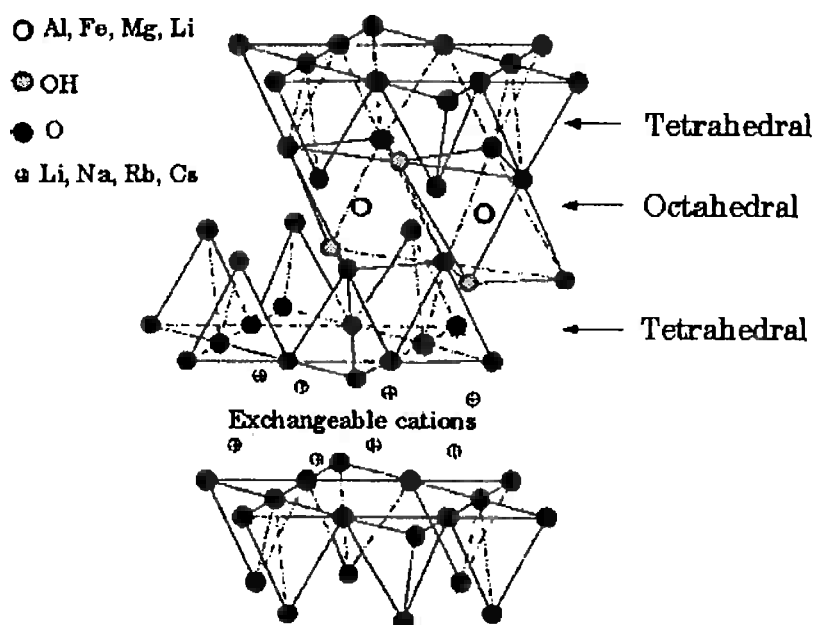


Figura 1: Estrutura cristalina da montmorilonita (8).

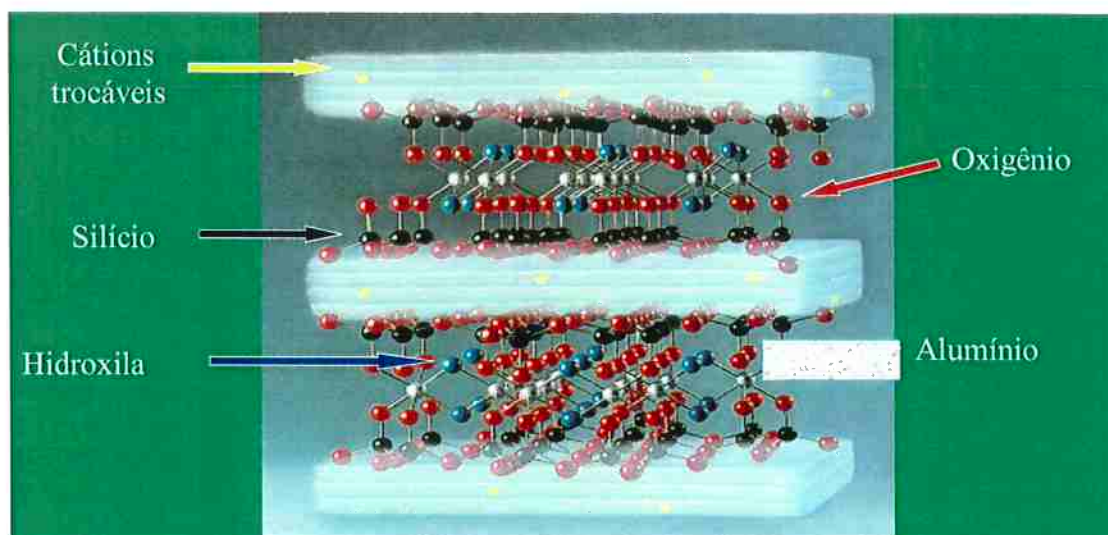


Figura 2: *Estrutura lamelar das argilas montmorilonitas (9).*

A penetração interlamelar ocorre devido à capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita. Por CTC, entende-se capacidade que os filossilicatos possuem em trocar os cátions alcalinos e alcalinos-terrosos, presentes no espaço interlamelar, por cátions ou compostos catiônicos, presentes no meio reativo, de forma reversível. Esta troca é resultado de uma reação química de dupla-troca em que, por exemplo, o sódio, encontrado nas bentonitas sódicas, é substituído pelo cátion que constitui a cabeça polar dos surfatantes. Daí a influência no espaçamento basal, já que tais moléculas ocupam maior espaço interlamelar, fazendo com que haja expansão da galeria para abrigá-las (7). Essa propriedade é de grande importância e será novamente abordada nos capítulos seguintes relacionados ao compósito cimento-bentonita.

Outra propriedade importante das argilas já mencionada é a adsorção de solutos (contaminantes). A migração de poluentes ocorre na maioria dos casos através de mecanismos de transporte envolvendo a água (11), que possui grande afinidade com as argilas. Dessa forma a absorção de água pela bentonita acaba sendo um parâmetro positivo para a contenção de contaminantes. Maiores detalhes

sobre os mecanismos de transporte envolvidos na migração e contenção de contaminantes serão apresentadas nos capítulos seguintes.

2.3) *Pneu triturado (Borracha)*

No presente trabalho, utilizou-se como matéria prima a borracha de pneu triturado. Entretanto as propriedades pela qual a borracha de pneu triturado está sendo utilizada não são a única razão para a utilização desse material. Em termos de propriedades, outros materiais mais puros provavelmente seriam mais adequados, ou até mesmo aparas de borracha. Além das propriedades da borracha de pneu, a escolha desse material foi feita com o intuito de inserir o compósito em desenvolvimento dentro do âmbito dos materiais ecologicamente viáveis, utilizando um resíduo pouco reciclável.

Em geral a borracha do pneu é formada por uma combinação de diversos materiais que incluem (10):

- Borracha natural (Látex);
- Borracha sintética (derivados do petróleo);
- Negro de fumo;
- Óleos.

A separação desses materiais exige um grande esforço, resultando em mais um fator negativo na reciclagem desse material. As propriedades básicas e importantes do pneu que serão testadas neste trabalho são a alta flexibilidade e a absorção de impactos e tensões.

2.4) *Compósito a base de Cimento-bentonita*

Como já foi mencionada na introdução, a adição de bentonita ao cimento é uma prática relativamente recente (final da década de 80) que busca aliar algumas propriedades de cada um dos compostos. A utilização de paredes de contenção de solo contaminado oferece uma solução remediadora, até que o solo em questão seja tratado ou removido.

Um dos desafios encontrados para a utilização desse compósito é a adequação das propriedades necessárias, ou seja, como manter a estabilidade estrutural da parede sem perder a capacidade de absorção da bentonita. Ou seja:

↑ Porosidade => ↑ Permeabilidade => ↓ Resistência à compressão.

No caso das paredes de contenção diversos requisitos precisam ser satisfeitos:

- I. Baixa permeabilidade a água;
- II. Alta retenção de agentes tóxicos;
- III. Baixo coeficiente de difusão para agentes tóxicos;
- IV. Compatibilidade geomecânica com o solo local;
- V. Flexibilidade geomecânica para resistir às tensões sem rachar.

Uma das grandes vantagens da combinação desses materiais é a precipitação de metais pesados causada pela hidratação continua do cimento. Devido à água de poro das argilas, a hidratação do cimento mantém-se por longos períodos, resultando em um aumento do pH que incentiva a precipitação de metais pesados. Essa precipitação faz com que a capacidade de armazenamento de poluentes mantenha-se por longos períodos (15). A Figura 3 apresenta um exemplo real de utilização da parede de contenção em Zelzate (Bélgica).

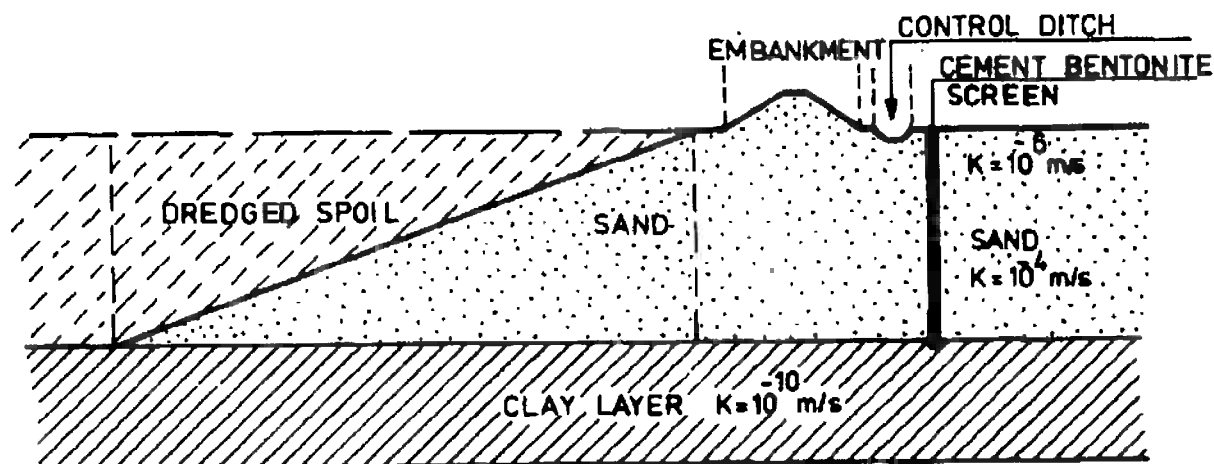


Figura 3: Representação esquemática da seção contaminada.

A compatibilidade química entre o cimento e a bentonita também é uma preocupação que gerou diversos estudos. No artigo de Trivedi, Holmes e Brown (16), foram realizados tanto testes de desempenho (permeabilidade), quanto testes para determinação da composição química ideal dessas barreiras. A permeabilidade da parede testada em laboratório foi de 10^{-9} m/s (amostra com 1 ano), enquanto que o resultado para parede in-situ foi de 10^{-8} m/s (parede com mais de 4 anos de instalação), mostrando que a variação da permeabilidade é baixa o suficiente para que ela mantenha um bom desempenho por longos períodos.

Um dos cuidados apontados no mesmo artigo (16) sobre a composição química da parede é a substituição de uma proporção de cimento por escória granulada de alto forno. Essa substituição tem como objetivo diminuir a liberação de cálcio do cimento Portland para os poros da bentonita. Como já foi mencionado no capítulo anterior a bentonita é capaz de trocar cátions com o meio, no caso ocorreria a substituição do sódio (bentonita sódica) pelo cálcio. A aceleração da troca catiônica causaria um desequilíbrio indesejado entre a capacidade de inchamento da bentonita sódica e a capacidade de filtro da bentonita cálcica, prejudicando o desempenho da barreira.

2.4.a) Mecanismos de transporte de contaminantes

A utilização da bentonita como barreira para contaminantes pode ser justificado devido aos mecanismos de transporte de contaminantes no solo. É importante ressaltar que a caracterização dos contaminantes e do solo é fundamental para a descrição e entendimento dos mecanismos de transportes envolvidos. Entretanto, como um fator geral, podemos afirmar que a água é o agente transportador principal de contaminantes.

No campo de estudos destes mecanismos de transporte um importante trabalho é a Dissertação de Mestrado de Demuelenaere, R. G. (21). Nesse trabalho são descritos os mecanismos físicos e químicos do transporte de poluentes, dando ênfase para os contaminantes do tipo metais pesados, muito comuns em solos poluídos com resíduos industriais. A Tabela 3 apresenta os principais mecanismos de transporte de contaminantes, que serão descritos resumidamente em sequência.

Tabela 3: Mecanismos de Transporte de Poluentes

Processos Físicos	Processos Químicos
Advecção	Adsorção
Dispersão – Mecânica	Troca Iônica
Dispersão – Difusão Molecular	-

➤ Advecção

Advecção é o processo no qual um soluto é transportado devido o fluxo de água. Esse transporte pode ocorrer em leito não poroso, ou seja, o soluto não interage com a porosidade do meio, movendo-se com a velocidade média linear do fluido (água no caso). Essa velocidade de contaminação também é denominada velocidade de percolação e pode ser definida pela lei de Darcy representada pela Equação 2 e esquematizada na Figura 4.

$$v = k \cdot i / n \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: v é a velocidade de percolação;
 k é a condutividade hidráulica;
 n é a porosidade efetiva do meio;
 i é o gradiente hidráulico.

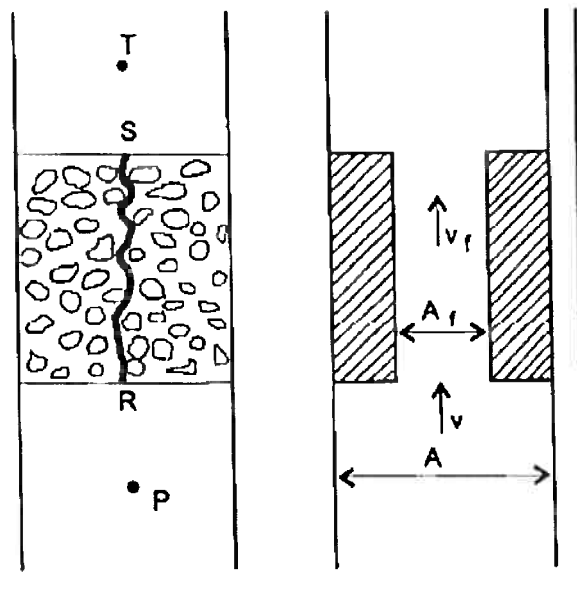


Figura 4: Velocidade de Advecção de um soluto através do solo

A condutividade hidráulica representa a resistência que o meio oferece para a percolação da água e, conseqüentemente ao transporte de contaminantes.

➤ Dispersão – Mecânica

A dispersão é o fenômeno resultante do espalhamento do poluente em um meio poroso. Esse espalhamento faz com o contaminante ocupe um volume maior do que se ocorresse apenas por “advecção pura”. A Figura 5 ilustra a diferença entre um processo de “advecção puro” e outro com dispersão.

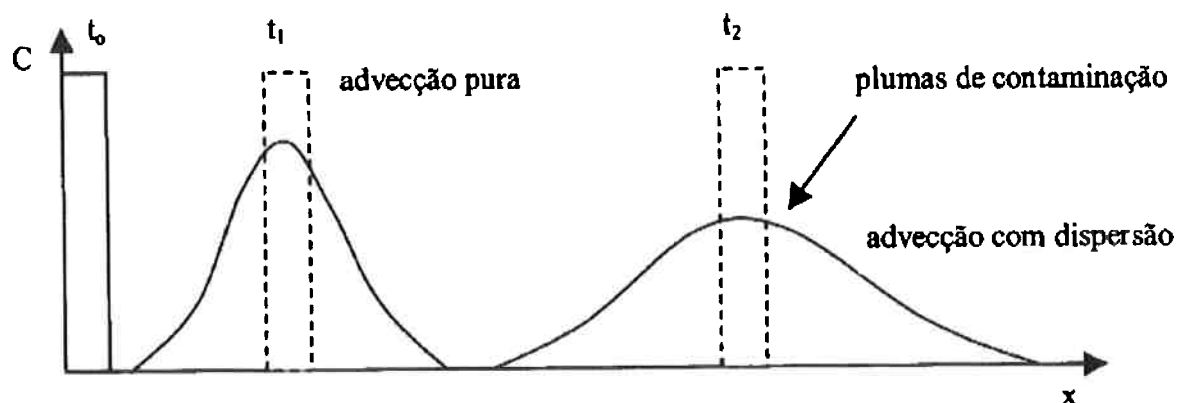


Figura 5: Diferença de concentração entre os processos.

Este espalhamento ocorre devido a dois fenômenos, sendo um deles a dispersão mecânica.

A dispersão mecânica ocorre devido às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso; variações que são resultantes da rugosidade e outras “imperfeições” microscópicas do meio. Dessa forma, a dispersão mecânica pode ser representada como o resultado de três mecanismos, como mostra a Figura 6.

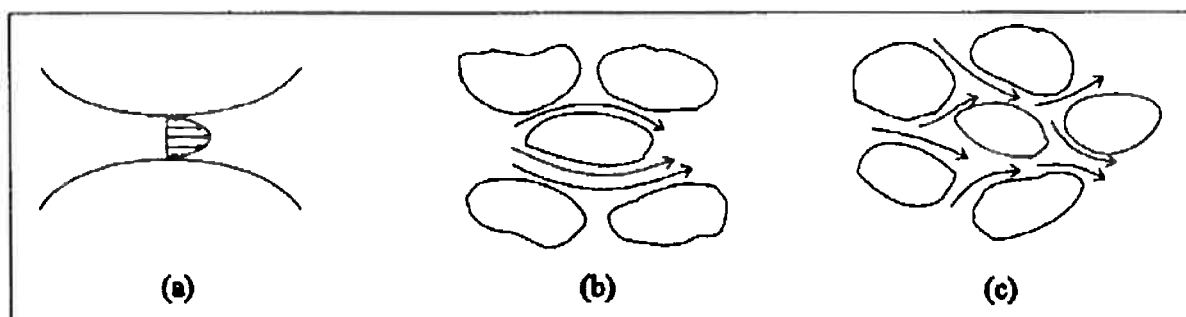


Figura 6: Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica.

- (a) Diferenças de rugosidade e distância entre os grãos causam maior ou menor atrito;
- (b) Diferença da trajetória devido ao tamanho do poro. Maior superfície de contato, maior será o atrito;
- (c) Diferenças do comprimento da trajetória (tortuosidade).

➤ Dispersão – Difusão Molecular

O outro fenômeno de dispersão de solutos é a difusão molecular, que nada mais é que o fluxo de moléculas e íons do meio de maior para o de menor concentração. A Figura 5 ilustra esse fenômeno, definido pela equação 3.

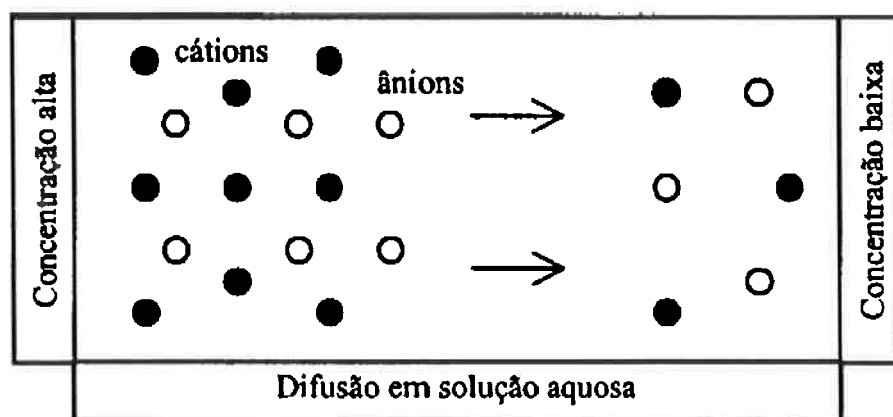


Figura 7: Difusão molecular, do maior para a menor concentração.

$$D = \alpha \times v + D^* \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: **D** é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica;

α é o coeficiente de dispersividade ou mistura mecânica;

v é a velocidade de percolação do fluido;

D* é o coeficiente de difusão molecular do soluto no meio.

➤ Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico no qual um composto é acumulado numa interface entre fases (ex: sólido – líquido). O composto acumulado é em geral denominado adsorvato e adsorvente a fase sólida na qual o acúmulo ocorre. Esse mecanismo de transporte é um dos mais importantes para estudar o comportamento de solos contaminados, já que através dele pode-se determinar a extensão e a concentração de contaminantes.

Tendo em vista que os contaminantes encontram-se na maioria dos casos em algum tipo de solução, a adsorção permite determinar a concentração de poluente que será

acumulada na interface sólida. Uma maneira de quantificar geoquimicamente esse processo é através da constante K_d (coeficiente de distribuição), parâmetro utilizado para estimar a migração de contaminantes presentes em soluções aquosas em contato com solo.

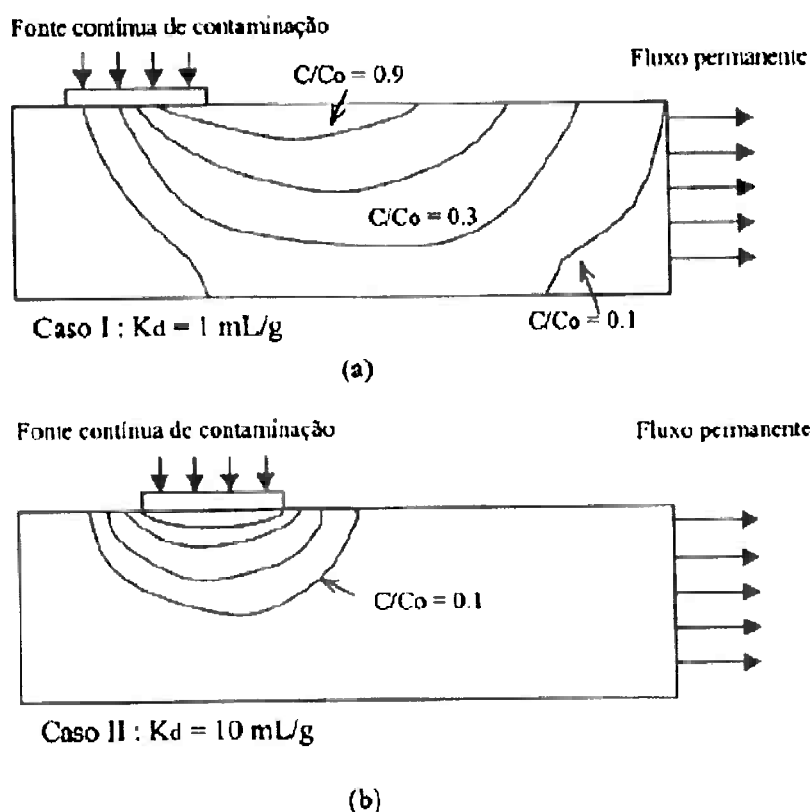


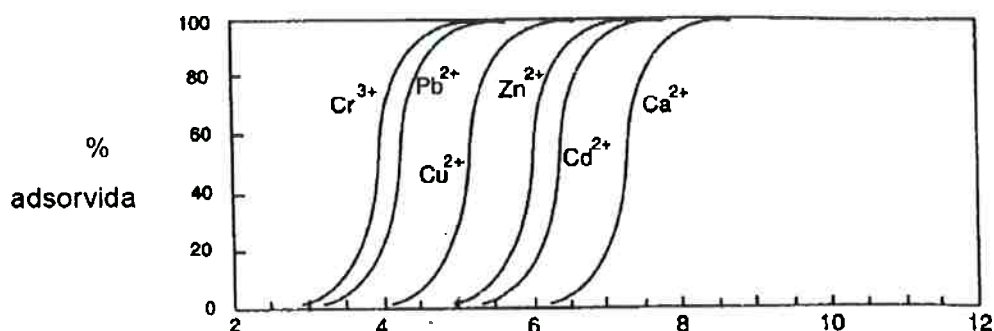
Figura 8: Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes.

➤ Trocas Iônicas

Como mencionada em capítulos anteriores, a troca iônica é um importante mecanismo químico especialmente tratando-se das argilas. Apesar da maior atenção dada às trocas catiônicas, as trocas de ânions também ocorrem nos solos, causando a substituição das hidroxilas (OH^-) ou da adsorção de íons como fosfatos e carbonatos. Analogicamente, a troca catiônica pode ser vista como uma competição entre cátions e H^+ nas regiões superficiais (adsorção de cátions). A Tabela 4 apresenta a série de Mitchell, que fornece as preferências de troca catiônica. A Figura 9 mostra a adsorção de alguns metais em função do pH.

Tabela 4: Série de preferência de troca catiônica (Mitchell, 1976).

Série Típica de Mitchell	
$\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Ba}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Fe}^{+3} < \text{Th}^{+4}$	

**Figura 9:** Adsorção de cátions metálicos em função do pH.

2.5) “Compósito” Cimento-pneu

A denominação “compósito a base de cimento-pneu” não é totalmente correta, devido a uma característica que precisa ser destacada entre os materiais cimento e pneu: a incompatibilidade química entre esses materiais. Essa incompatibilidade é um dos problemas para que obtenção de um “compósito” homogêneo, além de que a borracha (pneu triturado) é hidrofóbica, dificultando ainda mais o processo de homogeneização da pasta durante o processo de hidratação do cimento. Contudo deve-se lembrar que o foco desse trabalho não é a discussão ou o detalhamento dos problemas causados por essa incompatibilidade química, mas sim os benefícios da utilização de borracha de pneu triturado no compósito desenvolvido.

Um dos pontos interessantes dessa mistura é a combinação de propriedades do material final, que possui uma alta resistência à compressão, porém uma maior flexibilidade e resistência a ataques químicos do meio ambiente. Como a borracha

utilizada é oriunda de pneus, as propriedades de resistência química e ao intemperismo “naturais” do pneu são compartilhadas com a mistura.

Um fator importante para a obtenção das propriedades desejadas desse compósito é a forma da borracha triturada (17). A utilização de partículas alveolares confere melhor flexibilidade ao compósito obtido, entretanto partículas de superfície lisa apresentam melhores resistências à compressão. Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os formatos das partículas e um gráfico comparando a resistência à compressão dos compósitos obtidos.

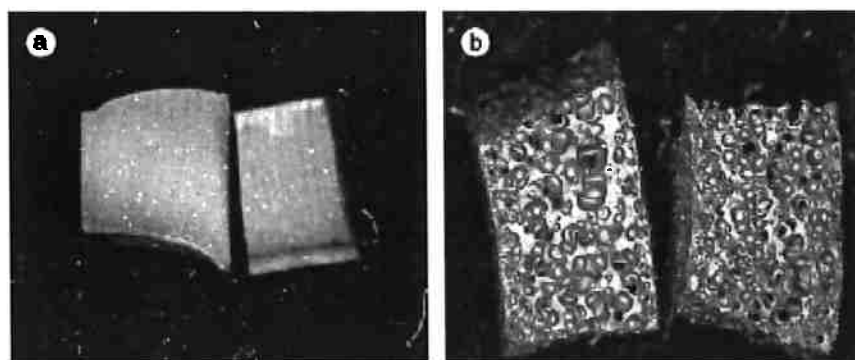


Figura 10: a) *Partícula com superfície lisa CRA*, b) *Partícula com superfície alveolar ERA*

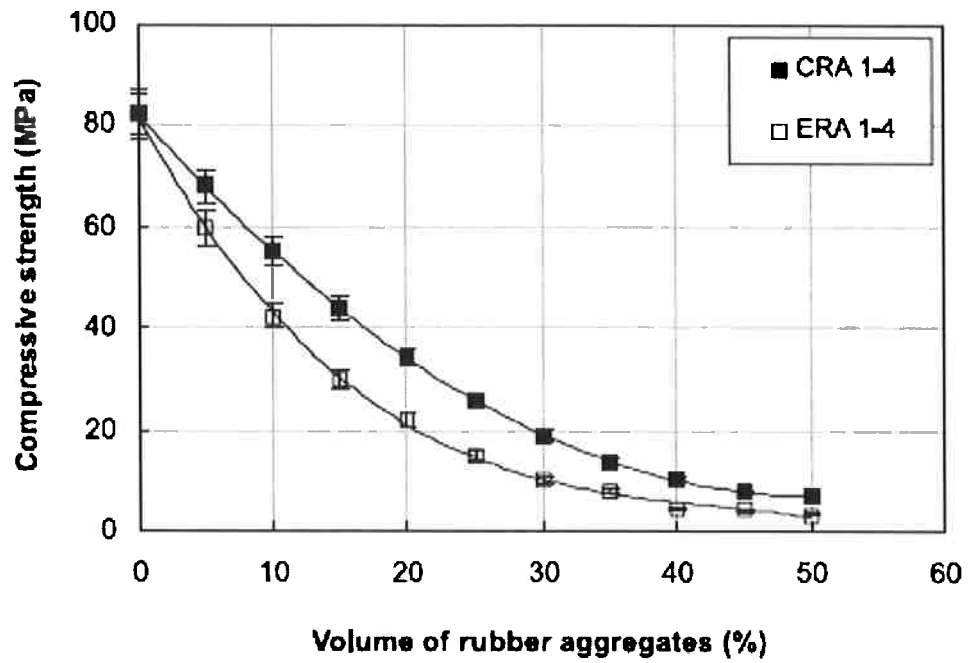


Figura 11: Resistência à compressão X % volumétrica de borracha adicionado.

3) Objetivos, Materiais e Métodos

3.1) *Objetivos*

Este trabalho faz parte da tese de doutorado de Telma Nagano, que será apresentado em fevereiro de 2007. O objetivo desta dissertação é o aprimoramento dos processos de obtenção do compósito em estudo, determinando os melhores procedimentos experimentais, assim como estudar a influência da adição de bentonita e da borracha de pneu triturada na etapa de hidratação do cimento. Para o estudo dessa etapa realizaram-se diversos testes de Análise Térmica Diferencial Não Convencionais (NCDTA).

3.2) *Materiais*

3.2.a) Cimento Portland

Optou-se pela utilização do cimento Portland CP II–E–32, CRB – SP – 22/02 P11, com especificação mínima de 32 MPa de resistência a compressão para 28 dias de endurecimento, da marca Votorantim, que segue a Norma NBR 11578 que prevê teor máximo de 4% SO₃ no cimento. Os cimentos da “série” CP II possuem na sua composição uma pequena proporção de escória granulada, ideal para a aplicação desejada, como já foi explicado em capítulos anteriores. As Tabelas 3 e 4 apresentam a composição do cimento de acordo a Norma DNIT 050/2004 – EM (19) e o Guia Básico de Utilização do Cimento Portland (20).

Tabela 5: Composição do Cimento Portland CP II-E-32 *

Composição Química	% (em massa)
Clínquer + Sulfato de Cálcio	56 ~ 94
Escoria granulada de alto forno	6 ~ 34
Material Carbonático	0 ~ 10

* Dados da Norma DNIT 050/2004

Tabela 6: Exigências Químicas Cimento Portland CP II-E-32 **

Tipo de Cimento	Resíduo Insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CP II-E-32	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-

** Dados do Guia Básico de Utilização do Cimento Portland

3.2.b) Bentonita

Utilizou-se a bentonita BrasGel da empresa Bentonit União Nordeste S.A. (BUN), situada em Campina Grande/PB. De acordo com o fabricante essa é uma argila sódica ativada para fluído de perfuração de poços de água doce. A composição química dessa argila foi analisada no artigo “Estudo Reológico de Fluidos de Perfuração à Base de Água” (18) e é apresentada na Tabela 5. A aparência do argila utilizada é ilustrada na Figura 6.

**Figura 12: Bentonita Sódica BrasGel da BUN S.A.**

Tabela 7: *Composição da argila BrasGel, fornecida pela BUN S.A.*

Componentes (%)	Brasgel
Perda ao Rubro - PR	18,37
Resíduos Insolúveis - RI	2,14
SiO ₂	51,69
Fe ₂ O ₃	7,19
Al ₂ O ₃	18,76
CaO	Traços
MgO	Traços
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	0,23
Total	99,88

3.2.c) Borracha de Pneu Triturada

Como um dos objetivos do presente trabalho foi obter um compósito a partir do resíduo, borracha de pneu triturada, nenhum tipo de análise química foi feita em relação à composição do material. Entende-se que o material utilizado é constituído de borracha de pneu comum, contendo proporções de borracha natural e sintética (não divulgado pelo fabricante), além de outros “aditivos” típicos desse material, como lubrificantes, negro de fumo e outros. A Tabela 6 apresenta a composição básica de um pneu para automóveis e para caminhões.

Tabela 8: *Materiais contidos em pneus (22)*

Material	Automóvel	Caminhão
	%	%
Borracha/Elastômero	48	45
Negro de fumo	22	22
Aço	15	25
Tecido de nylon	5	-
Óxido de zinco	1	2
Enxofre	1	1
Aditivos	8	5

3.3) Métodos

Neste capítulo serão descritos os métodos de preparação e realização para cada uma das experiências, desde a preparação de um corpo de prova padrão, até os procedimentos de cada ensaio.

3.3.a) Definição e Preparação do corpo de prova padrão

Uma das primeiras preocupações foi a padronização dos corpos de prova. Para isso definiu-se que o molde para fabricação dos corpos de prova seria cilíndrico e obedeceria a proporção 2:1 de altura em relação ao diâmetro. Essa proporção dimensional foi definida para que todos os corpos de prova utilizados possuissem a mesma homogeneização. Entretanto, não foi possível manter exatamente essa proporção para todos os ensaios, já que as restrições para análise de determinados experimentos não se adequavam a essa proporção pré-estabelecida. Nesses casos a obtenção dos corpos de prova adequou-se as restrições de análise.

Foram utilizados recipientes cilíndricos de plástico como moldes para fabricação dos corpos de prova utilizados nos ensaios. Os recipientes possuem as dimensões de 5,0 x 2,5 cm (Figura 7), proporção padronizada para os tamanhos dos corpos de prova.



Figura 13: Molde para corpos de prova

Foram definidas doze formulações para serem testadas nos ensaios. A Tabela 6 apresenta a composição de cada uma das amostras.

Tabela 9: Composição das Amostras

Componentes	Proporção água/cimento (a/c)								
	0,5			0,75			1,0		
Pneu (borracha) - %	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Bentonita - %	-	5	10	-	5	10	-	5	10

Para determinação da massa de um corpo de prova tarou-se o molde do corpo de prova, encheu-se o molde com cimento seco e compactou-se até, aproximadamente, 0,3cm de altura total. Pesou-se o molde com cimento em balança analítica OHAUS PRECISION standard com precisão de 3 casas após a vírgula, que registrou 54,40g.

A seguir serão descritos os procedimentos de preparação de cada um dos componentes das amostras, assim como as etapas de inchamento da bentonita, homogeneização da pasta de cimento e desmoldagem:

- I. Pesa-se a massa necessária de cimento seco;
- II. Mede-se o volume necessário de água com provetas graduadas de 100ml e de 50ml;
- III. Pesa-se a massa necessária de pneu, de acordo com a proporção desejada para o corpo de prova;
- IV. Pesa-se a massa de bentonita, de acordo com proporção da amostra;
- V. Para as amostras contendo bentonita, mistura-se a bentonita, o pneu e a água por 20 minutos em agitador. A pasta obtida é deixada em repouso (etapa de inchamento da bentonita) por um período mínimo de 24 horas.
- VI. Após o inchamento essa pasta é misturada com o cimento até que se obtenha a homogeneização da massa final;

- VII. Os moldes limpos e secos (Figura 13) são lubrificados com lubrificante LUB84 – desengripante (AUTOSHINE);
- VIII. Estes são preenchidos com a massa e compactados, deixando uma folga de aproximadamente 3mm da altura total para fechamento com a tampa;
- IX. Os moldes preenchidos permanecem em repouso (hidratação do cimento) por um período de 48 horas, após o qual são retirados do molde (desmoldagem).

Após a desmoldagem os “corpos de prova” são tratados dependendo do tipo de ensaio a ser realizado, por exemplo, secagem por no mínimo 36 horas em estufa para ensaios de porosidade.

3.3.b) Análise Térmica Diferencial Não Convencional (NCDTA)

A NCDTA é um método utilizado para analisar a hidratação do cimento Portland com a adição de diversos compostos, através da variação da temperatura em função do tempo (23). Desta forma, é possível determinar o efeito da adição de compostos nas reações de hidratação, acelerando ou retardando as mesmas, ou até verificando a ocorrência de novas reações.

A técnica utiliza o mesmo princípio da Análise Térmica Diferencial (DTA), com a diferença de que não existe uma fonte de aquecimento ou resfriamento no caso da DTA. Utiliza-se uma amostra padrão (referência) de cimento solidificado. Medindo-se a temperatura da referência e das demais amostras pode-se detectar o aumento de temperatura devido às reações exotérmicas que ocorrem durante a etapa de hidratação. Assim sendo, consegue-se determinar a energia (calor gerado) dentro de

um determinado ciclo (t_0 até t_{final}). A Figura 14 ilustra esquematicamente a o sistema NCDTA. A Figura 15 mostra o posicionamento das amostras para análise.

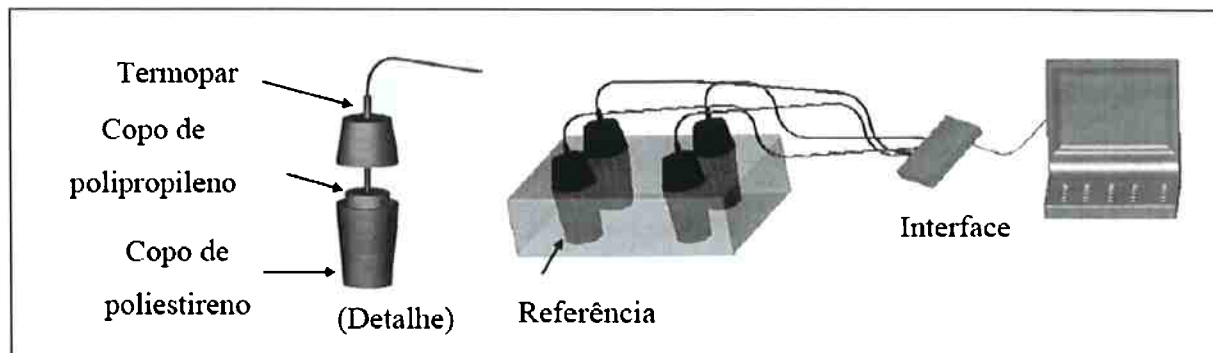


Figura 14: Sistema NCDTA.

A interface utilizada é da marca Vernier Lab Pro, sendo encarregada de conectar os 4 (quatro) termopares com o computador, que processa os dados de temperatura.



Figura 15: Amostras posicionadas para NCDTA.

3.3.c) Preparação das amostras para NCDTA

A preparação das amostras para NCDTA seguiram determinados padrões para que estas possuíssem as mesmas condições de temperatura e

homogeneização. Pelo tamanho do copo de plástico (polipropileno) utilizado determinou-se que era necessária uma massa entre 100g e 150g de cimento para que os termopares pudessem realizar a medição da temperatura adequadamente, devido ao volume ocupado pela pasta final dentro dos copos. Essa variação de massa deve-se a adição ou não da bentonita sódica, que aumentava consideravelmente o volume da pasta. Foi estabelecido um ciclo mínimo de medição de 48 horas para cada amostragem.

Outra preocupação durante a etapa de preparação é que as amostras deviam ser homogeneizadas (misturadas) de modo o recipiente não fosse aquecido, seja pelo atrito excessivo, seja pelo calor das mãos. Além disso teve-se o cuidado de deixar os materiais das amostras expostos à temperatura por um período de pelo menos 30 minutos antes da preparação dos copos.

Tomou-se o cuidado de realizar a homogeneização das pastas dentro de períodos não muito prolongados, para que não houvesse distorções dos ciclos de hidratação. Após a homogeneização tentou-se compactar minimamente a massa batendo levemente o recipiente na mesa, até que as bolhas de ar emergissem. A Tabela 10 apresenta a massa das amostras produzidas para a análise.

Tabela 10: *Quantidade mássica de cada uma das amostras produzidas (em gramas).*

Materiais	Cimento Branco			Bentonita 0%			Bentonita 5%			Bentonita 10%		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cimento	150	150	150	120	120	120	120	120	120	100	100	100
Água	75	112,5	150	60	90	120	60	90	120	50	75	100
Pneu	-	-	-	12	12	12	12	12	12	10	10	10
Bentonita	-	-	-	-	-	-	6	6	6	10	10	10

Como se pode observar, foram produzidas 12 formulações, divididas em 4 grupos (classificados pela quantidade de bentonita adicionada), nos quais variou-se a proporção a/c. A quantidade adicionada de pneu foi sempre 10% (em relação ao

cimento) e a massa adicionada de bentonita depende do grupo da amostra. Da mesma forma que os corpos padrões, as amostras com bentonita possuíram uma etapa de inchamento antes da adição ao cimento.

A respeito da preparação das amostras 3 dificuldades principais foram encontradas:

- I. Dificuldade de mistura para as amostras de $a/c = 0,5$: devido a menos quantidade de água, essas amostras possuem uma consistência mais rígida;
- II. Dificuldade de homogeneização das amostras contendo pneu: devido sua característica hidrofóbica o pneu emergia para a superfície;
- III. Dificuldade de compactação das amostras contendo pneu: devido seu caráter inerte, densidade e a hidrofobia, o pneu emergia para a superfície durante a compactação (batidas na mesa). Esse efeito foi menos acentuado nas amostras contendo bentonita.

A análise dessas 12 amostras permitiu determinar a influência de cada variável (componente) na hidratação do cimento.

4) Resultados e Discussões

Nesse capítulo serão apresentados os resultados das análises realizadas e em sequência os mesmos serão discutidos, comparando os resultados obtidos com os resultados esperados e apresentando as devidas explicações.

4.1) Resultados

Foram obtidos 2 gráficos para cada grupo de amostra: um gráfico de DTA e outro com o calor envolvido nas reações de hidratação. Porém, antes da apresentação dos gráficos obtidos, alguns fatos observados a respeito do estado compósito após a etapa de hidratação.

➤ Compósitos após a Hidratação

As amostras sem adição de bentonita (grupos Cimento Branco e Bentonita 0%) apresentaram “sangramento” (*bleeding*), para as proporções a/c iguais a 0,75 e 1,0. Esse “sangramento” não foi observado em nenhuma das amostras contendo bentonita, devido à absorção de água pela bentonita. Essa absorção pode ser benéfica para o cimento, considerando que a água retida na bentonita possa manter por períodos mais longos as reações de hidratação e conseqüentemente obter um material com boas propriedades de físicas. A Figura 16 apresenta a diferença entre dois compósitos um sem adição de bentonita e outro com argila.

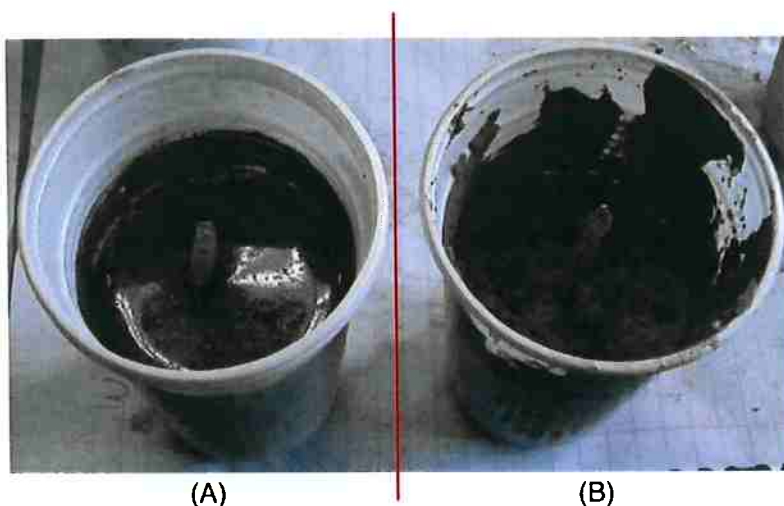


Figura 16: (A) Amostra contendo Bentonita, (B) Amostra s/ Bentonita.

Outro ponto observado foi a formação de uma camada de pneu e cimento na superfície das amostras contendo apenas pneu. Essa camada era constituída praticamente pela borracha granulada, possuindo uma consistência esponjosa. A espessura dessa camada foi maior para as amostras com maior volume de água. A Figura 17 é uma foto dessa camada após secagem.



Figura 17: Camada de Pneu formada.

A formação dessa camada é devido à dificuldade de homogeneização e ao curto tempo de agitação da amostra antes da etapa de hidratação. Uma amostra foi preparada com maior tempo de agitação para comparação da adesão do pneu na matriz de cimento. A Figura 18 compara visualmente a amostra utilizada para o

NCDTA (menor tempo de homogeneização) e a amostra preparada com maior tempo de agitação.

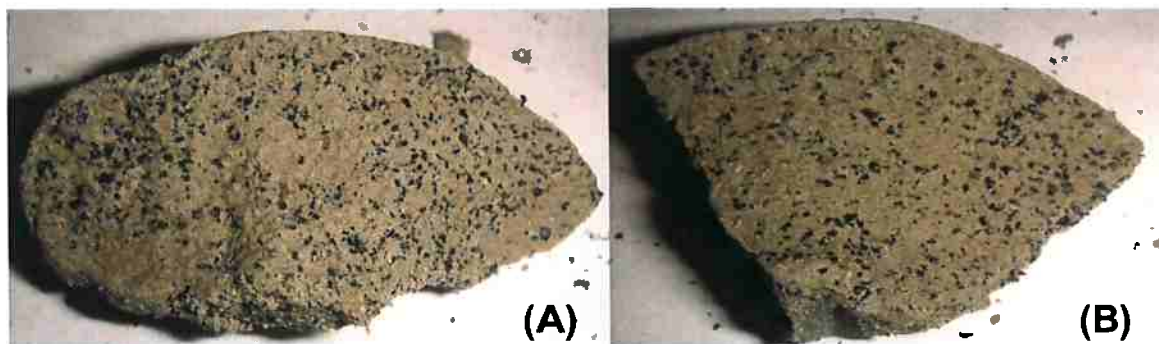


Figura 18: (A) Maior tempo de homogeneização (B) Menor tempo de homogeneização

Como se pode observar na figura a amostra (A) possui maior quantidade e melhor distribuição da borracha triturada, que a amostra (B).

➤ NCDTA – Resultados

Inicialmente realizou-se a análise das amostras contendo apenas cimento (Cimento Branco), para levantamento das curvas de referência para os demais grupos de amostra. Os gráficos obtidos encontram-se nas Figuras 19 e 20.

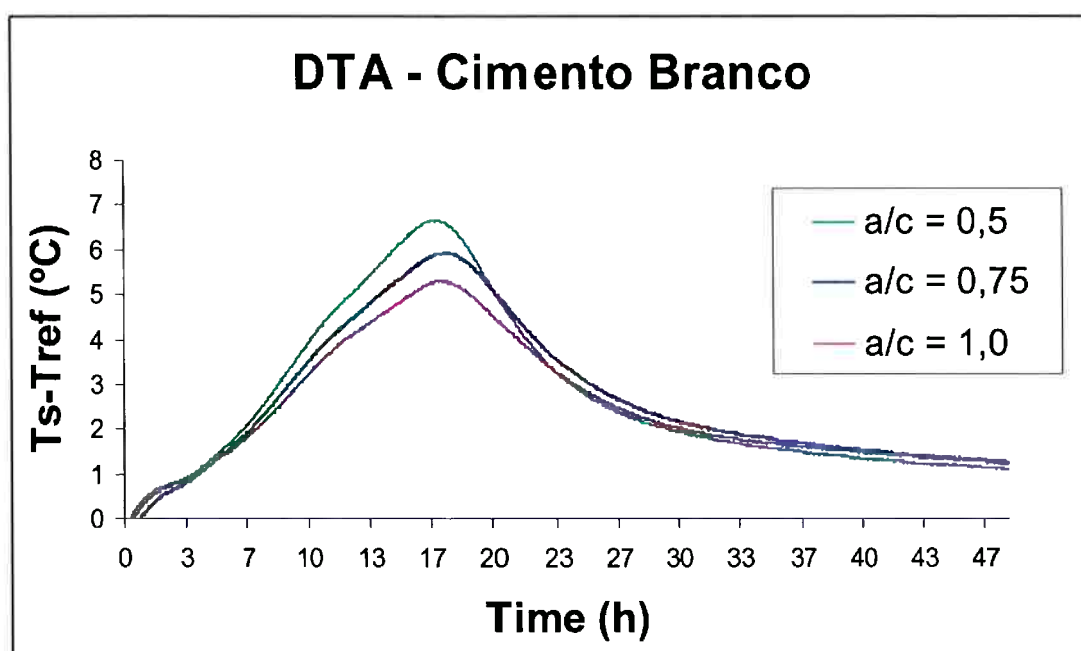


Figura 19: Gráfico de DTA para as amostra de

Para esse grupo de amostras os resultados obtidos foram de acordo com o esperado, registrando para as três proporções de a/c picos máximos após aproximadamente 18 horas de hidratação. O gráfico do “calor normalizado envolvido” também apresentou resultados de acordo com a literatura, sendo que as amostras com maior volume de água foram as que geraram maior calor, ou seja, foram as que apresentaram um maior número de reações de hidratação.

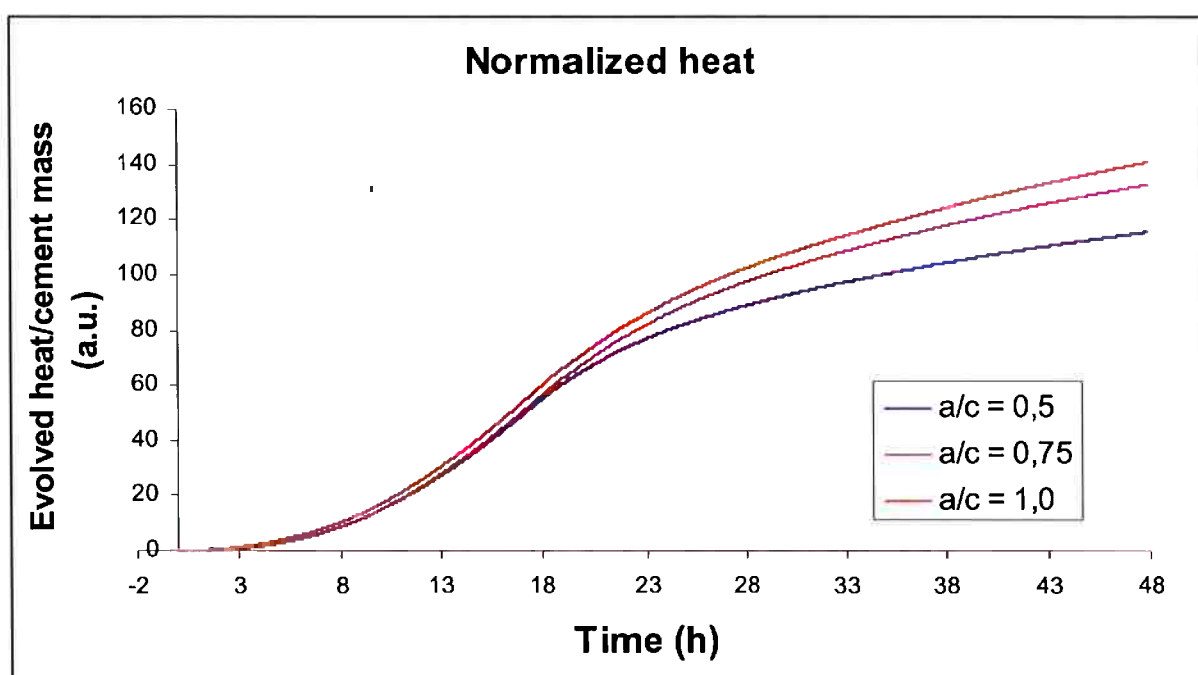


Figura 20: Gráfico do calor envolvido (normalizado).

Para cada um dos grupos foram obtidos os gráficos acima e por fim foi construído um gráfico comparativo entre os grupos de amostras, comparando as amostras de mesma proporção a/c.

Dessa forma foram montados os cenários com as análises DTA para cada proporção, ilustrados nas Figuras 21, 22 e 23.

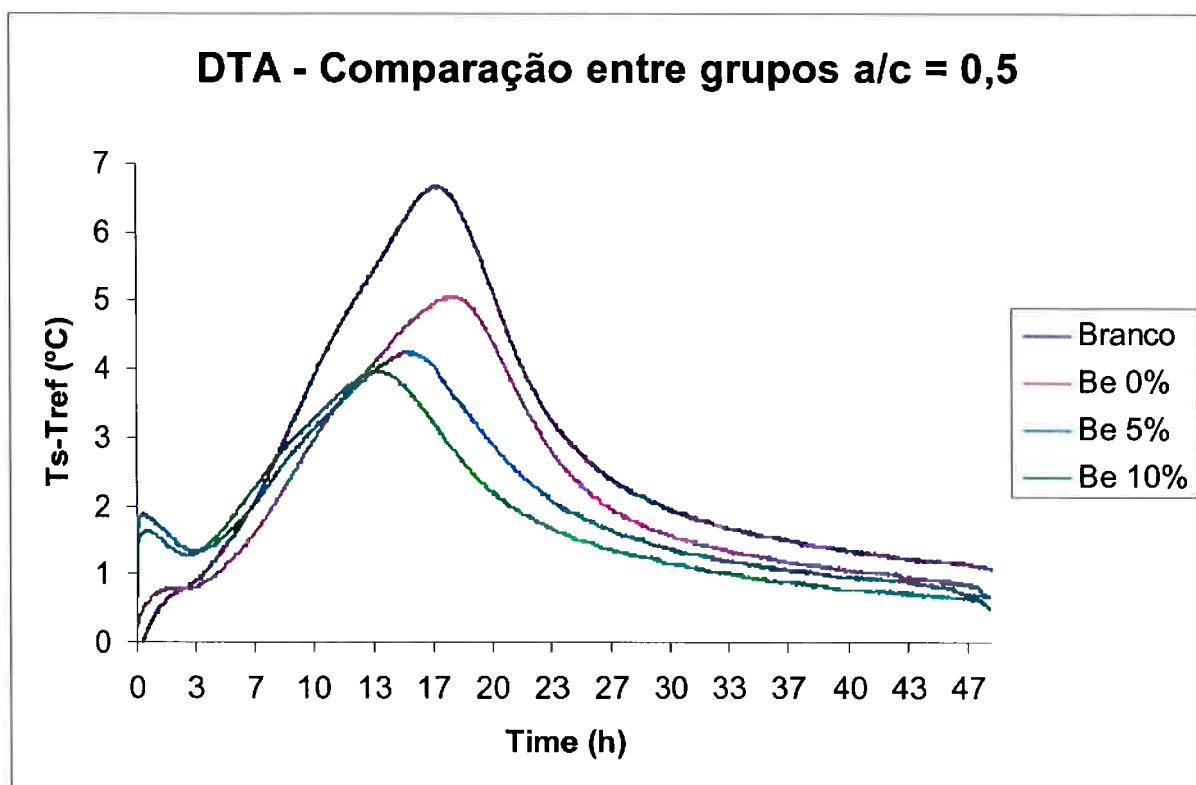


Figura 21: Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 0,5$.

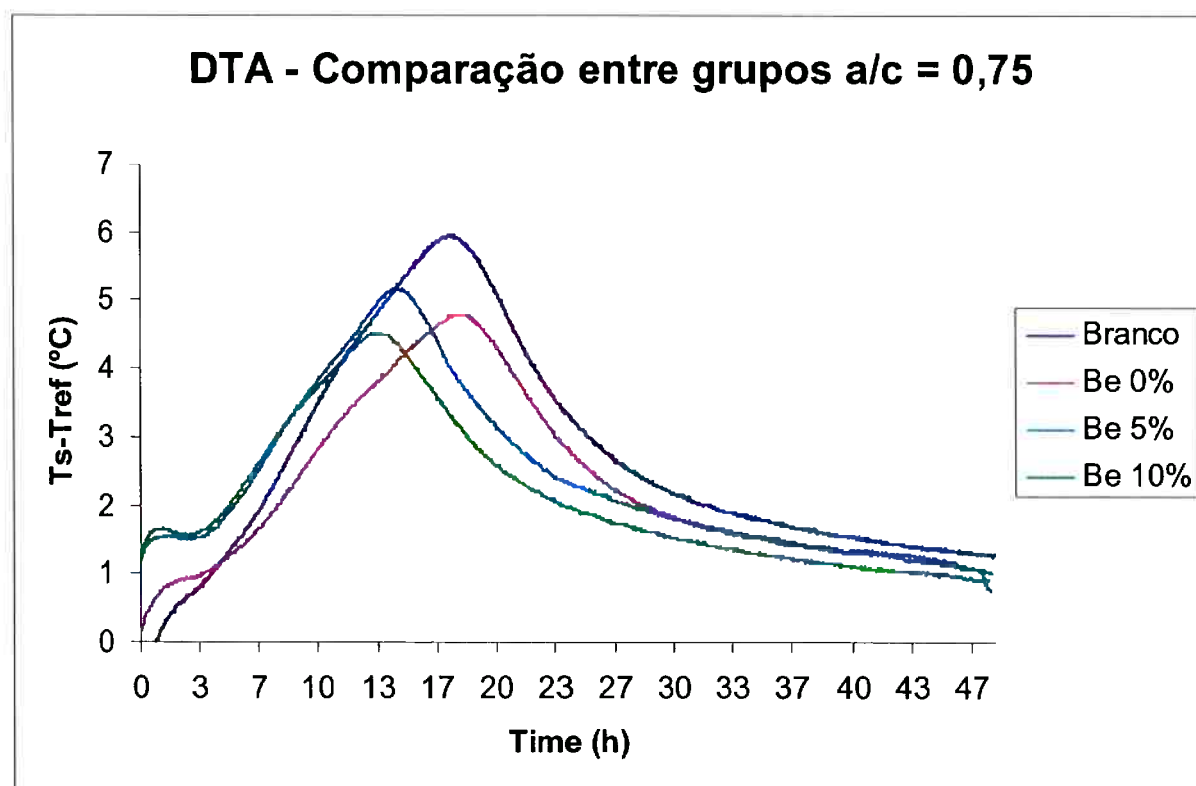


Figura 22: Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 0,75$.

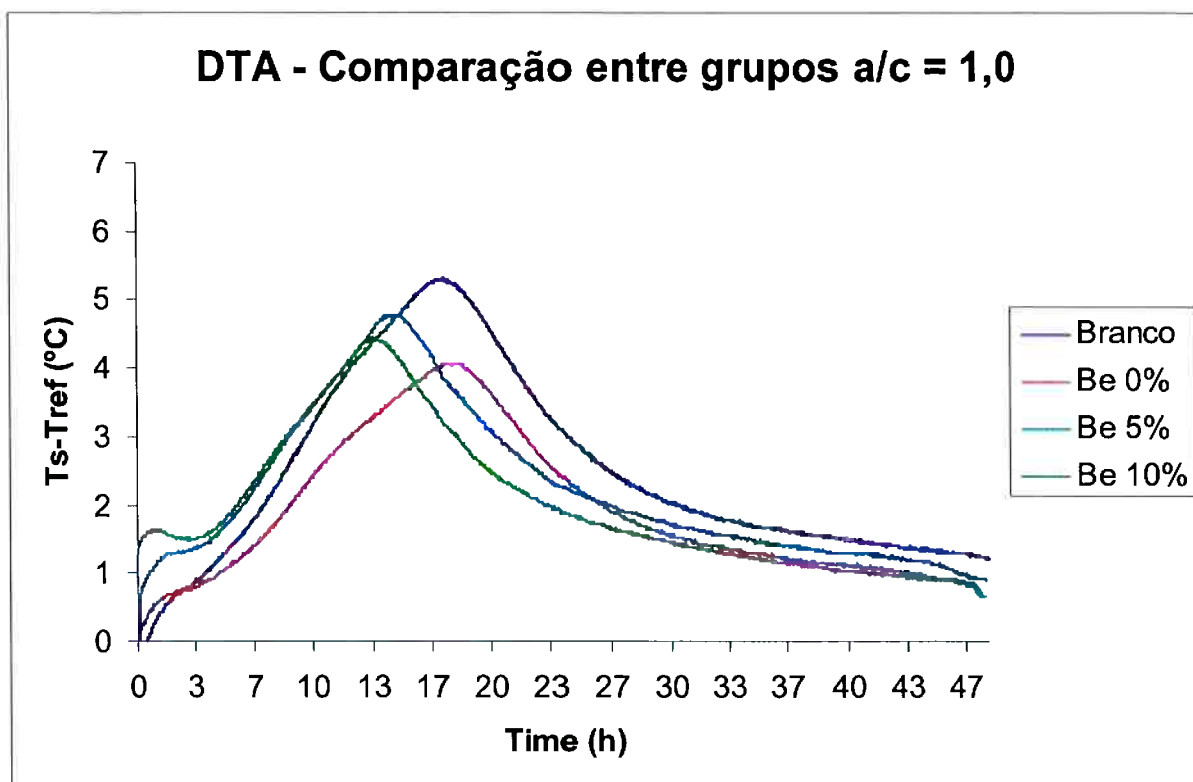


Figura 23: Gráfico DTA comparativo entre as amostras de $a/c = 1,0$.

Através dessa análise podem-se notar dois efeitos distintos.

O primeiro efeito é observado nas amostras contendo apenas borracha triturada de pneu. Em comparação com a amostra de referência (Branco) houve um retardamento do pico máximo, que ocorreu aproximadamente uma hora mais tarde que a referência. Além disso nota-se que houve uma diminuição considerável da altura do pico máximo, redução de mais de 1°C , o que é causado pela diferença de condutividade térmica da borracha. Como a condutividade térmica da borracha é baixa, o calor gerado pelas reações exotérmicas não é distribuído facilmente pelo compósito, provocando o efeito de retardação das reações de hidratação e da diminuição da diferença de temperatura.

O segundo efeito é observado nas amostras contendo bentonita. Essas amostras apresentaram uma considerável aceleração da hidratação do cimento, com a ocorrência do pico máximo mais de 4 horas antes das amostras contendo apenas

pneu como aditivo. Esse efeito foi detectado também na tese de doutorado Pinto, C. A. (23). A explicação para essa aceleração encontra-se na característica hidrofílica da argila bentonítica que libera calor durante a absorção da água. Esse aumento de temperatura causa um aceleração das reações de hidratação do cimento. Além disso, a maior quantidade de água no sistema causa o aumento dos poros capilares, facilitando a transferência de calor para a matriz solidificada (24). A Tabela 11 apresenta resultados numéricos para a altura máxima dos picos e o tempo em que esses picos ocorrem.

Tabela 11: *Comparação entre a máxima variação de temperatura e tempo.*

Amostra	A/C = 0,5		A/C = 0,75		A/C = 1,0	
	$\Delta T_{\text{máx}}$ (°C)	$t_{\text{máx}}$ (h)	$\Delta T_{\text{máx}}$ (°C)	$t_{\text{máx}}$ (h)	$\Delta T_{\text{máx}}$ (°C)	$t_{\text{máx}}$ (h)
Branco	6,67	16,68	5,95	17,40	5,32	17,33
Be 0%	5,07	17,65	4,79	18,30	4,07	18,22
Be 5%	4,26	15,07	5,19	14,78	4,79	14,70
Be 10%	3,97	13,27	4,53	13,10	4,46	13,33

Os gráficos de comparação do calor envolvido nas reações de hidratação podem ser vistos nas figuras 24, 25 e 26. O principal ponto a ser observado nesses gráficos é que inicialmente as amostras contendo bentonita geram um maior calor de hidratação do que as demais amostras até um determinado período de tempo. Entretanto ocorre uma inversão do gráfico indicando que a amostra de referência libera um calor maior para períodos mais longos. Esse efeito de inversão deve-se também a absorção de água pela bentonita. Como já foi mencionada anteriormente, a absorção é exotérmica, justificando a aceleração e maior calor acumulado nas primeiras horas. Entretanto após essa etapa inicial a água encontra-se retida na bentonita de forma que sua “liberação” é mais lenta em comparação com a amostra cimento de puro. Assim, pode-se prever que para períodos mais longos, a absorção de água pela bentonita diminui o calor gerado para a hidratação do cimento.

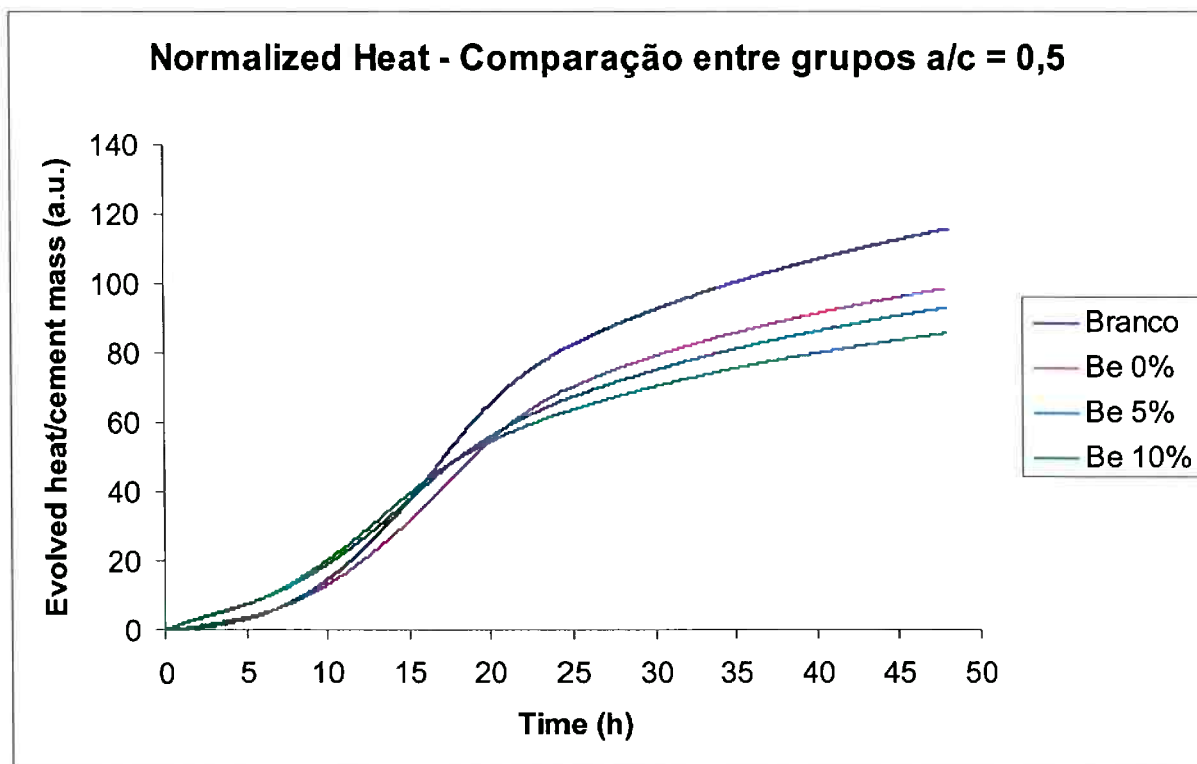


Figura 24: Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras $a/c = 0,5$.

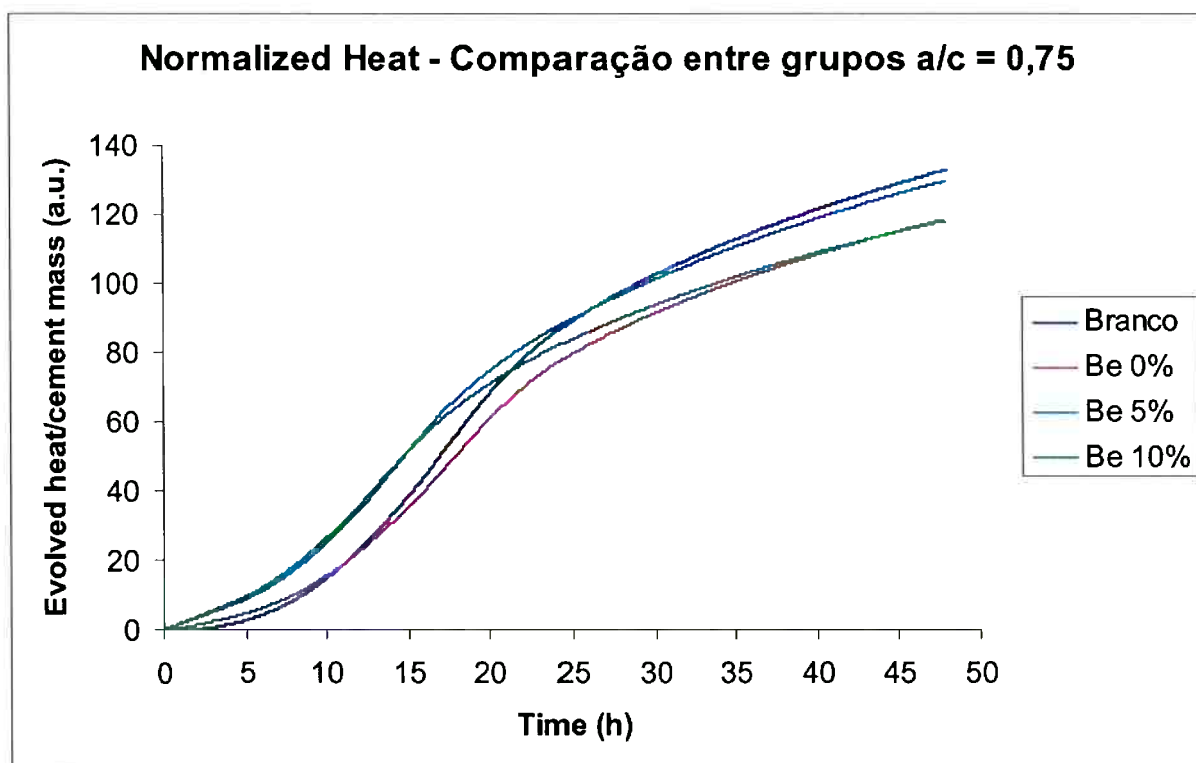


Figura 25: Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras $a/c = 0,75$.

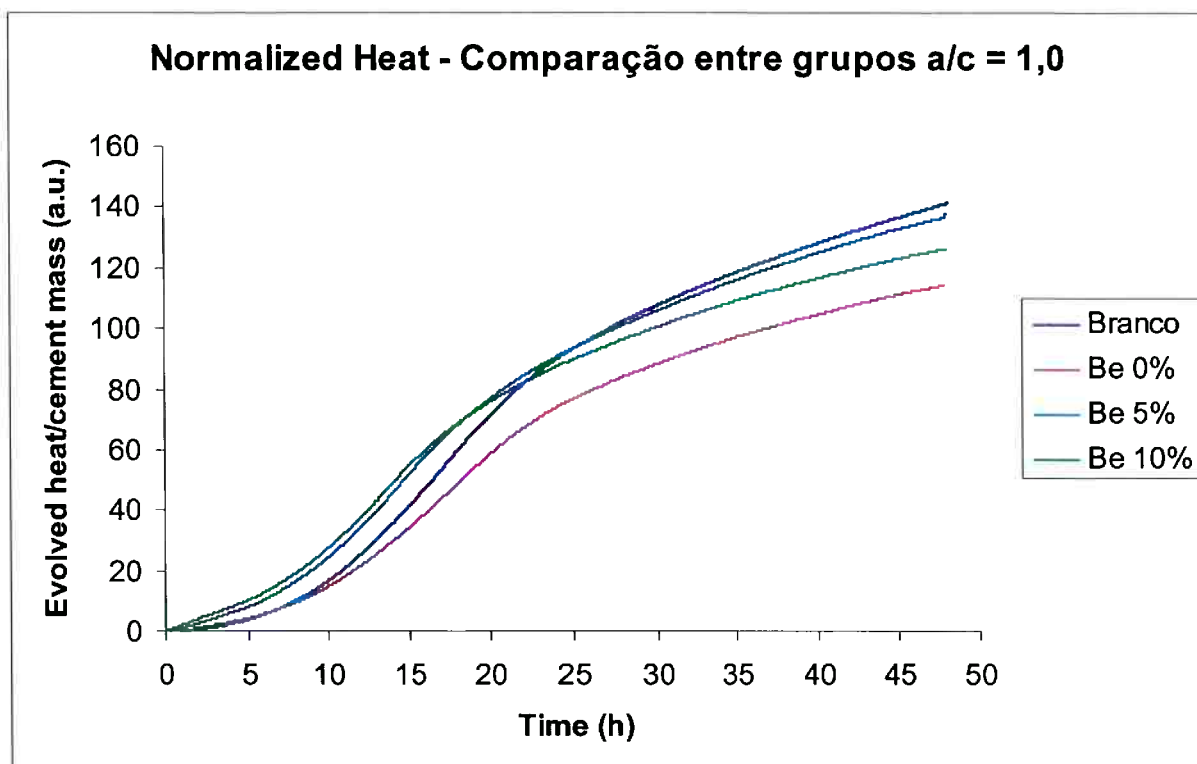


Figura 26: Gráfico de comparação do calor envolvido das amostras a/c = 1,0.

5) Conclusões

A utilização de barreiras de contenção de contaminantes no solo é uma técnica confiável e que merece devida atenção, especialmente devido às necessidades atuais de reaproveitamento de solo urbano.

A incorporação de borracha de pneu no compósito cimento-bentonita, não só traz benefícios ambientais para o problema de reciclagem desse material, mas como também melhora as propriedades do compósito.

Podemos concluir que a influência do pneu na etapa de hidratação do cimento não é significativa, quando utilizado juntamente com a bentonita. Dessa forma acredita-se que as técnicas utilizadas atualmente na fabricação das barreiras de cimento-bentonita não sofreram qualquer tipo de alteração especial para que se adicione a borracha de pneu ao compósito final.

6) Sugestão de Trabalhos Futuros

Dois trabalhos posteriores de caracterização das propriedades do compósito seriam importantes para determinar sua aplicabilidade. O primeiro trabalho seria a determinação da permeabilidade do compósito, verificando se o pneu influencia de alguma forma a permeabilidade do compósito cimento-bentonita. O segundo trabalho seria a realização de testes mecânicos para avaliar se a incorporação da borracha de pneu efetivamente aumenta a flexibilidade e compressibilidade do compósito.

7) Bibliografia

Observação: Outros artigos e materiais foram consultados porém não possuíam informações completas sobre autor, título ou publicação impossibilitando sua citação como referência.

- (1) Garvin, Stephen L.; Hayles, Carolyn S. The chemical compatibility of cement-bentonite cut-off wall material. **Construction and Building Materials**, v.13, p.329-341, 1999.
- (2) Site governamental do estado de Ohio, EUA:
<http://www.dnr.ohio.gov/recycling/awareness/facts/tires/> , acessado pela última vez no dia 8/11/2006.
- (3) Site governamental do estado de Ohio, EUA:
<http://www.dnr.ohio.gov/recycling/awareness/facts/tires/crumbrubber.htm>,
acessado pela última vez no dia 8/11/2006.
- (4) Site do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT):
<http://www.ipt.br/atividades/servicos/chat/?ARQ=61> , acessado pela última vez no dia 8/11/2006.
- (5) Lesley, Robert W. History of Portland Cement Industry in The United States. **Mining and Metalurgical Section**, Stated Meeting, 09/03/2006.
- (6) Site científico público:
<http://www.cienciaquimica.hpg.ig.com.br/interessante/cimento/cimento.htm> ,
acessado pela última vez em 10/11/2006.
- (7) Donati, Deborah C. ESTUDO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA UTILIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS. **Trabalho de Formatura Apresentado ao**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, 2005.

- (8) Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, **Materials Science and Engineering**, 28:1-63, 2000.
- (9) Catálogo da empresa SÜED-CHEMIE AG, p. 5. Site: <http://sued-chemie.de> (acesso em 21/11/2005).
- (10) Web site público: <http://www.patentalert.com/docs/001/z00174633.shtml> , acessado pela última vez em 09/10/2006 .
- (11) Philip, L. K. An investigation into contaminant transport processes through single-phase cement-bentonite slurry walls. **Engineering Geology**, v.60, p.209-221, 2001.
- (12) Mindess, Sidney. Relation Between the Compressive Strength and Porosity of Autoclaved Calcium Silicate Hydrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v.53, issue 11, p. 621, novembro de 1970.
- (13) MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Estrutura, propriedades e materiais. PINI, Capítulos 3 e 4, São Paulo, 1994.
- (14) Catálogo da empresa Votorantim de Produtos: Cimentos, 2005.
- (15) Loxham, M.; Westrate, F.A. The Use Of a Cement-Bentonite Cut-off Wall to Contain Possible Pollutants From a Landfill Containing Highly Polluted Dredging Spoils. **Engineering Geology**, v.21, p.359-365, 1985.
- (16) TRIVEDI, D. P.; HOLMES, R. G. G.; BROWN, D. MONITORING THE IN-SITU PERFORMANCE OF A CEMENT/BENTONITE CUT-OFF WALL AT A LOW LEVEL WASTE DISPOSAL SITE. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 22, p. 339-349, 1992.

- (17) Benazzouk, A.; Mezreb, K.; Doyen. G.; Goullieux, A.; Quéneudec, M. Effect of rubber aggregates on the physico-mechanical behaviour of cement–rubber composites-influence of the alveolar texture of rubber aggregates. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 711–720, 2003.
- (18) Amorim, Luciana V.; Gomes, Cynthia M.; Silva, Flávio L. H. da; Lira, Hélio de L.; Ferreira, Heber Carlos. Estudo Reológico de Fluidos de Perfuração à Base de Água: Influência do Teor de Sólidos, Velocidade e Tempo de Agitação. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.
- (19) Norma DNIT 050/2004 – EM. Pavimento rígido – Cimento Portland Especificação do Material. 25/11/2004.
- (20) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Guia básico de utilização do cimento portland. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106).
- (21) Demuelenaere, R. G. de A. Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro. **Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil do Centro Técnico Científico da PUC-Rio**. 21 de maio de 2004.
- (22) Web site: <http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipneus.htm> , acessado pela última vez em 17/11/2006.
- (23) Pinto, Carolina A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. **Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química**. 2005.
- (24) SPENCE, R.D. (ed.) Chemistry and microstructure of solidified waste forms. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.