

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

MARCELO SANTANA

**ESTUDO DA INSERÇÃO DE MATERIAIS TÓXICOS EM CONCRETOS E
ARGAMASSAS**

**Ilha Solteira
2017**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

MARCELO SANTANA

**ESTUDO DA INSERÇÃO DE MATERIAIS TÓXICOS EM CONCRETOS E
ARGAMASSAS**

Defesa de dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia – UNESP -
do Campus de Ilha Solteira, como um
dos pré-requisitos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Civil
Área de conhecimento: Estruturas

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria da
Consolação Fonseca de Albuquerque

Co-orientador: Prof. Dr^o. Enes Furlani
Júnior.

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- S232e Santana, Marcelo.
Estudo da inserção de materiais tóxicos em concretos e argamassas /
Marcelo Santana. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
94 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2017
- Orientador: Maria da Consolação Fonseca de Albuquerque
Co-orientador: Enes Furlani Junior
Inclui bibliografia
1. Concreto. 2. Materiais alternativos. 3. Torta de pinhão manso. 4. Óleo
lubrificante. 5. Resíduos tóxicos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo da inserção de materiais tóxicos em concretos e argamassas

AUTOR: MARCELO SANTANA

ORIENTADORA: MARIA DA CONSOLAÇÃO FONSECA DE ALBUQUERQUE

COORDINADOR: ENES FURLANI JUNIOR

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL,
área: ESTRUTURAS pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. MARIA DA CONSOLAÇÃO FONSECA DE ALBUQUERQUE
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WILLIAM DEODATO ISIQUE
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. IVONE REGINA DE OLIVEIRA
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento / UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAIBA

Ilha Solteira, 16 de fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha orientadora, Maria da Consolação Fonseca de Albuquerque, que teve papel fundamental nessa caminhada, com muita sabedoria, compreensão e muita disposição em ajudar-me.

A meu coorientador Enes Furlani Junior, pois forneceu a torta de pinhão manso, a qual foi indispensável ao andamento da pesquisa.

Também devo lembrar-me dos técnicos do Laboratório Central de Engenharia Civil, Gilson e Flávio, que colaboraram imensamente com o andamento da pesquisa.

A meu grande amigo Thiago Pastre Pereira, que esteve comigo nos momentos mais difíceis da pesquisa, me auxiliando e me ajudando, sem se importar com a quantidade de trabalho.

Ao Professor Willian Deodato Isique, que muito me ajudou durante os ensaios mais complexos deste trabalho, além de ser uma fonte inesgotável de boas ideias.

Aos meus pais – Lourival e Silvia – que tiveram papel fundamental nessa jornada, tanto pelo incentivo como pelo aconselhamento, pois formaram a base do cidadão que me tornei. E também à minha segunda família, Gilson, Ana e Paloma, os quais integram a família de minha namorada e futura esposa, Luana Messias.

E agradeço a Deus, porque sem ele, não chegaria até aqui.

RESUMO

Os materiais de construção tornaram-se o foco de pesquisas na construção civil, visto que a sustentabilidade no setor tem sido amplamente solicitada. Este trabalho teve como foco resíduos com uma característica bastante peculiar: materiais que tinham em sua composição resíduos tóxicos. Portanto, foi acrescida torta de pinhão manso no concreto e na argamassa, e óleo lubrificante em argamassa, pois ambos têm em sua composição resíduos nocivos. A avaliação da torta de pinhão manso passou pelos testes tradicionais de resistência mecânica e, além disso, tanto a torta como o óleo lubrificante tiveram o comportamento das argamassas perante as toxinas estudado, isto é, se a toxina se tornava estável dentro da argamassa ou não. A conclusão é que a matriz cimentícia consegue reter grande parcela das toxinas presentes em seu interior, impedindo-as de contaminar o ambiente ao redor.

Palavras-chave: Concreto. Materiais alternativos. Torta de pinhão manso. Óleo lubrificante. Resíduos tóxicos

ABSTRACT

Construction materials have become the focus of research in construction, since a support is not sector has been widely requested. This work focused on waste with a very peculiar characteristic: materials that have in their composition the toxic waste. Therefore, a jatropa cake was made in the concrete and a mortar, and a lubricating oil in mortar, since both have in their composition harmful residues. The evaluation of the *Jatropha curcas* seed underwent mechanical strength tests and furthermore, as much as a seed as the lubricating oil has the behavior of the mortars before as studied toxins, that is, is a toxin became stable within the mortar or not . The conclusion is that the cement matrix manages to retain a large portion of the toxins present in its interior, preventing it from contaminating the surrounding environment.

Keywords: Concrete. Alternative materials. *Jatropha* cake. Lubricant. Toxic waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pinhão manso	23
Figura 2. TPMA (Torta de pinhão manso)	24
Figura 3. Ensaio granulométrico do agregado miúdo (Areia média).....	33
Figura 4. Caracterização do agregado graúdo (Brita 0)	34
Figura 5. Caracterização do agregado graúdo (Brita 1)	36
Figura 6. Exemplo de ensaio de resistência à compressão axial	44
Figura 7. Ilustração do ensaio de resistência à tração na flexão	45
Figura 8. Ensaio de módulo de elasticidade	46
Figura 9. Amostra sobre mesa de ensaio	48
Figura 10. Recipientes com argamassas submersas	50
Figura 11. Tensões de ruptura na compressão axial.....	59
Figura 12. Módulo de elasticidade das amostras com TPMA.....	64
Figura 13. Valores de resistência à compressão axial para as diferentes proporções	66
Figura 14. Valores de resistência à compressão diametral das ATPMAs	68
Figura 15. Perfis cromatográfico de TPMA presentes nos corpos-de-prova	69
Figura 16. Curva analítica para análise da TPMA	72
Figura 17. Curva analítica para análise da TPMA	74
Figura 18. Massas de forbol liberadas por argamassas com TPMA	75
Figura 19. Comparativo entre massas contidas em argamassas e massas liberadas na água	77
Figura 20. Curva analítica do ferro (Fe).....	79
Figura 21. Curva analítica do zinco (Zn).....	79

Figura 22. Curva analítica do níquel (Ni)	80
Figura 23. Curva analítica do chumbo (Pb)	81
Figura 24. Curva analítica do chumbo (Pb)	82
Figura 25. Comparativo entre valores encontrados e valores da norma	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comportamento mecânico e trabalhabilidade do concreto com óleo mecânico	20
Tabela 2. Concentração de metais no OL	21
Tabela 3. Classificação dos agregados	32
Tabela 4. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características	32
Tabela 5. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características	34
Tabela 6. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características	35
Tabela 7. Massas específicas do agregado miúdo	37
Tabela 8. Massas específicas dos agregados graúdos	38
Tabela 9. Proporção dos agregados na amostra referência do concreto com TPMA	43
Tabela 10. Proporção dos agregados no concreto com TPMA	43
Tabela 11. Proporção dos agregados nas argamassas com TPMA	47
Tabela 12. Proporção dos agregados no concreto	47
Tabela 13. Composição da fase móvel durante a eluição do TPMA	52
Tabela 14. : Resultados do abatimento par argamassa e concreto com TPMA	57
Tabela 15. Valores de resistência à compressão axial	58
Tabela 16. Valores da resistência à compressão diametral	60
Tabela 17. Valores da resistência à tração na flexão	62
Tabela 18. Valores do módulo de elasticidade do CTPMA para 28 dias	63

Tabela 19. Valores de resistência à compressão axial para Referência, 2% e 4% ..	65
Tabela 20. Valores de resistência à compressão axial para 6%, 8% e 10%	65
Tabela 21. Valores de resistência à compressão diametral para diferentes proporções	67
Tabela 22. Valores de resistência à compressão diametral para diferentes proporções	67
Tabela 23. Valores dos parâmetros de: limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para TPMA, efetuados por meio de uma planilha de validação.	72
Tabela 24. Valores dos parâmetros de precisão e exatidão para TPMA, efetuados por meio de uma planilha de validação	73
Tabela 25. Massa de forbol liberada por cada amostra com TPMA	75
Tabela 26. Comparativo entre massas contidas em argamassas e massas liberadas na água	76
Tabela 27. Comparativo de cada parcela eliminada de cada metal analisado no ensaio.....	83
Tabela 28. Comparativo entre valores encontrados e valores da Resolução CONAMA.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Estudos anteriores de efeitos do EF nos animais.....	27
Quadro 2. Denominação das amostras em que ocorreram substituição de areia por TPMA	40
Quadro 3. Identificação das amostras em laboratório	54
Quadro 4. Normas utilizadas para execução de ensaio para cada um dos metais ..	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Definição do problema.....	13
1.2	Objetivos	14
1.3	Justificativa.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Concreto.....	16
2.2	Concreto fresco	17
2.3	Concreto endurecido	17
2.4	Materiais tóxicos no concreto	18
2.4.1	<i>O óleo lubrificante como material alternativo</i>	19
2.4.2	<i>A torta de pinhão manso como material alternativo</i>	22
3	MATERIAIS.....	29
3.1	Materiais usados no concreto e nas argamassas	29
3.1.1	<i>Areia – Agregado miúdo</i>	29
3.1.2	<i>Brita 0 e Brita 1 – Agregado graúdo</i>	29
3.1.3	<i>Cimento Portland.....</i>	29
3.1.4	<i>Torta de pinhão manso</i>	29
3.1.5	<i>Óleo lubrificante</i>	30
3.1.6	<i>Água de amassamento.....</i>	30
4	MÉTODOS	31
4.1	Caracterização dos materiais	31
4.1.1	<i>Composição granulométrica e módulo de finura</i>	31
4.1.2	<i>Determinação da massa específica</i>	36
4.1.3	<i>Determinação da absorção de água nos agregados</i>	38
4.1.4	<i>Denominação das amostras</i>	39

4.1.5	<i>Moldagem, adensamento e cura</i>	40
4.2	Ensaaios no concreto	41
4.2.1	<i>Ensaaios no concreto fresco</i>	41
4.2.2	<i>Ensaaios no concreto endurecido</i>	44
4.3	Ensaaios nas argamassas	46
4.3.1	<i>Ensaio nas argamassas frescas</i>	46
4.3.2	<i>Ensaaios na argamassa endurecida</i>	48
4.4	Ensaio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	48
4.4.1	<i>Aparelhagem do ensaio</i>	49
4.4.2	<i>Leitura das amostras</i>	49
4.4.3	<i>Preparação das amostras para o ensaio</i>	49
4.4.4	<i>Validação do método analítico</i>	53
4.4.6	<i>Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)</i>	54
4.5	Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica...	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	Adição de TPMA no concreto e na argamassa	57
5.1.1	<i>Ensaaios no concreto fresco e na argamassa fresca</i>	57
5.1.2	<i>Ensaaios mecânicos no concreto</i>	58
5.1.3	<i>Ensaaios nas argamassas</i>	64
5.1.4	<i>Ensaio de Cromatografia Quantitativa</i>	68
5.1.5	<i>Validação do método analítico por CLAE para a análise de TPMA</i>	71
5.1.6	<i>Análise da concentração de forbol nas amostras submersas</i>	75
5.1.7	<i>Análise de concentração de metais pesados</i>	78
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO	87
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definição do problema

Em todas as nações, principalmente no Brasil, o crescimento econômico está intimamente ligado ao desenvolvimento da construção civil. Para tanto, nesse ramo da economia, existe grande necessidade de materiais capazes de se adaptar às mais diferentes situações.

Um dos materiais que claramente se adaptaram para fortalecer o setor foi o concreto, o qual é produzido em escala industrial para suprir as exigências do setor. Nesse sentido, é de vital importância conhecer profundamente o comportamento do concreto nas mais variadas situações.

Quando o foco é a sustentabilidade, a inserção de materiais alternativos no concreto tem sido estudada com afinco e a propriedades fundamentalmente verificada é a resistência à compressão axial (média de 28 MPa em concretos convencionais, com $a/c = 0,53$) (BAUER, 1997). Outras propriedades frequentemente estudadas são a resistência à tração na compressão diametral e a resistência à tração na flexão.

Com a crescente preocupação com os danos ambientais causados pelo crescimento econômico, bem como a preocupação em preservar os recursos naturais, a entrada de materiais alternativos no setor da construção civil passou a ser vista com bons olhos. Sendo assim, as tentativas de aliar o desenvolvimento econômico e sustentabilidade resultaram na utilização de resíduos abundantes em outros setores da economia, como no setor industrial e na agricultura.

Na indústria existem vários elementos que são exemplos de resíduos reaproveitados na construção civil, por exemplo: a borracha de pneu descartada, a cinza volante e a escória de alto forno.

Apesar disso, existem áreas que carecem de estudos mais aprofundados, como o comportamento do material quando existem compostos tóxicos em seu interior. Nesse contexto, no presente trabalho foram utilizados dois materiais alternativos no concreto: óleo lubrificante (OL) e torta de pinhão manso (TPMA).

Como óleo lubrificante, foi utilizado o óleo de motor retirado de carros após sua utilização. Levantou-se a possibilidade de ser utilizado como material alternativo

em virtude de que os materiais tóxicos presentes nele devem, em sua maioria, estarem presentes em areias de porto, resíduos de indústrias, que não tem aonde serem descartadas e, pela dificuldade de encontra-las na região, optou-se por estudar o resíduo de óleo lubrificante, a fim de observar se os resíduos tóxicos deste se tornariam estáveis no concreto.

Ao estudar a inserção de OL no concreto, deve-se levar em conta que este tem teores de metais pesados como ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni), cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

A torta de pinhão manso é o resíduo gerado pela moagem do fruto do pinhão manso (PMA). Este fruto tem grande quantidade de óleo, o qual tem bom potencial energético. Contudo, assim como o óleo, a torta contém uma substância tóxica denominada éster de forbol em sua composição.

Nesse contexto, introduziu-se o OL e a TPMA no concreto em substituição à porcentagens de água e areia, respectivamente. Então, para o concreto com TPMA, foram analisadas as suas propriedades mecânicas, trabalhabilidade e comportamento de elementos tóxicos no concreto endurecido. Quanto às propriedades mecânicas do concreto com o OL, estas foram obtidas no trabalho de Melo (2013) e dada a continuidade no presente trabalho para análise da estabilização ou não dos elementos tóxicos presentes.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivos:

- Avaliar as mudanças comportamentais em suas propriedades mecânicas, trabalhabilidade e resistência à corrosão dos concretos e argamassas quando a torta é utilizada como agregado no lugar da areia.
- Entender o comportamento do OL dentro do concreto endurecido, com foco na toxidez, isto é, deliberar se os compostos em questão são expelidos pelas amostras após sua cura ou se ficam inertes no material ensaiado por espectroscopia de absorção atômica.
- No ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), entender o comportamento da TPMA após a moldagem e cura das amostras, isto é,

deliberar se os compostos em questão são expelidos pelas amostras após sua cura ou se ficam inertes nas argamassas.

1.3 Justificativa

Devido ao fato do concreto ser um ambiente conhecido por estabilizar materiais tóxicos e sua importância na economia mundial, é pertinente analisar a questão das inserções de materiais alternativos com elementos tóxicos no concreto de uma maneira diferente. Isto é, verificando não só propriedades que são comumente estudadas como resistências mecânicas e trabalhabilidade, mas também se há estabilização destes elementos quando inseridos no concreto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Concreto

O concreto é uma mistura de vários materiais que apresentam a característica de serem moldados durante certo período de tempo, pois enrijece com a idade endurece, adquirindo propriedades mecânicas que permitem seu uso em larga escala como material de construção. O concreto é formado de um material aglutinante e água, que são responsáveis pelo seu endurecimento e por uma composição de partículas relativamente inertes, denominados “agregados” (ANDRIOLO; SGARBOZA, 1993).

Além dos componentes tradicionais que formam o concreto, também pode ocorrer a utilização de materiais alternativos que participam por adição ou substituindo algum agregado no concreto. Como exemplo, podemos citar as pozolanas, que substituem parcialmente o cimento.

O concreto pode ser analisado de várias formas. Quanto à sua trabalhabilidade, pode ser analisado quando ainda fresco. Quando endurecido, a idade é um fator de peso, visto que, para um mesmo concreto, quanto maior a idade, maior a resistência. Também é possível variar o tipo de concreto, como os concretos compactados com rolo (CCRs), os concretos de alto desempenho e os concretos auto-adensáveis (CAA), por exemplo.

Existem vários tipos de concreto, dependendo do material aglutinante, dos agregados e também do processo de lançamento do concreto. As proporções destes materiais nas misturas de concreto são controladas, de forma que se obtenha as seguintes condições segundo Andriolo e Sgarboza(1993):

- 1) No estado fresco, a massa seja trabalhada e moldável;
- 2) Após o endurecimento, ela possua resistência e durabilidade de forma a atender os objetivos a que se propõe, e
- 3) O custo final seja mínimo em conformidade com a qualidade desejada.

2.2 Concreto fresco

Logo após a mistura dos agregados, inicia-se a reação entre o cimento e a água e, até que passe um tempo e essa reação ocorra de forma consistente, o concreto não terá as propriedades resistentes que o caracterizam quando endurecido. O concreto fresco tem apenas caráter transitório, mas seu grau de adensamento terá grande influência nas propriedades mecânicas futuras (NEVILLE, 1997).

No estado fresco ele pode ser considerado como um líquido, tendo características reológicas como viscosidade e plasticidade. Para a construção civil, é neste estado que é analisada uma das mais importantes propriedades: a trabalhabilidade.

Nesta etapa de produção do concreto verifica-se pela primeira vez a influência da relação água/cimento. Quanto maior essa relação, maior será a trabalhabilidade no concreto. É necessária uma quantidade pequena de água para a hidratação do cimento. Porém, a trabalhabilidade cai muito, tornando a mistura inviável para aplicação na obra. Contudo, aumentando a quantidade de água no produto, a fluidez aumentará, tornando a mistura apta para utilização, mas a resistência cairá.

2.3 Concreto endurecido

O concreto endurecido pode ser considerado como uma rocha artificial, comparável a um conglomerado constituído por uma associação de agregados graúdos e grãos de areia, de dimensões variáveis, englobados por uma pasta de cimento.

As propriedades deste material heterogêneo, em particular suas características mecânicas, elásticas, físicas e químicas, às quais condicionam seu emprego, dependem de um grande número de fatores relativos à pasta em si, aos agregados utilizados e da ligação entre esses dois elementos essenciais (ISAIA, 2005). Suas propriedades estão intimamente ligadas ao seu processo de produção. A trabalhabilidade, por exemplo, é um fator que pode dar uma pista sobre como o concreto se comportará quando endurecido. Novamente o efeito da relação água cimento é visto, pois uma relação água/cimento alta faz com que o concreto fique

muito fluido, o que posteriormente acarretará em problemas: a água que não reage com o aglomerante evaporará, deixando vazios que acarretarão numa diminuição da resistência e queda na durabilidade.

Do ponto de vista mecânico, o concreto endurecido tem propriedades mecânicas bastante requeridas na construção civil, como por exemplo, altas resistências à compressão, porém tem baixa resistência quando tracionado ou quando sofre cisalhamento. Outras características importantes são: resistência à abrasão, módulo de elasticidade e resistência à fadiga.

2.4 Materiais tóxicos no concreto

Os materiais acima listados são bastante conhecidos no meio acadêmico e tem se mostrado bastante funcionais. Neste trabalho, contudo, analisaram-se tipos diferentes de materiais, no caso, materiais que carregavam em sua composição elementos tóxicos.

Jung et al. (2014) estudou os efeitos da hidratação do cimento na estabilização do cromo hexavalente (Cr (VI)), e chegou a conclusão de que a formação da matriz cimentícia reduz a solubilidade do elemento na água por conta de sua adsorção física dos íons de Cr VI às partículas da matriz.

A toxidade no concreto também foi analisada por Elkadi *et al.* (2010). Este avaliou a presença de metais pesados em blocos de concreto em contato com água do mar e chegou à conclusão de que as matrizes cimentícias tem a capacidade de reter os metais pesados em alguns pontos da estrutura, sendo necessários estudos mais aprofundados para resultados mais sólidos.

A água inserida no concreto, para iniciar a formação da matriz do cimento, também foi estudada com resíduos tóxicos por Ismail e Al-Hashmi (2011). Neste caso, foi inserida no concreto água residual proveniente de uma fábrica de resinas de acetato de polivinil.

Essa água substituiu totalmente a água potável convencional que é inserida comumente na mistura. Os autores chegaram a uma queda na resistência à compressão axial e um aumento da densidade do concreto. Contudo, os elementos tóxicos presentes na água não foram determinados no ensaio de lixiviação das amostras.

2.4.1 O óleo lubrificante como material alternativo

2.4.1.1 A toxicidade do óleo lubrificante

Quanto à sua origem, os óleos lubrificantes podem ser minerais ou sintéticos. Quando mineral, vem derivado do petróleo bruto e é preparado em refinarias de petróleo. Quando sintético, é produzido em laboratório, sendo preparado com o auxílio de diversos aditivos que o tornam perfeito para executar sua função. Tem vasta utilização na parte mecânica de motores e máquinas, sendo importante para o aumento da vida útil destes e melhorando seu rendimento. Contudo, quando os resíduos destes materiais são lançados na natureza, seus efeitos podem ser terríveis para o ecossistema.

O óleo mineral tem uma eficiência menor que o óleo sintético, contudo, este leva um tempo menor para produzir grandes danos ao ambiente como severa degradação do ecossistema. Além disso, é prejudicial a seres humanos por conta da grande quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos (LOPES e BIDOIA, 2009).

Um exemplo de como o petróleo e seus derivados podem ser destrutivos ao ambiente foi o desastre ambiental no Golfo do México em 2010, que provocou grandes perdas econômicas, ambientais e políticas para o governo dos Estados Unidos. Nesse caso, Crone e Tolstoy (2010) estimaram que foram lançados cerca de 68000 barris de petróleo por dia na Corrente do Golfo.

Quanto ao óleo sintético, por ser um produto fabricado em laboratório, tem um controle de qualidade melhor, sendo mais biodegradável e menos prejudicial aos seres humanos por conta da ausência de hidrocarbonetos citados (LOPES; BIDOIA, 2009).

Silveira et al. (2010), identificou a presença de metais pesados por espectrometria de absorção atômica. Os metais identificados no ensaio pelos autores foram ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Contudo, Gonçalves et al. (1998) apud Silveira et al. (2010) também identificaram a presença de cádmio e bário na composição do óleo.

Segundo a Resolução CONAMA (BRASIL, 2005), os teores permitidos em meio aquoso para os metais variam conforme o meio onde se insere, os quais são classificados em águas doces, águas salobras e águas salinas.

Melo (2013) executou ensaios mecânicos e no concreto com OL. Para as amostras com OL, o concreto referência, a amostra com adição de 5% e a amostra com adição de 10% foram denominadas, respectivamente, como “CROL” “COL5” e “COL10”. Seus resultados embasaram este estudo, dando suporte para que o comportamento do concreto quanto às toxinas pudesse ser analisado e estão dispostos na Tabela 1:

Tabela 1. Comportamento mecânico e trabalhabilidade do concreto com óleo mecânico (Melo, 2013)

Ensaio	CROL	COL5	COL10
Resistência à compressão axial (MPa)	33,62	27,77	26,49
Resistência à compressão diametral (MPa)	3,70	3,25	3,16
Resistência à tração na flexão (MPa)	3,11	2,85	3,21
Módulo de elasticidade (GPa)	35,85	27,77	26,49
Abatimento (cm)	8,00	5,50	5,00

Fonte: Próprio autor

Além disso, a fim de verificar os elementos tóxicos que estavam no óleo, foi realizado por Melo (2013) o ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X nas amostras de resíduo de óleo que foram acrescidas ao concreto. Os resultados obtidos pelo ensaio estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de metais no OL

Metais encontrados no OL e suas respectivas concentrações (ppm)			
Mg	653,6	Mn	2,3
Al	8,3	Fe	109,7
P	906,0	Co	4,4
S	6224,0	Ni	4,9
Cl	66,7	Cu	33,4
Ca	1098,0	Zn	924,0
Ti	2,0	Mo	53,6
V	0,5	Sn	48,3
Cr	5,0	Pb	7,0

Fonte: Próprio autor

O óleo lubrificante mostrou uma alta taxa de enxofre (S), magnésio (Mg) e zinco (Zn), e a presença de alguns metais como chumbo (Pb), níquel (Ni) e cromo (Cr), sendo que este resultado chama atenção para o cuidado que deve ser mantido quanto ao contato do óleo com o meio ambiente.

2.4.1.2 O óleo lubrificante no concreto

Quando se analisa o óleo como material alternativo para a produção do concreto, Ajgabe (2012) estudou a influência do contaminante na trabalhabilidade, resistência à compressão axial, resistência à tração, absorção de água e perda ao fogo. Foi verificado que a trabalhabilidade e o fator de compactação aumentaram, enquanto a resistência à compressão axial, tração e perda ao fogo tiveram uma redução em seus valores.

Al-Attar (2013) também estudou os efeitos do óleo lubrificante no concreto quanto à resistência à ruptura, e notou que os agregados do concreto tem uma queda nas ligações com a pasta de cimento quando o óleo lubrificante é adicionado na mistura.

Assim como Al-Attar (2013), Błaszczyński (2002) também estudou as estruturas de concreto reforçado quanto à durabilidade e observou a influência de hidrocarbonetos e as falhas progressivas causadas pelas mesmas, identificando que os produtos de óleo afetam sua resistência à compressão, devido à diminuição da força das ligações interfásicas.

Observando a interação entre óleo diesel e areia, Ayininuola (2009) observou que a presença de óleo diesel e betumem, em qualquer proporção na areia, resultou em uma perda significativa de resistência à compressão, mostrando com clareza que o óleo diesel e o betumem são inibidores de resistência à compressão na produção de concretos.

Resultados positivos foram obtidos com a utilização de óleo lubrificante utilizado como adição em misturas de concretos. Beddu *et al.* (2008) analisaram o efeito do óleo de motor em estruturas de concreto de alto desempenho, utilizados como adição química. Neste caso, os autores observaram que o óleo de motor utilizado não afetou adversamente o processo de desenvolvimento da resistência do concreto.

Melo (2013) executou ensaios mecânicos nas argamassas de concreto e também constatou que a utilização do OL não provoca quedas na resistência em importantes propriedades do concreto, como a tração na flexão e o módulo de elasticidade.

2.4.2 A torta de pinhão manso como material alternativo

2.4.2.1 Toxicidade da torta de pinhão manso

A TPMA é o resíduo sólido gerado após a moagem da semente do PMA. Inicialmente, o objetivo da moagem da semente é extrair seu óleo, o qual tem grande potencial como biocombustível na composição da matriz energética brasileira, tanto quanto a cana-de-açúcar, que é uma espécie bastante utilizada atualmente na produção de biocombustíveis. Hoje, os óleos vegetais não comestíveis ganharam atenção pelo potencial em substituir os combustíveis fósseis (LEE et al. 2013). Isso ocorre porque a produção do etanol a partir de um óleo

comestível pode trazer problema para a soberania alimentar. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** tem-se a ilustração do pinhão manso:

Figura 1. Pinhão manso



Fonte: (CULTIVAR, 2011)

Dentre as oleaginosas que podem ser cultivadas para a produção de biodiesel destaca-se o Pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), uma espécie nativa, da família das euforbiáceas, exigente em insolação e com forte resistência a seca que hoje não apresenta qualquer aplicação econômica, mas que segundo Carnielli (2003), é uma planta viável para a obtenção do biodiesel, pois produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare/ano, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que se estende por 40 anos. É uma cultura existente de forma espontânea em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, o pinhão manso pode ser considerado uma das mais promissoras oleaginosas do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil, para substituir o diesel de petróleo. É altamente resistente a doenças e os insetos não o atacam, pois segrega látex cáustico, que escorre das folhas arrancadas ou feridas.

O óleo de pinhão manso, quando comparado com o diesel, mostra um bom desempenho. Para que o um motor diesel funcione a base de óleo de pinhão manso, o consumo deste é 16,1% maior, porém, com menor ruído e emissão de gases, além

de gerar calor numa fração equivalente a 89% do poder calorífico do diesel tradicional (PINHÃO MANSO.COM, 2011).

Depois da moagem, o óleo segue para ser utilizado como biodiesel e a torta, que corresponde ao bagaço da semente, deve ter uma destinação correta. A TPMA é rica em proteínas, o que a habilita a ser reaproveitada como suplemento proteico na alimentação de animais, porém, devido à toxicidade da torta, sua utilização fica inviável (MENDONÇA; LAVIOLA, 2009). Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** tem-se uma ilustração da TPMA.

Figura 2. TPMA (Torta de pinhão manso)



Fonte: (EMBRAPA, 2012)

Dentre os compostos orgânicos presentes na TPMA, destaca-se o éster de forbol (EF). No processo de extração do óleo, cerca de 14% do total de óleo na semente permanece na TPMA, ocasionando a presença do EF no resíduo. O EF tem por característica ser tóxico aos animais quando ingerido ou em contato com a pele destes.

Os primeiros estudos que relacionavam seres vivos e alimentos com éster de forbol em sua composição foram feitos por Berenblum (1941). Este analisou os resultados do óleo extraído do cróton (*Croton tiglium*) quando em contato com a pele de ratos e notou que o óleo de cróton acelerava o desenvolvimento do câncer nos ratos.

Posteriormente, Hecker (1968) observou os efeitos do óleo de cróton com foco no éster de forbol (EF), variando apenas sua concentração, e constatou que o

aumento na concentração do Forbol 12-miristrate-13-acetate esteve relacionado ao aumento de papilomas (espécie de tumor na pele) em ratos testados em laboratório.

Apesar de conter compostos químicos antinutricionais como ácido fítico e inibidores de tripsina, o EF é o componente mais perigoso na semente, pois é considerado carcinogênico (DEVAPPA et al. 2011). Este também estudou a disposição do EF nas várias partes da semente de PMA.

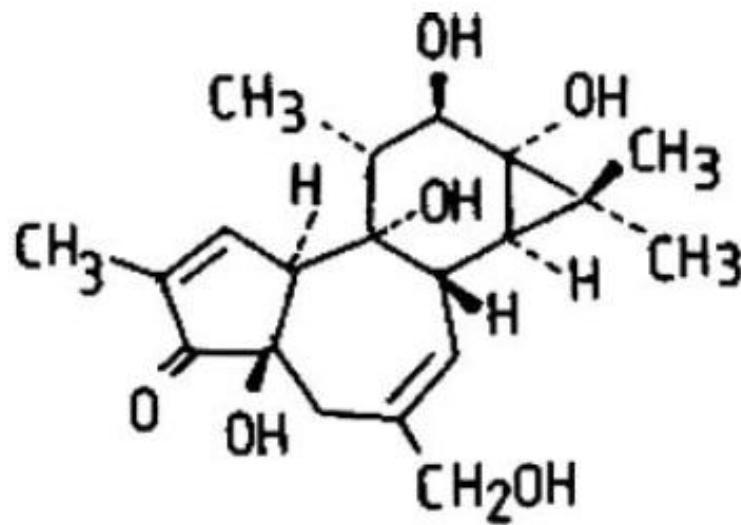
Sabendo do potencial de contaminação de organismos do EF, desde a década de 70, pesquisadores passaram a observar os efeitos da semente na alimentação de animais de pequeno e grande porte.

Foi identificado por Ahmed e Adam (1979), em estudo com bezerros machos, que a ingestão de sementes de pinhão manso poderia levar à morte. A quantidade ingerida variou de 0,025 a 2,5 g/kg de peso do animal. EL BADWI *et al.* (1992) mostrou que aves, no caso, frangos, apresentaram alta taxa de mortalidade quando ingeriram sementes de pinhão manso, e Barros *et al.* (2015) elaborou um estudo colocando sementes de pinhão manso misturadas na ração de frangos de corte, em doses que variavam de 0,02 a 0,06% de éster de forbol na ração.

Goonasekera et al. (1995) analisou as consequências para a gestação de ratos tendo o EF presente em seus organismo. A inoculação de EF nos ratos ocorreu misturando – se o composto extraído da TPMA na água das fêmeas, em diferentes doses (de 0,12 a 3,13 mg/kg de massa do animal). Em estudos mais recentes com ratos, Li et al.(2009) verificou que a ingestão de EF via torta provocou desde perda de peso até o óbito, parâmetros que eram alcançados variando a quantidade de sementes de PMA com as quais os ratos eram alimentados.

Becker e Makkar (1998) buscaram entender o comportamento das carpas em relação ao éster de forbol, quando este se fazia presente na alimentação dos peixes. Para tanto, inseriram o éster de forbol na alimentação dos peixes em quantidades que variavam de 3,75 a 1000 mg/g de ração. Na Figura 3, está representada a cadeia orgânica do éster de forbol:

Figura 3. Estrutura do Forbol



Fonte: (EVANS, 1986)

No Quadro 1 estão dispostos todos os procedimentos utilizados até o presente momento para estudo de efeitos do forbol em seres vivos.

Quadro 1. Estudos anteriores de efeitos do EF nos animais

Animais	Dose de EF	Efeito	Autores
Rato	Contato com a pele	Desenvolvimento de papilomas	Beremblun (1941) Becker (1968)
Rato	0,12 a 3,13 mg/kg de peso do animal	Diminuição de fertilidade e de peso do animal	Goonasekera <i>et al.</i> (1995)
Rato	21,26 a 36,00 mg/kg de peso do animal	Variou desde perda de peso até óbito	Li <i>et al.</i> (2009)
Bezerros	0,025 a 2,5 g/kg de peso do animal	Morte em intervalos que variavam de 4h a 14 dias	Ahmed e Adam (1979)
Frangos	0,5% da ração	Alta taxa de mortalidade	El Baldwi <i>et al.</i> (1992)
Frangos	0,02 a 0,06% da ração	Redução de peso	Barros <i>et al.</i> (2009)
Carpas	3,75 a 1000 mg/kg de ração	Redução de peso	Becker e Makkar (1998)
Humanos	Contato com pele e membrana ocular	Inflamações locais e mudanças histológicas	Devappa <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Próprio autor

Apenas uma variedade de PMA não-tóxica foi encontrada até hoje, no México, a qual tem um teor de éster de forbol aproximadamente vinte vezes menor do que as outras variedades presentes em outras regiões do mundo (DEVAPPA *et al.*, 2012).

Existem estudos em andamento procurando maneiras de destoxificar a torta de pinhão manso. Na investigação feita por Guedes (2013), por exemplo, houve a tentativa de solver o éster de forbol em etanol, metanol e em bicarbonato de sódio para eliminá-lo da torta de pinhão manso, e o metanol mostrou-se eficaz, removendo

até 97% do teor do éster na torta. Contudo, Guedes (2013) deixa claro que se deve aprofundar a pesquisa, no sentido de entender os efeitos do metanol depois do tratamento aplicado à torta.

Outra possibilidade seria sua utilização como fertilizante natural, pois ele pode ser absorvido pelo solo sem que o éster de forbol prejudique sua fertilidade, ou seja, prejudicial a outras espécies de plantas, pois o éster é completamente biodegradável, como foi estudado por Devappa *et al.* (2010).

Contudo, para uma utilização em grande escala não seria vantajoso, visto que para este fim, já são utilizados fertilizantes artificiais. Estes, por sua vez, por serem produzidos unicamente para este fim, tem uma eficácia maior, o que consequentemente gera uma produção elevada e maiores lucros. Somando-se a isso, no caso da TPMA ser descartada ao ar livre, existe o risco de ingestão pelos animais.

2.4.2.1 A torta de pinhão manso no concreto

Neste estudo abre-se a possibilidade de utilização da torta na composição do concreto, tanto para determinar seu desempenho como material alternativo, como para investigar o comportamento do EF quando inserido na matriz cimentícia.

3 MATERIAIS

3.1 Materiais usados no concreto e nas argamassas

3.1.1 Areia – Agregado miúdo

A areia foi utilizada na produção das amostras de concreto e foi fornecida pelo Porto de Areia de São Judas Tadeu, localizado na cidade de Andradina, Estado de São Paulo, próximo à cidade de Ilha Solteira.

3.1.2 Brita 0 e Brita 1 – Agregado graúdo

A brita 0 e a brita 1 utilizadas como agregado graúdo na produção do concreto foram obtidas por doação da empresa Mineração Grandes Lagos, localizada na cidade de Três Fronteiras, Estado de São Paulo.

3.1.3 Cimento Portland

O cimento Portland CP II-Z32 Itaú foi adquirido em lojas de materiais de construção de Ilha Solteira. É um dos cimentos mais utilizados não só em Ilha Solteira, mas no Brasil todo e foi utilizado como aglomerante na produção das amostras de concreto.

3.1.4 Torta de pinhão manso

A TPMA foi fornecida pelo Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia da UNESP de Ilha Solteira. A torta de pinhão manso está ilustrada na Figura 4.

Figura 4. Torta de pinhão manso



Fonte: Próprio autor

3.1.5 Óleo lubrificante

O óleo lubrificante utilizado na pesquisa foi coletado em postos de combustível da cidade de Ilha Solteira.

3.1.6 Água de amassamento

A água de amassamento utilizada na produção das amostras foi água potável fornecida pelo sistema de abastecimento da cidade de Ilha Solteira.

4 MÉTODOS

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Composição granulométrica e módulo de finura

4.1.1.1 Areia

Os ensaios foram realizados seguindo a ABNT NBR NM 248 – 2003, que descreve a maneira como devem ser feita a determinação da composição granulométrica do agregado miúdo. A série de peneiras utilizadas no ensaio ocorreu de acordo com a NBR NM-ISO 3310-1 (2010).

Duas amostras para ensaio foram secas em estufa para que não houvesse umidade, resfriadas a temperatura ambiente e tiveram determinadas suas massas de acordo com a NBR NM 26 (2000). Para a determinação da dimensão máxima do agregado, localizou-se a peneira que apresentou uma porcentagem retida acumulada menor ou igual a 5%. Para o cálculo do Módulo de Finura, somaram-se as porcentagens retidas acumuladas e dividiu-se por 100, conforme a Equação 1:

$$MF = \frac{\sum m_{ret}}{100} \quad (1)$$

Onde MF é o valor do Módulo de Finura, o que é adimensional. m_{ret} é o valor de cada massa retida.

Com o valor do Módulo de Finura, utilizou-se a Tabela 3 - retirada da NBR NM 248 (2003) – para classificação da areia.

Tabela 3. Classificação dos agregados

Intervalos de Dimensões Características	Classificação do Agregado Miúdo
2,90<<3,50	Grossa
2,20<<2,90	Média
1,55<<2,20	Fina

Fonte: Próprio autor

A distribuição granulométrica dos agregados miúdos, determinada segundo a norma NBR NM 248 (2003), atendeu os limites estabelecidos pela norma NBR 7211 (2009), para que pudessem ser utilizados como agregado miúdo para os corpos-de-prova de concreto.

A distribuição granulométrica da areia está representada na Tabela 4.

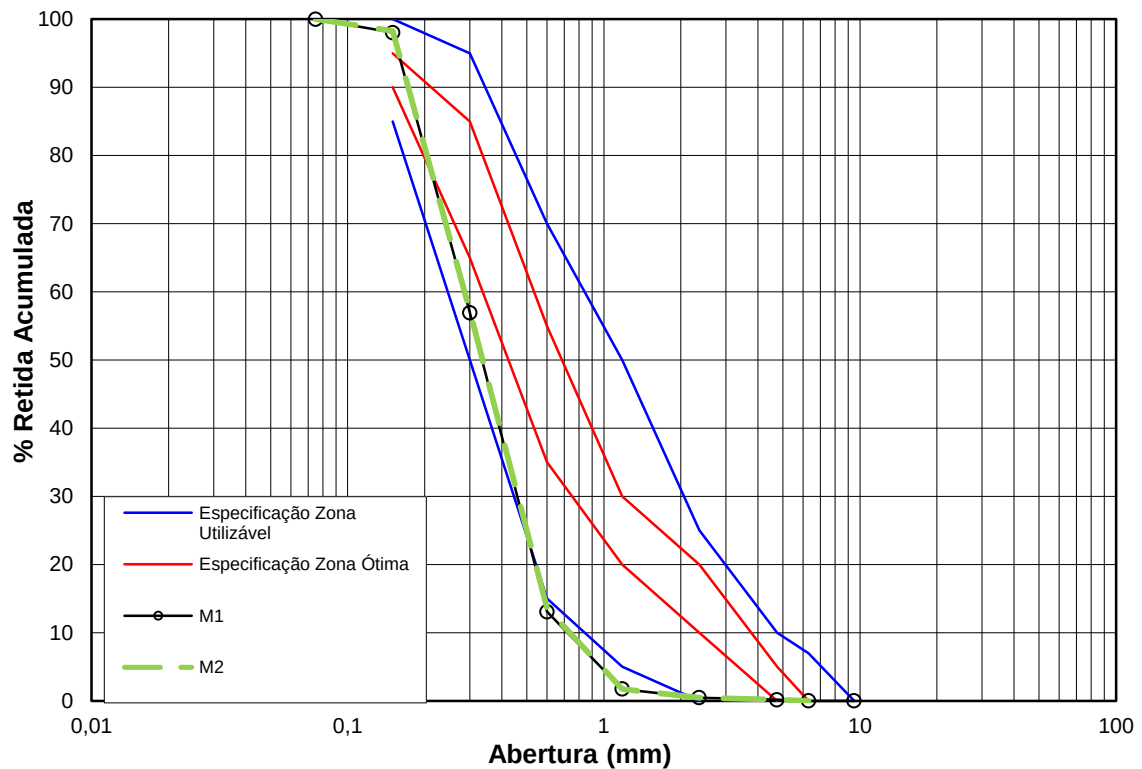
Tabela 4. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características

Abertura das peneiras (mm)	M1			M2		
	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)
4,8	2,0	0,2	0,2	2,1	0,2	0,2
2,4	3,4	0,3	0,5	3,2	0,3	0,4
1,2	15,2	1,3	1,7	15,5	1,3	1,7
0,6	135,8	11,3	13,1	142,1	11,9	13,6
0,3	525,3	43,9	56,9	521,8	43,6	57,2
0,2	492,1	41,1	98,0	492,4	41,1	98,3
0,1	23,5	2,0	100,0	20,4	1,7	100,0
Total	1197,3	100,0	270,4	1197,5	100,0	271,4

Fonte: Próprio autor

Na Figura 5, podem ser observadas as curvas granulométricas contendo as curvas M1 e M2, a zona ótima e a zona utilizável.

Figura 3. Ensaio granulométrico do agregado miúdo (Areia média)



Fonte: Próprio autor

O diâmetro máximo do agregado miúdo é de 1,18 mm e o Módulo de Finura é igual a 2,71, o que caracteriza o material como uma areia média (ABNT NBR 7214, 2012). O teor de material pulverulento para o agregado miúdo foi determinado seguindo a NBR NM 7219 (1987) e teve valor igual a 0,48%.

4.1.1.2 Brita 0 e brita 1

O procedimento para determinar a distribuição granulométrica do agregado graúdo segue os mesmos procedimentos utilizados para o agregado miúdo, isto é, as normas utilizadas foram as mesmas, mudando somente a sequência de peneiras devido a da mudança de diâmetro da areia para as britas.

Para a realização do ensaio granulométrico da brita 0, foram utilizadas 6130 g do material. Para a realização do ensaio granulométrico da brita 1, foram utilizadas 6130 g do material para as duas amostras de material necessárias.

A diferença entre porcentagens retidas acumuladas entre as amostras M1 e M2 foi de 0,5%. A distribuição granulométrica da brita 0 está apresentada na Tabela 5.

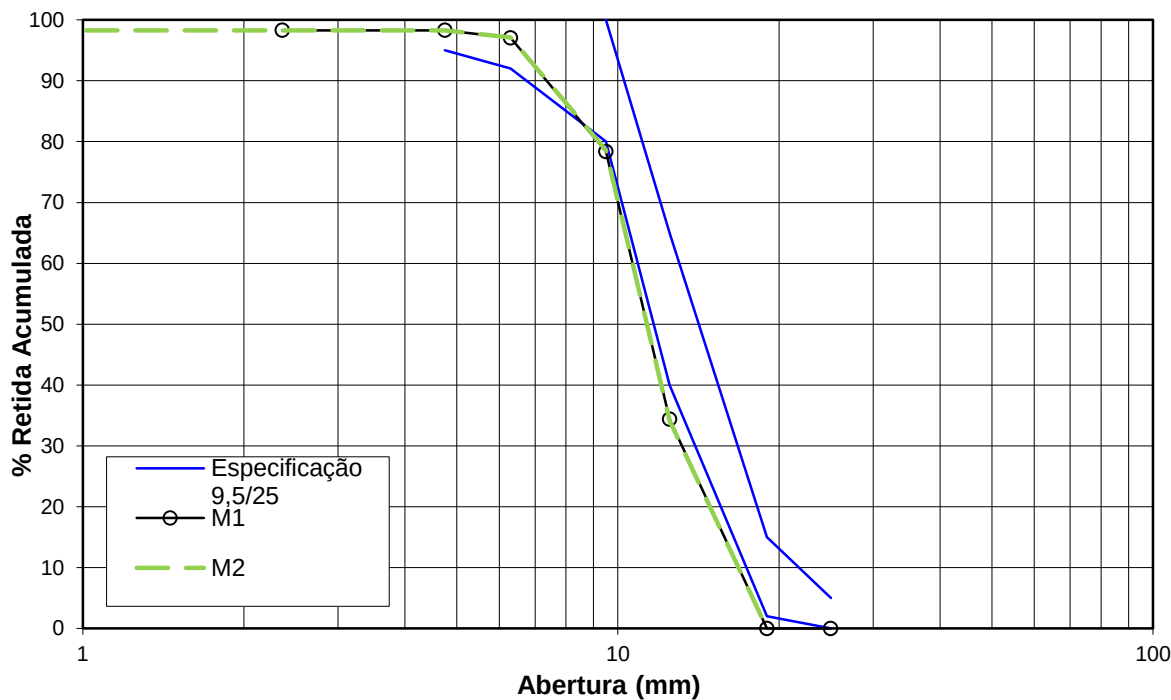
Tabela 5. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características

Abertura das peneiras (mm)	M1			M2		
	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)
25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
19,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12,5	2110,0	34,4	34,4	2090,0	34,2	34,2
9,5	2700,0	44,0	78,4	2720,0	44,4	78,6
6,3	1146,0	18,7	97,1	1135,0	18,6	97,1
4,8	75,0	1,2	98,3	70,0	1,1	98,3
0,1	105,0	1,7	100,0	1,7	1,7	100,0
Total	6136,0	100,0	408,2	6120,0	100,0	408,2

Fonte: Próprio autor

Na Figura 6 podem ser observadas as curvas granulométricas contendo as curvas M1 e M2, a zona ótima e a zona utilizável.

Figura 4. Caracterização do agregado graúdo (Brita 0)



Fonte: Próprio autor

O diâmetro máximo do agregado graúdo (brita 0) é de 12,5 mm e que o módulo de finura é igual a 8,99, o que caracteriza o material como 4,75/12,5 (ABNT NBR 7211, 2009).

A distribuição da brita 1 é apresentada na Tabela 6.

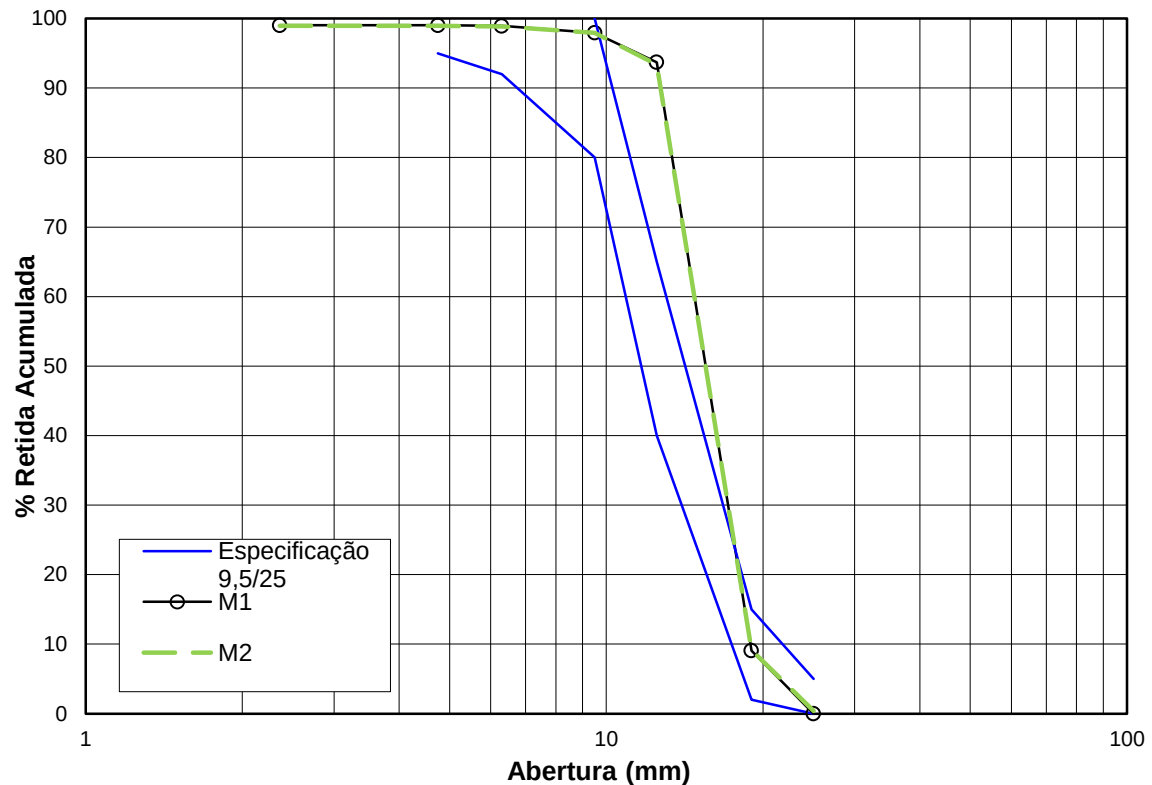
Tabela 6. Massa mínima das amostras segundo as dimensões máximas características

Peneiras (mm)	M1			M2		
	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)	Retida (kg)	Retida (%)	Retida acumulada (%)
25,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,4	0,4
19,0	555,0	9,1	9,1	535,0	8,7	9,1
12,5	5190,0	84,7	93,8	5165,0	84,3	93,4
9,5	260,0	4,2	98,0	280,0	4,6	98,0
6,3	60,0	1,0	99,0	55,0	0,9	98,9
4,8	5,0	0,1	99,1	5,0	0,1	98,9
0,1	60,0	1,0	100,1	65,0	1,1	100,0
Total	6130,0	100,0	701,1	6130,0	100,0	700,7

Fonte: Próprio autor

Na Figura 7 podem ser observadas as curvas granulométricas contendo as curvas M1 e M2, a zona ótima e a zona utilizável.

Figura 5. Caracterização do agregado graúdo (Brita 1)



Fonte: Próprio autor

Pela representação gráfica da Figura 7 o diâmetro máximo do agregado graúdo (brita 1) é de 19 mm e o Módulo de Finura é igual a 9,93, o que caracteriza o material como uma brita 9,5/25,0 (ABNT NBR 7211, 2009). Assim como para o agregado fino, o teor de material pulverulento para os agregados graúdos, tanto a brita 0 como a brita 1, foi determinado seguindo a NBR NM 7219 (1987) e teve valor igual a 1,25%.

4.1.2 Determinação da massa específica

4.1.2.1 Agregado miúdo

A determinação da massa específica do agregado miúdo foi feita conforme a NBR NM 52 (2009).

Este ensaio foi realizado com duas amostras de 500g de agregado miúdo e os valores das massas específicas das duas amostras não deveriam diferir mais que $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$. A massa específica do agregado miúdo está disposta na Tabela 7.

Tabela 7. Massas específicas do agregado miúdo

Grandeza analisada	Areia média
Massa específica seca saturada (g/cm^3)	2,59
Massa específica seca (g/cm^3)	2,61
Massa específica aparente (g/cm^3)	2,60

Fonte: Próprio autor

4.1.2.2 Agregado graúdo

A realização do ensaio de massa específica do agregado graúdo ocorreu segundo a NBR NM 53, (2009). A amostra foi lançada sobre a peneira 4,75 mm para retirada de pó e outros materiais que interferissem na qualidade do ensaio, sobrando apenas a brita.

O ensaio é feito em duas amostras, e a diferença entre as massas específicas não deve ultrapassar 0,02.

As massas específicas, as absorções dos agregados graúdos e os teores de materiais pulverulentos estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. Massas específicas dos agregados graúdos

Grandeza analisada	Brita 0	Brita 1
Massa específica seca saturada (g/cm³)	2,93	2,93
Massa específica seca (g/cm³)	2,89	2,89
Massa específica aparente (g/cm³)	3,00	3,00

Fonte: Próprio autor

4.1.3 Determinação da absorção de água nos agregados

4.1.3.1 Agregado miúdo

Para o ensaio de absorção de água no agregado miúdo, foi utilizada a NBR NM 30 (2001). As amostras para a execução deste ensaio foram coletadas seguindo a NBR NM 26 (2000). Os materiais utilizados foram:

- Balança
- Molde tronco – cônico metálico
- Haste de compactação
- Estufa
- Bandeja metálica
- Espátula de aço
- Circulador de ar quente regulável

A massa da amostra ensaiada foi de 1kg. Primeiramente, a amostra foi seca em estufa a uma temperatura superior a 100 °C e depois foi imersa em água durante 24h. Passadas as 24h, a amostra foi retirada e submetida a uma corrente de ar, sendo movimentada para que a secagem fosse uniforme.

A massa de agregado foi inserida no molde tronco - cônico e nela foram aplicados 25 golpes leves com a haste, observando o comportamento do agregado ao final da compactação. Enquanto houver umidade, o material conservará a forma do molde, portanto, caso isto ocorra, é necessário continuar revolvendo a amostra a fim de promover sua secagem e, assim, realizar novamente o processo até que o

cone de agregado miúdo desmorone quando o molde for retirado. Nesse momento, o agregado terá chegando à condição de saturado superfície seca.

A absorção de água pelo agregado é calculada na Equação 4:

$$A = \frac{m_s - m}{m} \times 100 \quad (4)$$

Onde “A” é a absorção de água, dada em porcentagem; m_s é a massa ao ar da amostra na condição saturado e de superfície seca, dada em gramas; m é a massa da amostra quando seca em estufa, dada em gramas. A absorção da areia dada pelo ensaio foi igual a 0,34%.

4.1.3.2 Agregado graúdo

Para o ensaio de absorção de água, segue-se as instruções normativas da NBR NM 53 (2002), a qual determina que sejam utilizadas as mesmas massa encontradas no ensaio de massa específica. A absorção de água do agregado graúdo também é dada pela Equação 4 e teve valor igual a 1,22%.

4.1.4 Denominação das amostras

Tanto para as argamassas como para o concreto, fez-se uma proporção referência, isto é, sem adição de TPMA, e outras duas substituindo-se 2% e 4% de areia por TPMA, enquanto para as argamassas as substituições ocorreram em 2%, 4%, 6%, 8% e 10%. Por ordem cronológica, as argamassas foram produzidas antes dos corpos de prova de concreto, para que seus resultados fornecessem pistas sobre o comportamento do concreto quando moldado. Nesse sentido, analisando os resultados de resistência das argamassas, optou-se por não moldar corpos de prova de concreto para as substituições em 6%, 8% e 10%, pois a tendência é de que haveria excessivo consumo de material sem que houvessem resultados significativos ao estudo em questão.

As denominações para as amostras com TPMA estão dispostas no Quadro 2.

Quadro 2. Denominação das amostras em que ocorreram substituição de areia por TPMA

Substituição (%)	Denominação dos concretos	Denominação das argamassas
0	C RTPMA	AREF
2	CTPMA2	ATPMA2
4	CTPMA4	ATPMA4
6	-	ATPMA6
8	-	ATPMA8
10	-	ATPMA10

Fonte: Próprio autor

4.1.5 Moldagem, adensamento e cura

As amostras foram moldadas seguindo as instruções da NBR 5738 (2003). As fôrmas utilizadas para abrigar o concreto fresco foram de geometrias cilíndricas e prismáticas. Foram utilizados dois tipos de moldes cilíndricos: o primeiro com diâmetro de 10 cm e altura de 20 cm, enquanto o outro com diâmetro de 5 cm e altura de 10 cm.

Para o corpos-de-prova de concreto, utilizou-se a betoneira de 60 L como misturador dos agregados, enquanto para as argamassas foi utilizada uma argamassadeira de 20 L.

Os moldes prismáticos possuíam seções transversais iguais a (15x15) cm e comprimento igual a 50 cm. Tanto os moldes cilíndricos como os moldes prismáticos eram feitos de PVC.

As fôrmas cilíndricas maiores e as prismáticas foram utilizadas para moldar o concreto, enquanto as fôrmas cilíndricas menores moldaram argamassa. Todas as fôrmas tiveram seu interior coberto por uma fina camada de óleo para que, no processo de desforma, o corpo-de-prova não fosse danificado.

Depois de inserir o material dentro das fôrmas, estas foram levadas até uma mesa vibratória, a fim de retirar as bolhas de ar contidas em seu interior. O processo se encerrava quando a saída de ar diminuía.

Finalizado o processo de adensamento das amostras, esperou-se 24h para desmolde das amostras de concreto de dentro das fôrmas. Depois, estas foram armazenadas dentro de uma câmara úmida com temperatura próxima a 25°C e umidade relativa do ar acima de 95%. Os corpos-de-prova permaneceram de 7 a 28 e 90 dias dentro da câmara úmida.

Foram moldadas quatro amostras para o ensaio de resistência à compressão axial, quatro amostras para o ensaio de resistência à compressão diametral e três para o ensaio de módulo de elasticidade para diferentes misturas, com suas respectivas idades. Também foram moldados três corpos de prova prismáticos para cada mistura, e foram ensaiados com idade igual a 28 dias.

O processo utilizado para uniformizar a superfície de contato foi o posicionamento dos compensados de madeira na interface entre as amostras e a prensa hidráulica, ao invés do capeamento com enxofre.

4.2 Ensaaios no concreto

4.2.1 Ensaaios no concreto fresco

4.2.1.1 Determinação da consistência pelo abatimento de tronco de cone

O ensaio de abatimento de tronco de cone foi realizado com base na NBR NM 67 (1998) e foi efetuado em todas as proporções de CTPMA. A execução do ensaio de abatimento também está representada na Figura 8.

Figura 8. Ensaio de Abatimento de Tronco de Cone



Fonte: Próprio autor.

A haste metálica, o molde e a placa foram umedecidos antes de iniciar o ensaio. Após colocar o molde sobre a placa de base, inseriu-se concreto em seu interior até completar 1/3 de sua altura e 25 golpes foram aplicados com a haste, aleatoriamente, com o objetivo de compactar a camada. O procedimento foi repetido para 2/3 da altura e para 3/3. Após a compactação das camadas, o molde foi sutilmente retirado e a altura da amostra resultante foi comparada com a altura do molde. A diferença entre alturas não poderia estar fora do intervalo pré-determinado ($6,5 \pm 1$) cm. Quando esse fato ocorreu, o ensaio era realizado novamente, mudando a relação água/cimento até que fosse atingida a altura ideal.

4.2.1.2 Dosagem

A dosagem do concreto com TPMA foi feita baseando-se na proporção 1:5, considerada uma “média” ou “intermediária” com relação à quantidade de cimento na mistura. A proporção de cada agregado na mistura está representada na Tabela 9.

Tabela 9. Proporção dos agregados na amostra referência do concreto com TPMA

Agregados	Massa específica	Proporções
	(g/cm ³)	
Cimento	3,30	1,00
Areia	2,61	2,06
Brita 0	2,89	2,06
Brita 1	2,89	0,88

Fonte: Próprio autor.

Para as diferentes inserções de TPMA na mistura, foram retiradas parcelas de areia da mistura e introduzidas parcelas do material alternativo. A areia foi substituída por TPMA, na produção do concreto, em 2% e 4% em relação à sua massa, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10. Proporção dos agregados no concreto com TPMA

Agregados	Massa	Proporções		
	específica (g/cm ³)	C RTPMA	CTPMA2	CTPMA4
Cimento	3,30	1,00	1,00	1,00
Areia	2,61	2,06	2,02	1,98
Brita 0	2,89	2,06	2,06	2,06
Brita 1	2,89	0,88	0,88	0,88
TPMA	0,80	0,00	0,04	0,08
Água	1,00	0,53	0,46	0,48

Fonte: Próprio autor

A relação água/cimento foi determinada pelo Ensaio de Abatimento de Tronco de Cone. O teor de argamassa utilizado na mistura foi de 51% e o consumo de cimento foi de 618 kg/m³.

4.2.2 Ensaios no concreto endurecido

4.2.2.1 Ensaio de resistência à compressão axial

A prensa utilizada para a execução dos ensaios mecânicos foi calibrada seguindo as determinações da NBR NM ISO7500-1 (2004). Na realização do ensaio de compressão axial, tomou-se como base a ABNT NBR 5739 (2007).

Um esquema de execução de ensaio está representado na Figura 9.

Figura 6. Exemplo de ensaio de resistência à compressão axial

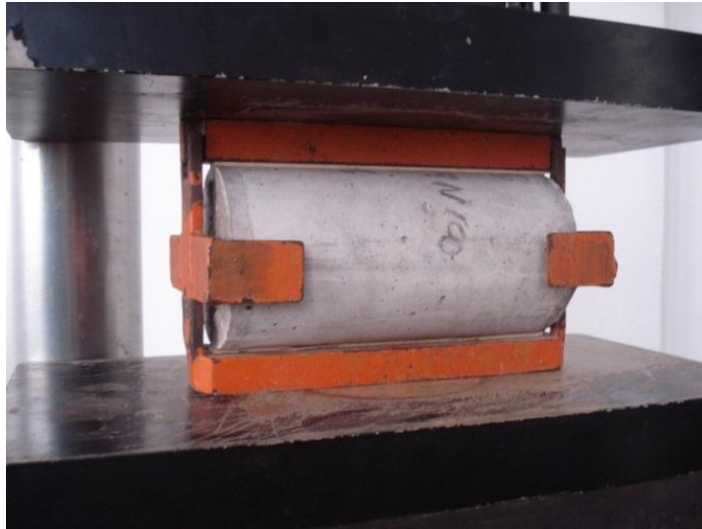


Fonte: Próprio autor.

4.2.2.2 Ensaio de resistência à tração na compressão diametral

O ensaio para a determinação da resistência à tração na compressão diametral foi realizado conforme a NBR 7222 (1994). A aparelhagem deste ensaio é semelhante ao ensaio de resistência à compressão axial no que diz respeito à prensa e aos pratos. A diferença é o posicionamento do corpo-de-prova, o qual sofre solicitação em toda sua geratriz, como está representado pela Figura 10:

Figura 10. Esquema de ensaio de resistência tração na compressão diametral



Fonte: Próprio autor.

4.2.2.3 Ensaio de resistência à tração na flexão

O ensaio de resistência à tração na flexão foi feito seguindo os procedimentos que constam na NBR 12142 (2010). Assim como nos ensaios de resistência à compressão axial e diametral, foi utilizada uma prensa hidráulica para solicitar os corpos-de-prova prismáticos. Uma representação do ensaio é mostrada na Figura 11.

Figura 7. Ilustração do ensaio de resistência à tração na flexão



Fonte: Próprio autor.

4.2.2.4 Módulo de Elasticidade

Primeiramente foram realizados os ensaios de resistência à compressão axial e diametral. Então, para determinar o módulo de elasticidade foram utilizados corpos-de-prova com a mesma geometria seguindo a ABNT NBR 8522 (2008). Os ensaios de resistência à compressão axial possibilitaram identificar os níveis de carregamento que seria utilizado na carga do ensaio de determinação do módulo estático de elasticidade dos concretos. A configuração do ensaio está ilustrada na Figura 12.

Figura 8. Ensaio de módulo de elasticidade



Fonte: Próprio autor.

4.3 Ensaios nas argamassas

4.3.1 Ensaio nas argamassas frescas

4.3.1.1 Dosagem

Na dosagem da argamassa com TPMA, as proporções encontradas estão determinadas na Tabela 11.

Tabela 11. Proporção dos agregados nas argamassas com TPMA

Agregados	Massa específica	Proporções					
	(g/cm ³)	AREF	ATPMA2	ATPMA4	ATPMA6	ATPMA8	ATPMA10
Cimento	3,30	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Areia	2,61	2,06	2,02	1,98	1,94	1,90	1,88
Torta de P. Manso	0,80	0,00	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
Água	1,00	0,53	0,46	0,48	0,47	0,51	0,53

Fonte: Próprio autor.

O consumo de cimento foi de 618 kg/m³, assim como para as amostras de concreto. O teor de argamassa foi de 67%.

Quanto às argamassas com OL, foi adicionado ao concreto em diferentes porcentagens, utilizando a mesma dosagem que Melo (2013) utilizou, sendo esta dada na Tabela 12.

Tabela 12. Proporção dos agregados no concreto

Agregados	Massa específica	Proporções		
	(g/cm ³)	CROL	COL5	COL10
Cimento	3,30	1,00	1,00	1,00
Areia	2,61	2,11	2,11	2,11
OL	0,80	0,00	0,04	0,08
Água	1,00	0,55	0,55	0,55

Fonte: Próprio autor.

4.3.1.2 Índice de consistência das argamassas

Para este ensaio foi seguida a NBR 13276 (2002). A aparelhagem necessária consiste de um molde tronco cônico, soquete metálico e mesa para índice de consistência.

O tipo de argamassa moldada foi o mais simples (cimento, areia e água, sem adições ou aditivos). As medidas deveriam estar próximas de 26 cm (26 ± 1 cm). Na Figura 13, a amostra está sobre a mesa, pronto para aferição de seus diâmetros:

Figura 9. Amostra sobre mesa de ensaio



Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Ensaio na argamassa endurecida

Foi realizada nas argamassas endurecidas a determinação da resistência à compressão axial e da resistência à compressão diametral. As normas utilizadas para este ensaio foram as mesmas para os corpos-de-prova cilíndricos de concreto, só mudando as dimensões das amostras, que foram de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura.

4.4 Ensaio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência foi realizado com a finalidade de verificar se o éster de forbol estabilizou ou não dentro das argamassas com TPMA em seu interior.

4.4.1 Aparelhagem do ensaio

- Padrões de alto grau de pureza: Phorbol (12-myristate 13-acetate, 99%).
- Solvente orgânico grau HPLC: Ácido Trifluoracético P.A. (Vetec); acetonitrila, acetona, metanol e acetato de etila (J.T.Baker);
- Solvente aquoso: Água (Milli-Q);
- Tubos cônicos de vidro (15,0 mL) para centrifuga;
- Centrifuga Excelsa II 206 BL Fanen;
- Colunas cromatográficas: LC Column Zorbax ODS C₁₈ (150 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 µm).

4.4.2 Leitura das amostras

O cromatógrafo líquido utilizado para as análises do forbol presente nos corpos-de-prova apresentou as seguintes características:

- Cromatógrafo Shimadzu munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD;
- CBM-20A (Prominence Communications Bus Module);
- Injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20 µL.
- Detector SPD-M20A (Prominence Diode Array Detector) utilizando comprimentos de onda de 260 nm e empregando software LCsolution.

4.4.3 Preparação das amostras para o ensaio

4.4.3.1 Ensaios em corpos-de-prova

Primeiramente foram moldados corpos-de-prova cilíndricos, com as argamassas produzidas para o ensaio de determinação do Índice de Consistência das Argamassas, nas diferentes proporções de TPMA.. Estes foram imersos em recipientes de plástico com 500 ml de água.

Foram analisados três corpos-de-prova para amostras, “ATPMA2”, “ATPMA4”, “ATPMA6”, “ATPMA8” e “ATPMA10”, divididos em três idades, sendo estas 7, 28, 90

e 120 dias. Portanto, havia um corpo – de - prova imerso em cada recipiente, como pode ser observado na Figura 15:

Figura 10. Recipientes com argamassas submersas



Fonte: Próprio autor.

4.4.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

O tratamento das amostras foi realizado no Laboratório de Saneamento da UNESP-FEIS, câmpus de Ilha Solteira. Neste estudo, foi realizada, inicialmente, uma “cromatografia qualitativa”, também conhecida como um ensaio “de exploração”, através de um cromatógrafo líquido (Figura 15). Nesta vertente da cromatografia líquida, a grandeza mais importante é o tempo de retenção do analito (consiste no tempo entre a injeção da amostra e o pico do composto) e o seu perfil espectrofotométrico (ALMEIDA, 2013). Dessa forma, pode-se identificar ou não a presença do composto em questão, no caso, o éster de forbol, na amostra.

Figura 15. Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência utilizado para análise de TPMA



Fonte: Próprio autor.

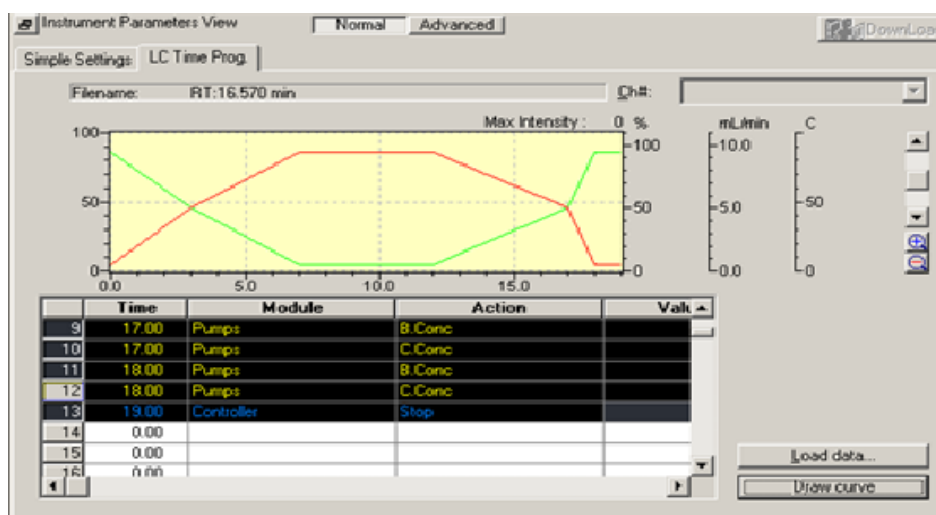
As separações dos picos cromatográficos foram realizadas através do uso de uma eluição gradiente (Tabela 13 e Figura 17) baseado no método proposto por Nothias-Scaglia et al. (2015).

Tabela 13. Composição da fase móvel durante a eluição do TPMA

Tempo (min)	Fase (*)	Acetonitrila (%)
0,01	ACN	5
0,01	H ₂ O	95
3	ACN	50
3	H ₂ O	50
7	ACN	95
7	H ₂ O	5
12	ACN	95
12	H ₂ O	5
17	ACN	50
17	H ₂ O	50
18	ACN	5
18	H ₂ O	95
19	Stop	-

Nota: (*) Acidificação com ácido trifluoracético (0.01%)

Fonte: Próprio autor.

Figura 17. Gradiente - fase aquosa e fase orgânica.

Fonte: Próprio autor.

As análises cromatográficas foram efetuadas por meio de uma coluna C18 (modelo Shim-pack) com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 μ m. O volume de injeção das amostras será de 25,0 μ L⁻¹, sendo a identificação do forbol efetuada de acordo

com o seu respectivo tempos de retenção e também através do perfil espectrofotométrico, no comprimentos de onda específico de detecção para o composto. O cromatogramas resultantes foram elaborados através do software LCsolution. O pico cromatográfico referente ao padrão de forbol (PHORBOL 12-MYRISTATE 13-ACETATE) foi identificado por meio do espectro de adsorção no UV, considerando dados obtidos por Hass e Mittelbach (2000) e Hass *et al.* (2002).

4.4.4 Validação do método analítico

A “Validação do Método” é importante para determinar se o método é confiável ao que se aplica, isto é, é a série de procedimentos que visam dar credibilidade às medidas obtidas, sendo um processo descrito detalhadamente por Cass e Degani (2001). O padrão utilizado para este procedimento foi o método do padrão interno, o qual consiste na construção de uma curva de calibração. Os parâmetros para validar o método proposto por Cass e Degani (2001) estão dispostos a seguir:

- Seletividade: Habilidade do método em separar, do composto de interesse, componentes da amostra que serão visíveis;
- Linearidade: Habilidade do método em gerar resultados proporcionais à concentração do composto em questão;
- Exatidão: Relação entre o valor encontrado pelo método e o valor aceito como verdadeiro ou de referência;
- Precisão: Habilidade do método em reproduzir o mesmo resultado, mesmo não necessariamente correto, sempre que o procedimento é executado;
- Recuperação: Avalia a eficiência do método de tratamento da amostra
- Sensibilidade: É a habilidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas;
- Robustez: é a habilidade do método em apresentar resultados inalterados quando sujeito a pequenas mudanças como diferentes analistas, variações no pH e concentração da fase móvel.

A concentração para as amostras imersas em água foram detectadas para cada proporção e para cada idade de submersão. Essas concentrações foram

relacionadas com as quantidades de forbol presentes dentro das argamassas para, posteriormente, entender o comportamento do forbol na argamassa.

4.4.5 Análise das amostras de corpos-de-prova

Utilizando tubos do “tipo Hack” foram recolhidos em duplicata 10,0 mL de água dos corpos-de-prova e posteriormente transferidos 5,0 mL para tubos cônicos. A denominação dos tubos que continham as amostras está retratada no Quadro 3:

Quadro 3. Identificação das amostras em laboratório

Identificação em laboratório	
Amostras	Duplicatas
ATPMA2	(A1:B1)
ATPMA4	(A2:B2)
ATPMA6	(A3:B3)
ATPMA8	(A4:B4)
ATPMA10	(A5:B5)

Fonte: Próprio autor.

4.4.6 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

Em laboratório, foi realizada a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MLLD) para as amostras de corpos-de-prova (5,0 mL), seguindo os procedimentos utilizados por Martins *et al.* (2012). A sequência do procedimento de MLLD se deu da seguinte forma:

- 1) Em um tubo cônico contendo 5 mL da amostra, foram adicionados cloreto de sódio (NaCl – 25 mg) e posteriormente acidificados (HCl – 0,01 N – 2 gotas). Como agentes dispersor e extrator, utilizou-se 0,5 mL de acetona e 0,5 mL de acetato de etila, respectivamente.
- 2) Os tubos cônicos foram submetidos ao efeito de um vórtex durante 2 minutos com objetivo de uniformizar a mistura.

- 3) Após a uniformização do conteúdo no tubo, estes foram então centrifugados (3min. a 2500 rpm).
- 4) Através de uma micro seringa de 100 µL, foram aspirados 200 µL da fase orgânica da amostra e transferidos para tubos tipo “Hack” e, submetidos a secagem em bloco digestor a 50°C.
- 5) A ressuspensão foi feita através de 100 µL de metanol (100%) e injetados (20 µL) no cromatógrafo.

Com objetivo de se determinar o teor de TPMA na torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*), o método de MLLD também foi realizado. Três alíquotas de aproximadamente 0,5 g de torta de pinhão manso, foram então transferidas para tubos do “tipo Hack” e acrescidas de 10,0 mL de água deionizada. Atravé de pérolas de vidro submetidas a vórtex por 10 min foram maceradas. Posteriormente as alíquotas foram submetidas ao método MLLD, como descrito anteriormente para os corpos-de-prova.

4.5 Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica

Os ensaios foram executados no Laboratório de Fitotecnia, localizado no prédio do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia, campus II da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

Foram moldadas 5 argamassas de 5 cm de diâmetro por 10 cm altura e imersas em recipientes com água, em procedimento semelhante aquele utilizado para o ensaio de CLAE. A imersão durou 220 dias, para que houvesse um longo período para que os metais pesados tivessem sua presença na água manifestada.

Passado esse período, as amostras foram separadas em tubos cônicos de 10 ml e analisadas no aparelho de absorção atômica, especificamente pelo “Método da chama ar/acetileno”. Foi utilizado, para a realização do ensaio, um espectrômetro de absorção atômica como o da como o da Figura 16:

Figura 16. Espectrômetro de absorção atômica



Fonte: (TRINDADE, 2016)

Buscou-se a identificação dos seguintes metais pesados: ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Para cada um destes, foi seguida uma norma específica para o andamento do ensaio, como está representado no Quadro 4.

Quadro 4. Normas utilizadas para execução de ensaio para cada um dos metais

Metais em análise	Norma utilizada para o ensaio
Ferro	ASTM D 1068-15 Método A
Zinco	ASTM D 1691-12 - Método A
Níquel	ASTM D 1886-14 Método A
Chumbo	ASTM D 3559-15 Método A

Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Adição de TPMA no concreto e na argamassa

5.1.1 Ensaios no concreto fresco e na argamassa fresca

Os resultados dos ensaios de trabalhabilidade para concreto e para a argamassa com adição de TPMA estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. : Resultados do abatimento par argamassa e concreto com TPMA

Amostras	Abatimento (cm)	Amostras	Índice de consistência (cm)
C RTPMA	8,0	A RTPMA	27,0
CTPMA2	5,5	ATPMA2	26,0
CTPMA4	5,0	ATPMA4	26,0
-	-	ATPMA6	26,5
-	-	ATPMA8	25,5
-	-	ATPMA10	26,0

Fonte: Próprio autor.

A adição da TPMA não alterou o abatimento do concreto nem a consistência da argamassa, pois os resultados das amostras com adição se mantiveram-se dentro da faixa requerida com parâmetro de dosagem ($7 \pm 2,0$ cm para o abatimento e $27 \pm 2,0$ cm para a argamassa).

5.1.2 Ensaios mecânicos no concreto

5.1.2.1 Determinação da resistência à compressão axial

Os valores de resistência à compressão axial estão caracterizados na Tabela 15 e na Figura 17:

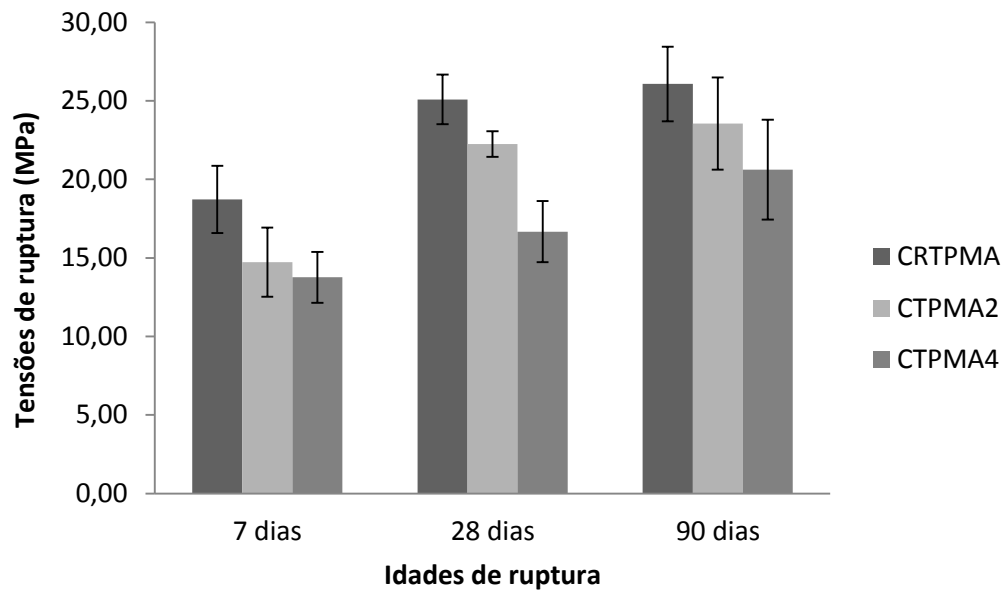
Tabela 15. Valores de resistência à compressão axial

Amostras	Resistência à compressão axial (MPa)								
	CRTPMA			CTPMA2			CTPMA4		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	18,69	25,27	24,30	14,60	21,94	20,54	15,34	19,13	21,23
CP2	15,87	25,56	25,15	17,86	23,47	27,21	14,35	16,23	16,03
CP3	20,99	26,62	28,77	12,83	21,96	24,49	11,52	14,41	21,96
Média	18,73	25,08	26,07	14,73	22,25	23,56	13,77	16,67	20,63
DP*	2,139	1,579	2,374	2,206	0,822	2,931	1,620	1,949	3,179

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado, houve queda na resistência à compressão axial conforme o teor de TPMA aumentava na mistura. A queda ocorreu para todas as idades. Na Figura 17, as médias das resistências estão explicitadas graficamente:

Figura 11. Tensões de ruptura na compressão axial

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na figura acima, o decréscimo na resistência foi pequeno para a idade de 7 dias, diminuindo 22% e 27% para as proporções CTPMA2 e CTPMA4, respectivamente. Para a idade de 28 dias, a resistência caiu 11% e 34%, mostrando que a queda de resistência das amostras CTPMA2 nos 28 e 90 dias foi menor do que para os 7 primeiros dias.

5.1.2.2 Determinação da resistência à compressão diametral

Os resultados do ensaio de resistência à compressão diametral estão indicados na Tabela 16:

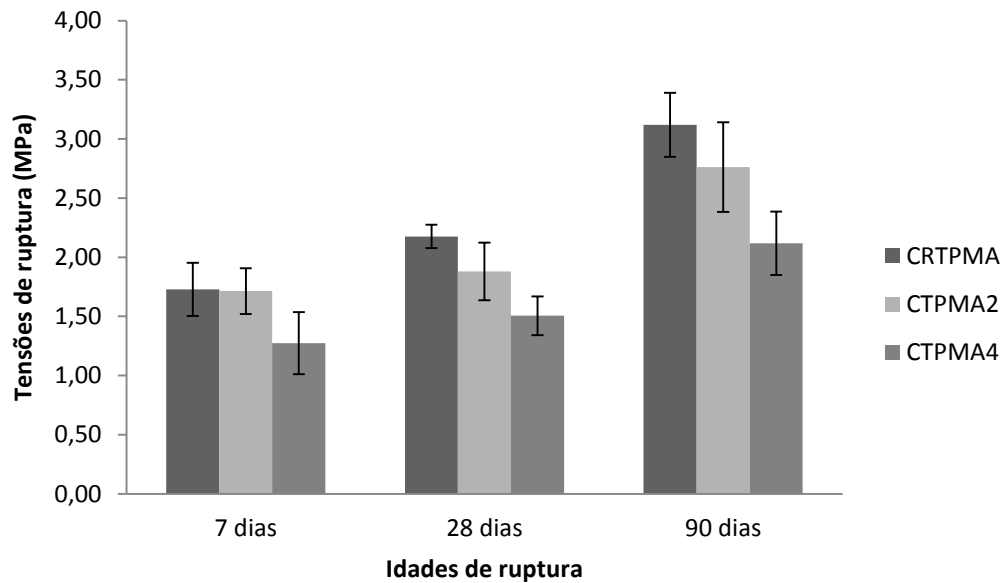
Tabela 16. Valores da resistência à compressão diametral

Amostras	Resistência à compressão axial (MPa)								
	CRTPMA			CTPMA2			CTPMA4		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	1,79	2,31	3,12	1,76	2,08	3,25	1,28	1,48	2,15
CP2	1,70	2,10	3,50	1,47	2,05	2,57	1,13	1,70	2,45
CP3	1,98	2,10	2,89	1,94	1,84	2,84	1,05	1,30	1,80
CP4	1,44	2,19	2,97	1,69	1,55	2,38	1,64	1,54	2,08
Média	1,73	2,18	3,12	1,71	1,88	2,76	1,27	1,51	2,12
DP*	0,224	0,100	0,27	0,193	0,244	0,38	0,262	0,164	0,27

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

Para a primeira semana de cura, houve um decréscimo muito pequeno de resistência em CTPMA2, enquanto para CTPMA4 a resistência caiu cerca de 26% em relação as amostras da proporção referência. Nas rupturas ocorridas aos 28 dias, a resistência da CTPMA2 caiu 14%, enquanto da CTPMA4 caiu aproximadamente 31%. Para a idade de 90 dias a queda foi mais acentuada, chegando a perder 33% da resistência para CTPMA4. Na Figura 18 é possível enxergar graficamente essa variação:

Figura 18. Tensões de ruptura na compressão diametral

Fonte: Próprio autor.

A queda de resistência nas amostras com TPMA tem comportamento semelhante à queda de resistência da mesma idade no ensaio de compressão axial, ou seja, para idades de 7 dias um pequeno decréscimo seguido de acentuada queda aos 28 e 90 dias. Nas amostras CTPMA4 ocorrem maiores quedas de resistência do concreto com TPMA em relação ao concreto de referencia, independente da idade do concreto.

Essa diminuição na resistência pode ter ocorrido pelo fato de que a TPMA entrou na mistura do concreto em sua forma natural, ou seja, sem que a matéria orgânica fosse queimada para que só se utilizassem suas cinzas.

Contudo, mesmo com as quedas, os valores das resistências são fisicamente próximos entre si, o que pode indicar que a substituição de 2% não condenou as amostras em que esteve presente.

5.1.2.3 Determinação da resistência à tração na flexão

Os valores de resistência estão dispostos na Tabela 17:

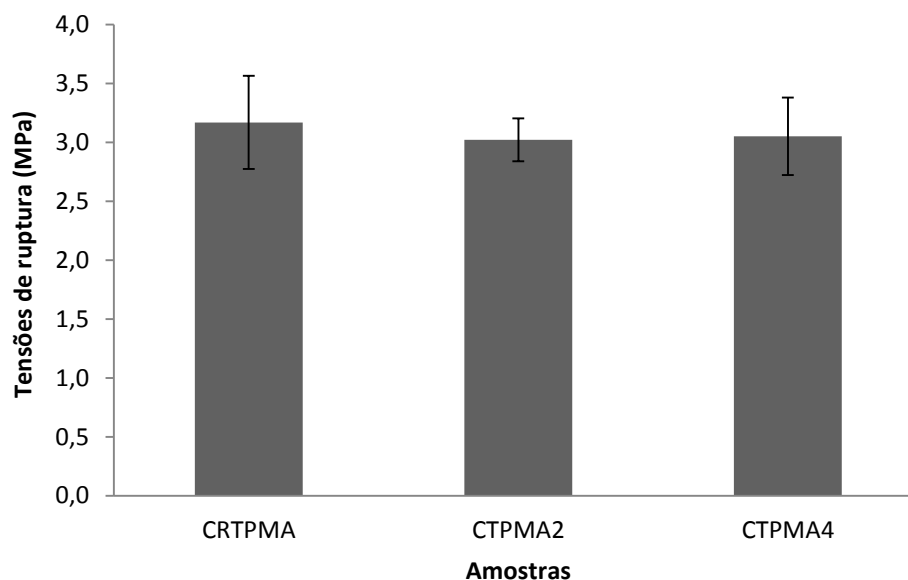
Tabela 17. Valores da resistência à tração na flexão

Resistência à tração na flexão - 28 dias (MPa)			
Amostras	C RTPMA	CTPMA2	CTPMA4
CP1	2,75	2,84	2,75
CP2	3,53	3,21	3,40
CP3	3,23	3,01	3,01
Média	3,17	3,02	3,05
DP	0,396	0,183	0,329

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

A resistência à tração na flexão teve uma diminuição ínfima, caindo 5% na amostra CTPMA2 e 4% na amostra CTPMA4, ou seja, a resistência à flexão foi aproximadamente a mesma, independente do aumento de TPMA. Os resultados estão graficamente expressados na Figura 19.

Figura 19. Cargas de ruptura na tração por flexão

Fonte: Próprio autor.

A resistência à tração na flexão manteve um padrão, isto é, não variou com relação à amostra referência. Tais quedas podem ser desconsideradas na análise da viabilidade da TPMA como agregado na mistura do concreto.

5.1.2.4 Determinação do Módulo de Elasticidade

Os valores dos módulos de elasticidade estão indicados na Tabela 18:

Tabela 18. Valores do módulo de elasticidade do CTPMA para 28 dias

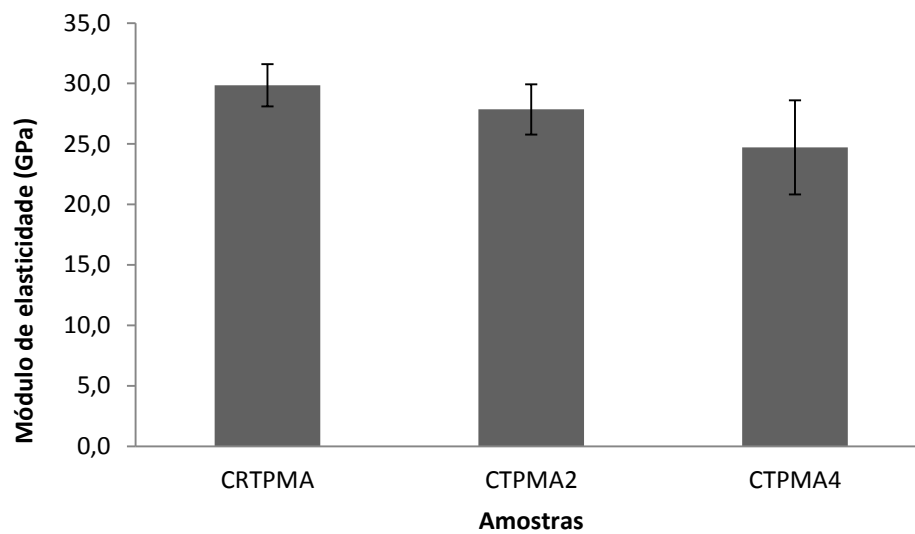
Módulo de elasticidade (GPa) – 28 dias			
Amostras	C RTPMA	CTPMA2	CTPMA4
CP1	31,66	28,48	24,29
CP2	29,68	25,54	21,04
CP3	28,19	29,53	28,79
Média	29,84	27,85	24,71
DP	1,743	2,069	3,893

Nota: *Desvio padrão.

Fonte: Próprio autor.

O módulo de elasticidade sofreu queda conforme a TPMA era adicionada no concreto. A redução nas amostras CTPMA2 e CTPMA4 foi de 7% e 17% respectivamente. As reduções no valor do módulo reforçam a possibilidade de aplicação da torta no concreto, pois indica que o mesmo deve estar mais dúctil. Na Figura 20, é possível identificar tais reduções.

Figura 12. Módulo de elasticidade das amostras com TPMA



Fonte: Próprio autor.

5.1.3 Ensaaios nas argamassas

5.1.3.1 Determinação da resistência à compressão axial

A resistência à compressão axial foi determinada para seis diferentes proporções, e os valores de resistência estão apresentados nas Tabela 19 e Tabela 20 e na Figura 21.

Tabela 19. Valores de resistência à compressão axial para Referência, 2% e 4%

	ARTPMA (MPa)			ATPMA2 (MPa)			ATPMA4 (MPa)		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	3,55	5,77	6,99	1,96	2,90	4,19	0,28	0,85	2,28
CP2	4,85	6,63	7,50	2,37	2,99	3,91	0,62	0,88	1,59
CP3	5,21	6,20	7,61	1,32	2,71	4,28	0,51	0,83	1,80
Média	4,67	6,20	7,37	2,08	2,87	4,13	0,55	0,85	1,89
DP*	0,757	0,433	0,332	0,579	0,143	0,193	0,209	0,025	0,353

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

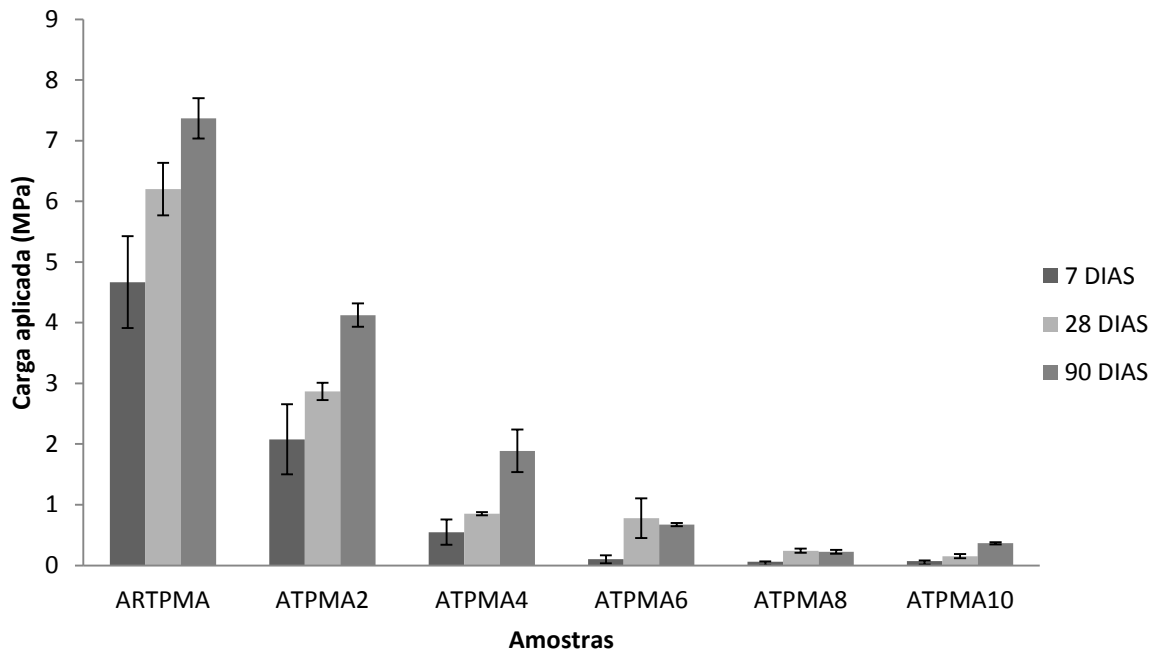
Tabela 20. Valores de resistência à compressão axial para 6%, 8% e 10%

	ATPMA6 (MPa)			ATPMA8 (MPa)			ATPMA10 (MPa)		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	0,06	1,12	0,66	0,05	0,25	0,24	0,08	0,13	0,37
CP2	0,18	0,47	0,70	0,06	0,20	0,19	0,08	0,14	0,34
CP3	0,06	0,74	0,65	0,06	0,27	0,25	0,06	0,19	0,38
Média	0,10	0,78	0,67	0,06	0,24	0,23	0,07	0,15	0,37
DP	0,066	0,326	0,027	0,007	0,034	0,031	0,007	0,034	0,019

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Valores de resistência à compressão axial para as diferentes proporções



Fonte: Próprio autor.

A resistência à compressão axial caiu à medida que ocorria a adição de torta de pinhão manso no concreto, conforme pode ser observado acima. Tal fato ocorreu por conta da adição de material orgânico no concreto, o que fez com que o número de vazios no concreto aumentasse diminuísse a uniformidade das ligações cimentíceas, ocasionando em falhas estruturais no corpo-de-prova e consequentes quedas de resistência.

5.1.3.2 Determinação da resistência à compressão diametral

A resistência à compressão diametral foi determinada para seis diferentes proporções, e os valores de resistência estão apresentados nas Tabelas 21 e 22 e na

Figura

22:

Tabela 21. Valores de resistência à compressão diametral para diferentes proporções

	ARTPMA (MPa)			ATPMA2 (MPa)			ATPMA4 (MPa)		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	1,77	2,15	2,72	0,73	1,03	1,29	0,71	0,65	0,53
CP2	1,87	1,48	2,58	0,89	1,40	1,25	0,46	0,62	0,62
CP3	1,31	1,90	1,78	0,83	1,26	1,27	0,25	0,67	0,78
Média	1,72	1,84	2,364	0,81	1,23	1,26	0,44	0,64	0,64
DP*	0,285	0,341	0,508	0,083	0,186	0,019	0,197	0,025	0,122

Nota: *Desvio padrão

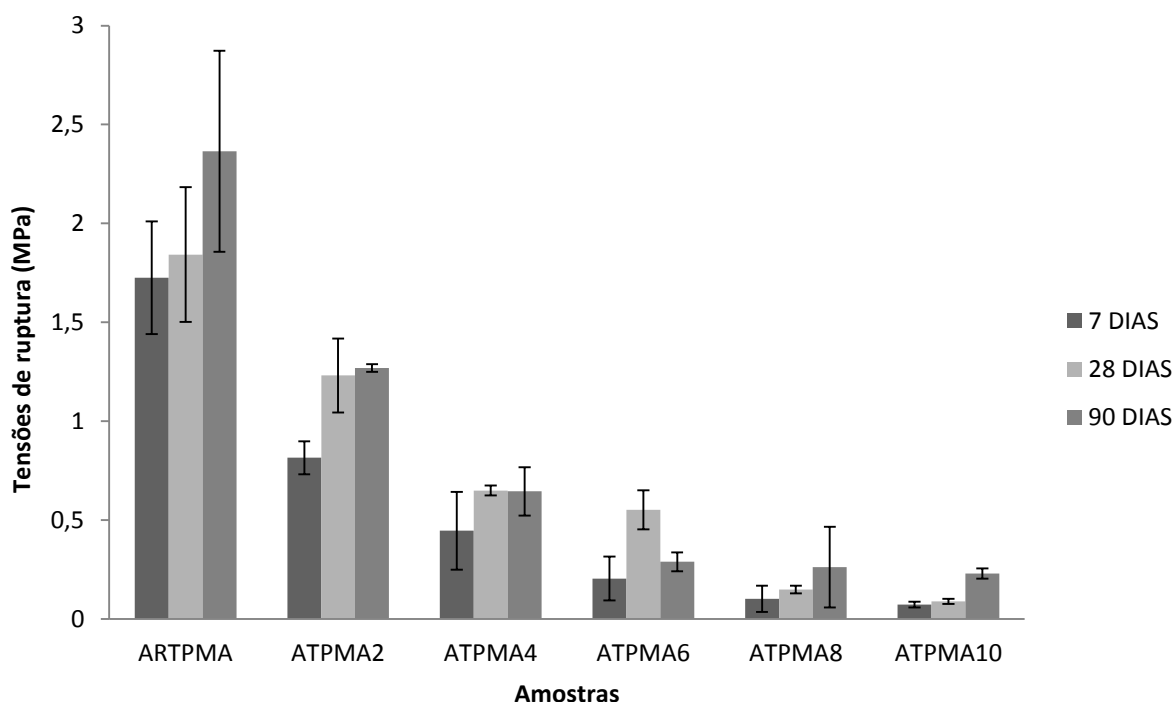
Fonte: Próprio autor.

Tabela 22. Valores de resistência à compressão diametral para diferentes proporções

	ATPMA6 (MPa)			ATPMA8 (MPa)			ATPMA10 (MPa)		
	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP1	0,08	0,52	0,25	0,06	0,15	0,78	0,06	0,10	0,25
CP2	0,25	0,47	0,34	0,18	0,13	0,46	0,09	0,08	0,20
CP3	0,28	0,66	0,27	0,06	0,17	0,84	0,06	0,09	0,23
Média	0,20	0,55	0,29	0,10	0,15	0,69	0,07	0,09	0,23
DP	0,111	0,099	0,048	0,066	0,019	0,205	0,015	0,013	0,025

Nota: *Desvio padrão

Fonte: Próprio autor.

Figura 14. Valores de resistência à compressão diametral das ATPMAs

Fonte: Próprio autor.

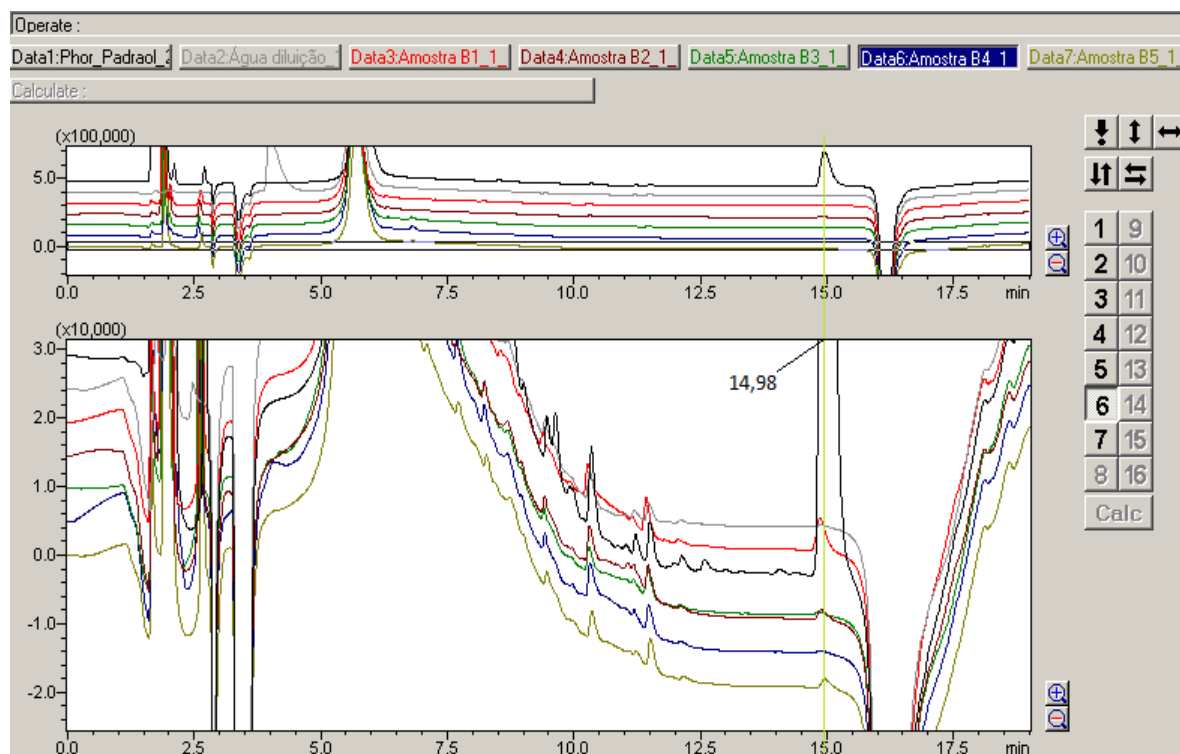
Assim como a resistência à compressão axial, a resistência à compressão diametral também teve uma queda em seu comportamento conforme a TPMA era adicionada à mistura, o que era esperado com base no ensaio anterior. Os motivos dessa diminuição são os mesmos que explicam a queda de resistência na compressão diametral, ou seja, aumento no número de vazios por conta de adição de matéria orgânica.

5.1.4 Ensaio de Cromatografia Quantitativa

O estudo de cromatografia quantitativa ocorreu em amostras que ficaram submersas durante 7 dias. Primeiramente averiguou-se o padrão com objetivo de repetibilidade e reprodutibilidade das condições cromatográfica. Os perfis cromatográficos e espectrofotométricos então obtidos para os corpos de prova foram então comparados com o padrão inicialmente injetado na CLAE. Para confirmação do tempo de retenção do pico cromatográfico, as amostras foram então dopadas com o padrão de TPMA, onde observa-se o aumento da área do pico cromatográfico. Dessa forma confirmando a presença de TPMA nas amostras de

corpos-de-prova. Os perfis cromatográficos de TPMA presentes nos corpos-de-prova estão dispostos na Figura 23.

Figura 15. Perfis cromatográfico de TPMA presentes nos corpos-de-prova



Fonte: Próprio autor.

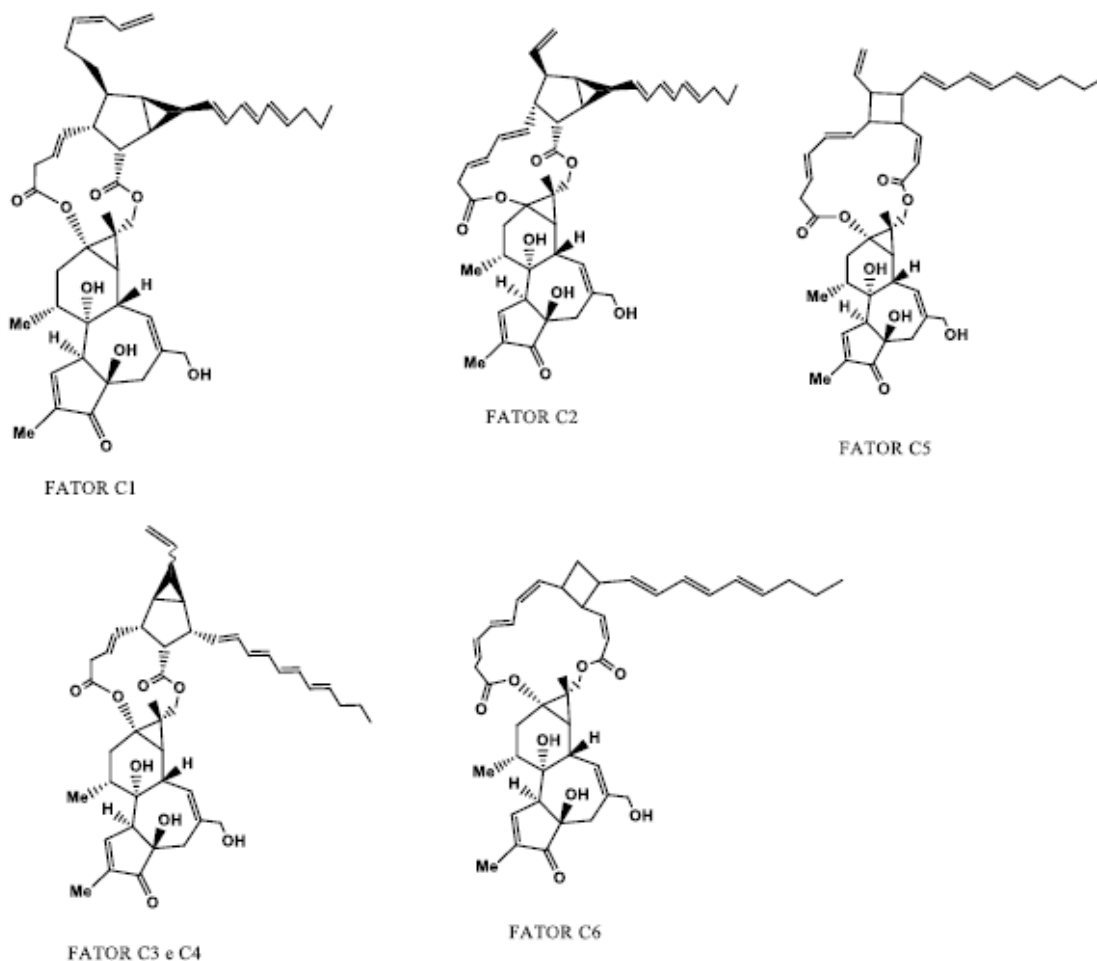
Destaque para o tempo de retenção de 14,98 min. A Figura 23 demonstra a sobreposição do pico de TPMA para os diferentes tempos de corpos-de-prova

Na figura acima, a presença do metanol (T.r: 1,8 min.) a ser eluído inicialmente, foi decorrente da ressuspensão das amostras de corpos-de-prova após a sua etapa de redução em bloco digestor.

O tempo de retenção (14,98 min.) correspondente ao padrão (vermelho) e da amostra ATPMA8 (preto) submersa por 7 dias, indicam a presença do TPMA. As demais amostras dos corpos-de-prova, também apresentaram semelhantes tempos de retenção do padrão de TPMA. Também através da análise dos diferentes corpos-de-prova pode-se observar a presença de diferentes tempos de retenção antecedendo o do TPMA (tr: 14,98 min.). A estes picos cromatográficos (exceto o padrão de TPMA), são atribuídos aos denominados fatores C1, C2, C3, C4, C5 e C6 (GOEL et al., 2007). Esses compostos são derivados do diterpeno tiglane, compostos policíclicos nos quais duas hidroxilas em carbonos vizinhos são

esterificadas com ácidos graxos (GOEL et al., 2007). Estes ácidos graxos estão representados na Figura 24 abaixo.

Figura 24. Estruturas de ésteres de forbol isoladas em *Jatropha curcas* L. (Haas et al., 2002)



Fonte: Próprio autor.

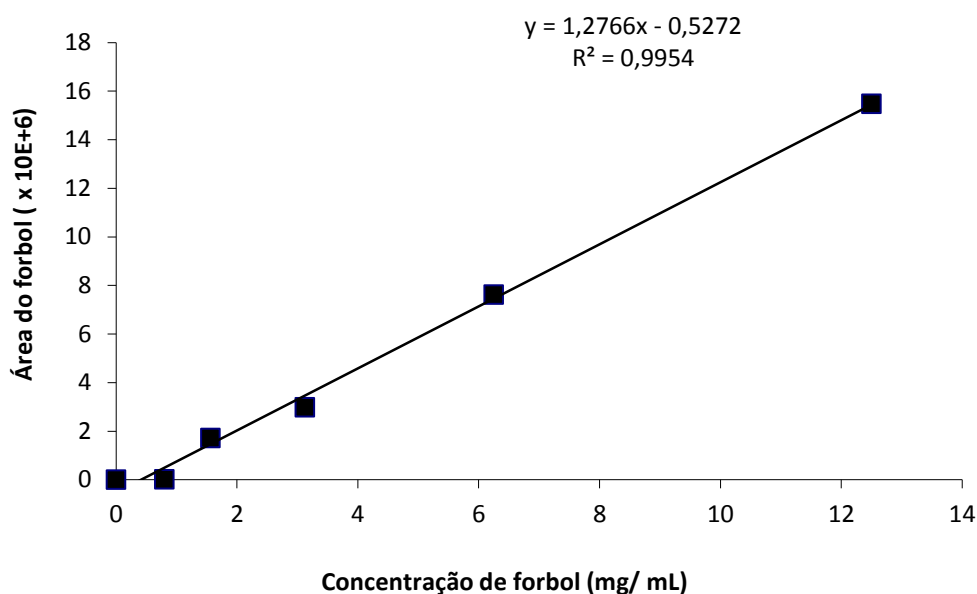
A leve diferenciação dos tempos de retenção ($t_r \leq 14,98$ min.) presente nas amostras ATPM2, ATPM4 e ATPM6, as amostras ATPM8 e ATPM10 são resultantes da complexidade da matriz na etapa de eluição. A Figura 23 demonstra que os tempos de retenção para os diferentes corpos-de-prova apresentam estar dentro da faixa da amostra padrão de TPMA.

5.1.5 Validação do método analítico por CLAE para a análise de TPMA

A validade do método empregado nesta pesquisa para a quantificação de TPMA, presentes nos corpos-de-prova foram elaboradas através de suas referentes curvas analíticas na Figura 25 e na Figura 26 através do método do padrão interno e obtendo concomitantemente os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) ($\mu\text{g/mL}$). O LD é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra o qual pode ser detectada sob as condições experimentais estabelecidas. Enquanto que o LQ é a menor quantidade do analito cujo pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis em condições experimentais (BRASIL, 2003).

A linearidade do método foi avaliada a partir de regressões lineares das curvas analíticas cujas estão apresentadas abaixo na Figura 25.

O coeficiente de correlação ou determinação (R^2) das curvas analíticas foram todos superiores a 0,999. O coeficiente de determinação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A ANVISA recomenda um coeficiente de determinação maior ou igual a 0,99 e, todos os valores de correlação linear obtidos neste experimento demonstraram estar acima deste valor, sendo então as curvas consideradas lineares.

Figura 16. Curva analítica para análise da TPMA

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados obtidos com as regressões lineares (Figura 20) foram então determinados os limites de detecção e de quantificação. A Tabela 23 e a Tabela 24 apresentam as planilhas de validação do método proposto por Ribeiro et al.(2008), sendo composta pelos parâmetros de sensibilidade (LD e LQ), precisão e exatidão encontrados através da curva analítica do TPA (0,8; 1,6; 3,1; 6,3 e 12,5 µg/mL) e da recuperação (extração MLLD) de 3 alíquotas de 1,25; 2,50 e 5.0 µg/mL).

Tabela 23. Valores dos parâmetros de: limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para TPMA, efetuados por meio de uma planilha de validação proposto por Ribeiro et al.(2008).

Sensibilidade			
(0,8; 1,6; 3,1; 6,3 e 12,5 µg/mL)			
	L.D (a 95%)	L.Q (a 95%)	R ²
TPMA	0,593	0,593	0,9954

Nota: R²: Coeficiente de correlação; LD: Limite de detecção e LQ: Limite de quantificação.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 24. Valores dos parâmetros de precisão e exatidão para TPMA, efetuados por meio de uma planilha de validação (Ribeiro et al.(2008))

Substância	Nível	[mg/mL]	Recuperação			
			Nível de fortificação determinado	$t_{\text{calculado}}^b$	Recuperação ^a %	DPR ^c (%)
PMA	Baixo	1,25	X: 1.3 s: (± 0,05)			
			CV: 0,04			
	Médio	2,50	X: 2.3 s: (± 0,01)			
			CV: 0,005			
	Alto	5,00	X: 5.4 s: (± 0,05)			
			CV: 0,01			
			0,68	101,70	3,55	96,5
				90,02	0,47	99,5
				107,00	1,01	98,9

Fonte: Próprio autor.

X: Média das quintuplicatas; σ : Desvio padrão. Corresponde a média aritmética dos valores e entre parênteses os valores mínimo e máximo, respectivamente, ^b “t” de Student, ^c desvio padrão relativo (precisão). Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os valores do Teste de Student ($t_{\text{calculado}}$) observados na Tabela 14, não se pode afirmar que há diferenças significativas entre as recuperações obtidas e o valor esperado (96,5 ~ 99,5) com $p < 0.0001$, uma vez que todos os valores absolutos de $t_{\text{calculado}}$ foram menores que o valor tabelado para t , portanto dessa forma podemos constatar que o método utilizado para a quantificação de TPMA é considerado exato.

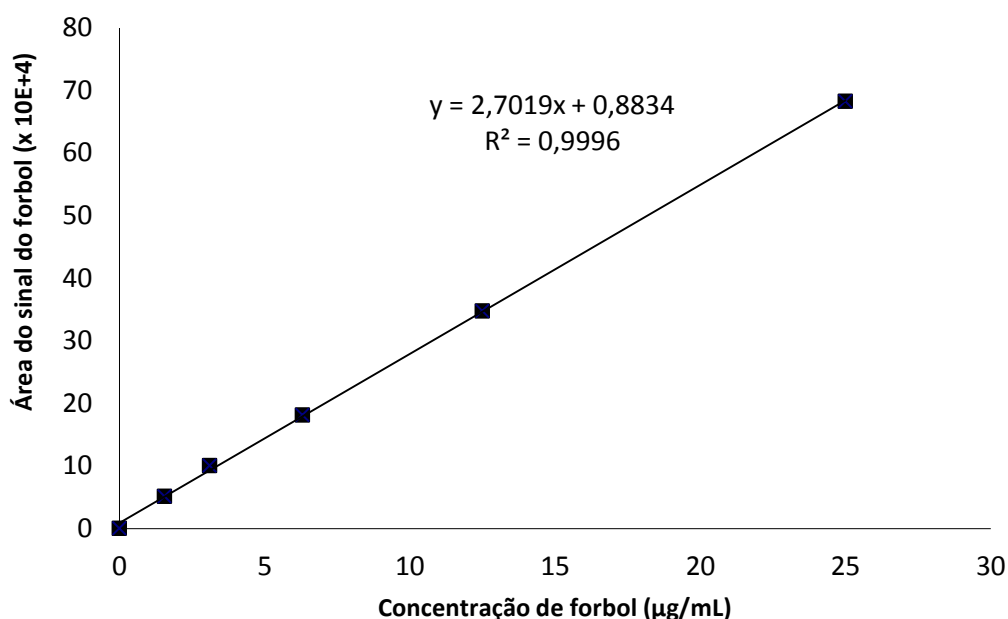
Os intervalos dos coeficientes de variação (0,005 a 0,04) demonstraram serem adequados, visto que não ultrapassam os limites estabelecidos ($\pm 20\%$). Desta forma os resultados da Tabela 23 e da Tabela 24 demonstram a eficiência para o método utilizado na quantificação de TPMA resultantes dos corpos-de-prova no que se refere para os quesitos exatidão (% de recuperação e $t_{\text{calculado}}$) e a precisão (coeficiente de variação) para os níveis de fortificações estudados em um mesmo dia, mesmo analista, para o mesmo método utilizado, com o mesmo instrumento e no mesmo local, com repetições (triplicata e quintuplicatas) em um curto intervalo de tempo (repetitividade).

As análises das alíquotas dos teores de TPMA presente na torta de pinhão manso demonstrou não respeitar a Lei Lambert-Beer para a curva analítica anteriormente proposta para a Figura 25.

Para resolver o problema foi acrescentado a curva analítica mais um ponto com teor de 25,0 µg/mL e também foram realizadas diluições de 1:10 para as alíquotas dessa forma respeitando-se a lei Lei Lambert-Beer. Com isso, constatou-se que a TPMA presente na torta de pinhão manso, possuía uma quantidade igual a 1,2746 mg/g e estando de acordo com os resultados também obtidos por Devappa (2011).

Para as amostras submersas, a curva analítica também foi novamente determinada por ensaio cromatográfico, e está representada na Figura 26:

Figura 17. Curva analítica para análise da TPMA



Fonte: Próprio autor.

As concentrações obtidas para as amostras de corpos-de-prova imersas em água foram detectadas para cada proporção e para cada idade de submersão. Essas concentrações foram então relacionadas com as quantidades de TPMA presentes nas argamassas na Tabela 26. Dessa forma, podendo-se entender o comportamento do TPMA na argamassa.

5.1.6 Análise da concentração de forbol nas amostras submersas

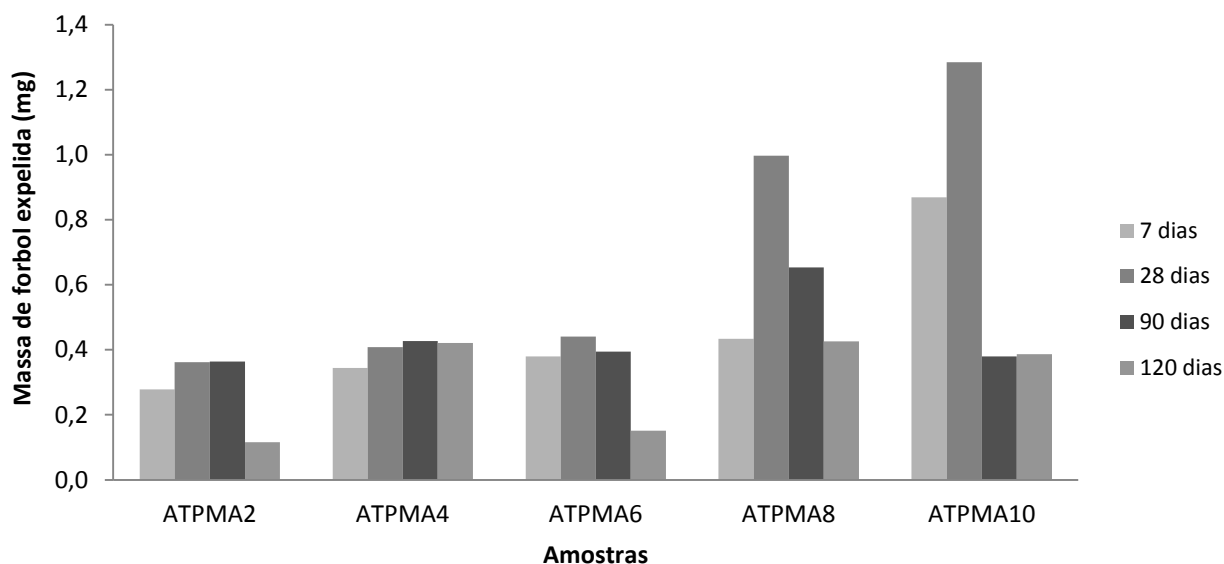
Através do decréscimo das áreas dos picos cromatográficos, constata-se que os teores de TPMA diminuíram durante o período de tempo (dias) das análises dos corpos-de-prova, como retratado na Tabela 25 e na Figura 27.

Tabela 25. Massa de forbol liberada por cada amostra com TPMA

Discretização dos corpos de prova	Massas de forbol liberadas na água (mg)					DP
	7 dias	28 dias	90 dias	120 dias	Média	
ATPMA2	0,28	0,36	0,36	0,12	0,28	0,117
ATPMA4	0,34	0,41	0,43	0,42	0,40	0,038
ATPMA6	0,38	0,44	0,39	0,15	0,34	0,130
ATPMA8	0,43	1,00	0,65	0,43	0,63	0,268
ATPMA10	0,87	1,28	0,38	0,39	0,73	0,435

Fonte: Próprio autor.

Figura 18. Massas de forbol liberadas por argamassas com TPMA



Fonte: Próprio autor.

Na figura acima, para as amostras com menores quantidades de TPMA em seu interior, a quantidade de forbol eliminada manteve-se constante. Nas amostras

com maior quantidade TPMA houve um ligeiro aumento na parcela existente no meio aquoso.

Pelo gráfico, é perceptível que as massas de forbol presentes na água não tiveram um comportamento linear, e isso pode ser explicado pela disposição dos agregados dentro do corpo-de-prova, ou pela disposição da TPMA na superfície da amostra. Considerando a disposição dos agregados dentro da amostra, a presença da TPMA aumentou o número de vazios e as irregularidades da argamassa, facilitando o deslocamento do EF dentro da amostra e, conseqüentemente, da amostra para a água. Se considerarmos a disposição da TPMA na parede da amostra, pode ter ocorrido que a concentração de TPMA na parede de algumas amostras tenha sido maior que em outras.

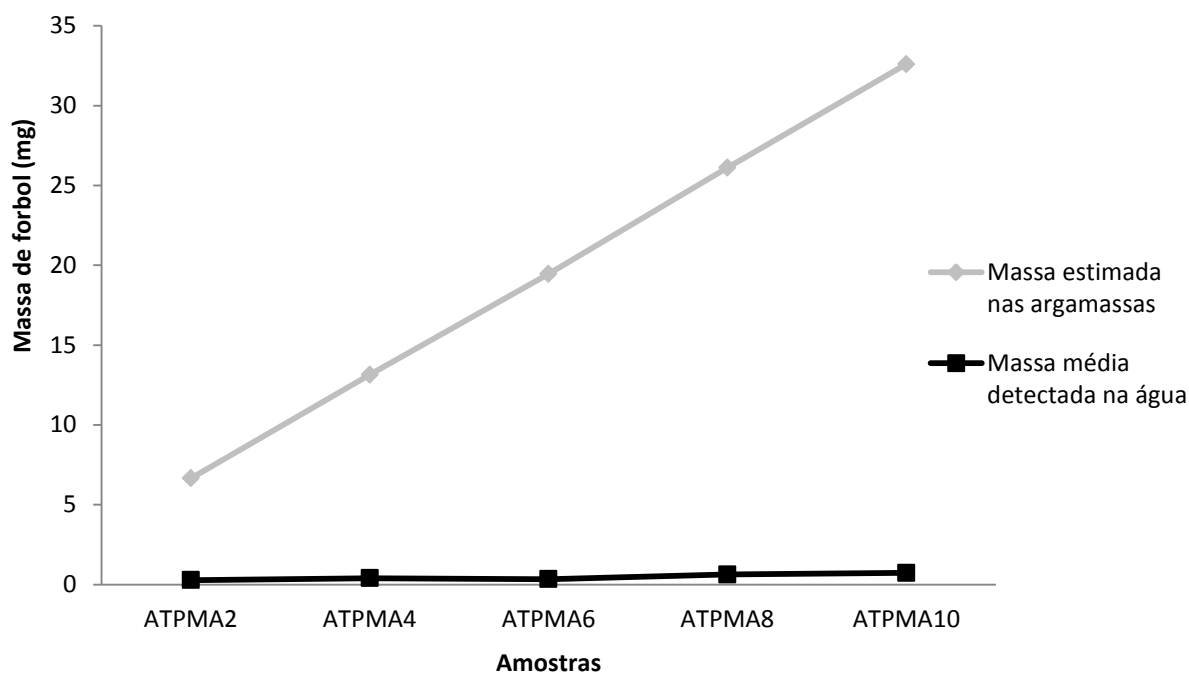
Contudo, quando comparamos os valores médios de EF expelidos pelas amostras com os valores existentes, essa diferença acaba minimizada por conta da discrepância de valores. A comparação entre as massas iniciais e finais está representada na Tabela 26 e, principalmente, na Figura 28.

Tabela 26. Comparativo entre massas contidas em argamassas e massas liberadas na água

Denominação dos corpos de prova	Massa de TPMA em cada amostra (g)	Massa de forbol em cada amostra (mg)	Massa de forbol média expelida (mg)	Desvio padrão (mg)	Parcela eliminada (%)
ATPMA2	5,00	6,37	0,28	0,117	4,39
ATPMA4	10,00	12,75	0,40	0,038	3,14
ATPMA6	15,00	19,12	0,34	0,130	1,78
ATPMA8	20,00	25,49	0,63	0,268	2,47
ATPMA10	25,00	31,87	0,73	0,435	2,29

Fonte: Próprio autor.

Figura 19. Comparativo entre massas contidas em argamassas e massas liberadas na água



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observada na Figura 28, a parcela de forbol liberada pela amostra foi muito baixa quando comparada com a quantidade interna das amostras e os baixos valores relacionados ao desvio padrão corroboram essa constatação.

Essa discrepância entre as quantidades de EF presente na torta e a detectada na água aponta a estabilização da toxina dentro da argamassa, e a pequena quantidade existente na água pode ser explicada pela existência da toxina nas paredes da argamassa que acabaram se desprendendo do corpo de prova e misturando-se à água. Além disso, não existe num risco de contaminação à vida animal em estrutura com TPMA em seu interior.

Podemos tomar como exemplo crítico uma caixa d'água comercial, de concreto, com diâmetro igual a 1,97 m e altura d'água igual a 0,5, com capacidade de aproximadamente 1500 L de água e área igual a 6,14 m².

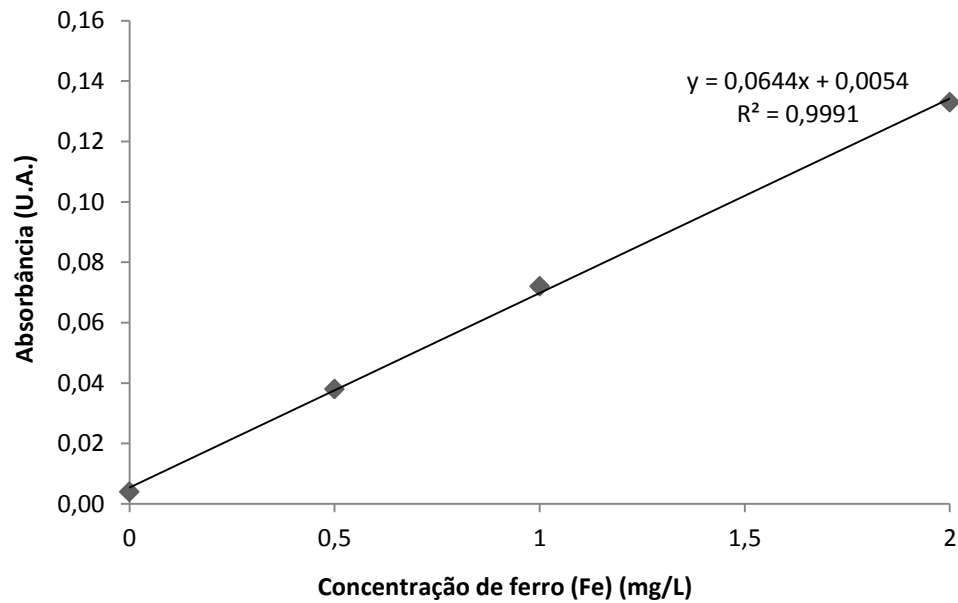
O corpo de prova de argamassa que mais liberou EF, em média, foi o ATPMA10, com 0,73 mg para uma área de 0,0196 m², ou seja, liberou 37,2 mg/m². Na caixa d'água citada, com essa taxa de liberação, a quantidade de EF na água seria de 228 mg em 1500 L, ou seja, 0,152 mg/L.

Um bezerro de 200 kg que beba, em média, 40 L de água por dia, consumirá 6,08 mg de EF. Como estudado por Adam e Ahmed (1979), a quantidade de EF ingerida diariamente necessária para que um bezerro morra, no caso mais crítico, é de 6,35 mg e, ainda assim, tal quantidade o mataria em 14 dias, enquanto a liberação de EF não ocorreu e houve uma tendência à estabilização, tornando impossível que o bezerro morra intoxicado.

5.1.7 Análise de concentração de metais pesados

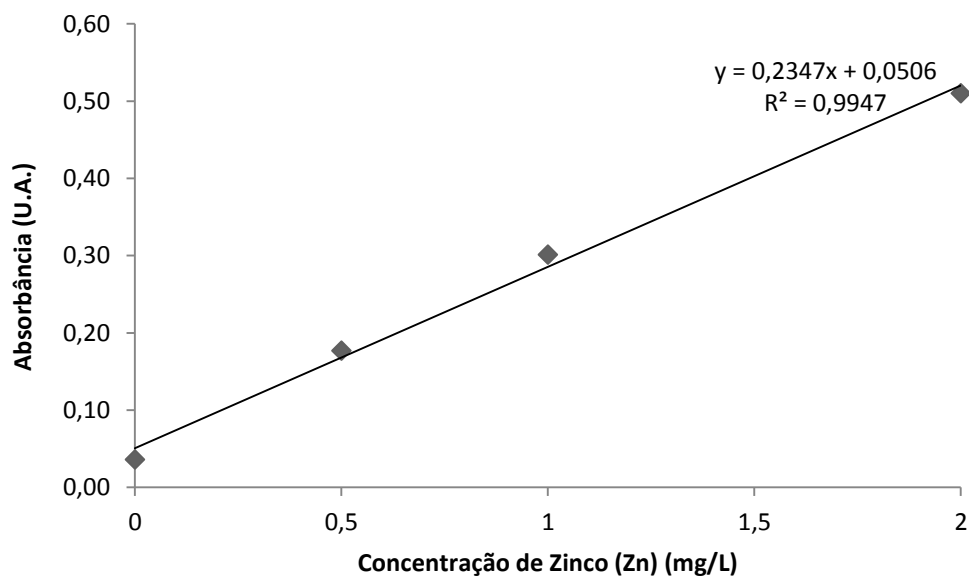
5.1.7.1 Espectrofotometria de absorção atômica

Para determinar a concentração dos metais nas amostras, foram necessárias a utilização das curvas de calibração de cada metal presente no trabalho. A análise do metal ferro (Fe) foi feita baseada na curva analítica disposta na Figura 29 abaixo.

Figura 20. Curva analítica do ferro (Fe)

Fonte: Próprio autor.

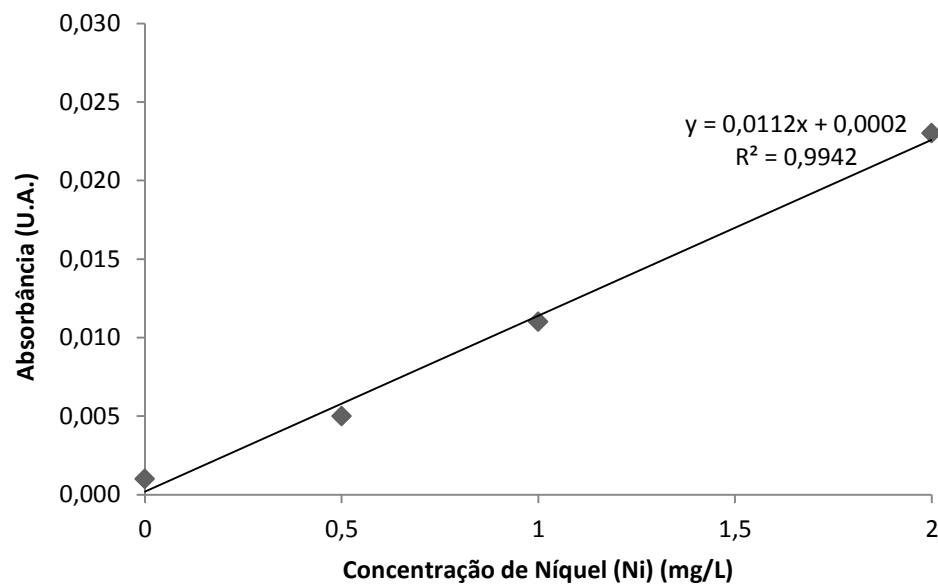
A análise do metal zinco (Zn) foi feita baseada na curva analítica disposta na Figura 30 abaixo.

Figura 21. Curva analítica do zinco (Zn)

Fonte: Próprio autor.

A análise do metal níquel (Ni) foi feita baseada na curva analítica disposta na Figura 31 abaixo.

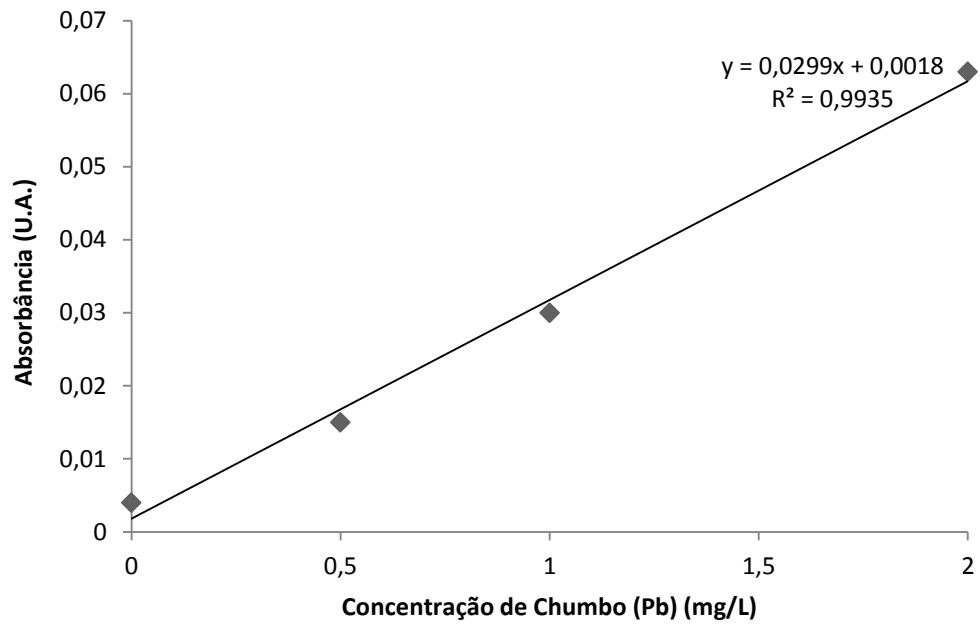
Figura 22. Curva analítica do níquel (Ni)



Fonte: Próprio autor.

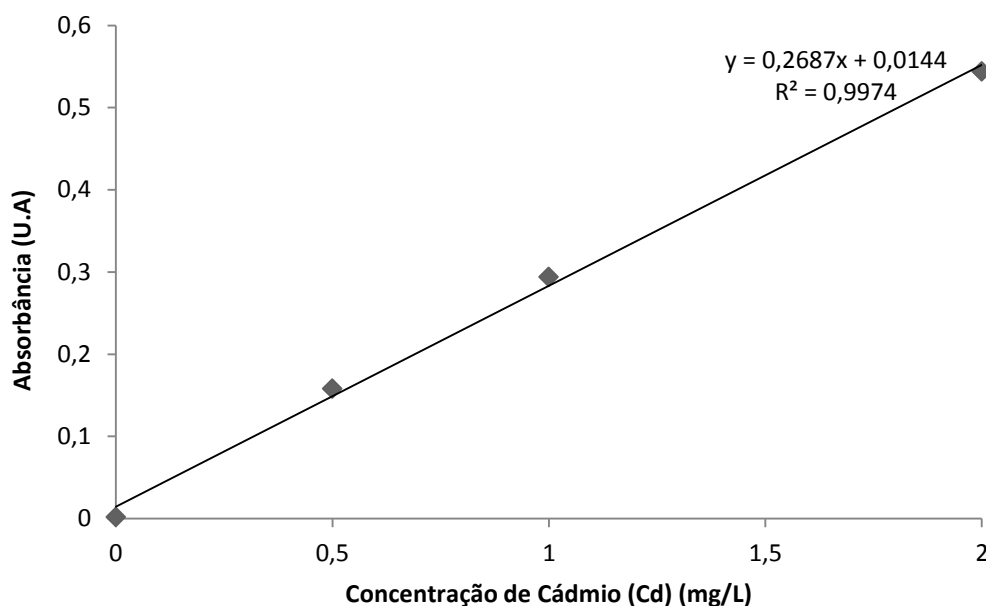
A análise do metal chumbo (Pb) foi feita baseada na curva analítica disposta na Figura 32 abaixo.

Figura 23. Curva analítica do chumbo (Pb)



Fonte: Próprio autor.

A análise do metal chumbo (Cd) foi feita baseada na curva analítica disposta na Figura 33 abaixo.

Figura 24. Curva analítica do chumbo (Pb)

Fonte: Próprio autor.

A absorbância é a capacidade do material de absorver radiações em frequências específicas e sua unidade padrão é “U.A.” (unidade de absorbância). Seu valor é proporcional a concentração do analito e sua medição obedece à Lei Lambert-Beer. Como todas as curvas analíticas dos metais tiveram coeficientes de regressão linear (R^2) com valor superior a 0,99, estas podem ser consideradas lineares.

A água utilizada para submergir as amostras de argamassas com óleo lubrificante também foi analisada para identificar ou não a presença de toxinas em seu interior, no concreto com adição de 10% de OL. Os resultados encontrados neste ensaio foram comparados com estão dispostos na Tabela 27.

Tabela 27. Comparativo de cada parcela eliminada de cada metal analisado no ensaio

Metal pesado analisado	Concentração (mg/L)		Porcentagem eliminada (%)
	Original (Melo, 2013)	Amostra	
Ferro	109,70	0,47	0,43
Zinco	924,00	0,06	0,01
Níquel	4,90	0,00	0,00
Chumbo	7,00	0,22	3,14
Cádmio	-	0,01	-

Fonte: Próprio autor.

A análise gráfica dos resultados mostra que houve uma retenção dos metais pesados dentro da argamassa, isto é, não ocorreu o deslocamento da toxina do interior da argamassa para o meio aquoso.

Por essa razão, é possível constatar que, assim como o EF, os metais pesados em questão também ficaram inertes dentro da argamassa, e as pequenas concentrações identificadas no ensaio são fruto de pequenas partes do agregado que inicialmente estiveram nas paredes do corpo de prova e acabaram se misturando à água.

As concentrações das amostras foram comparadas com dados retirados da Resolução CONAMA (BRASIL, 2005). Os valores foram representados na Tabela 28, sendo que estes valores são os valores permitidos na água. Na última coluna são os valores encontrados no ensaio.

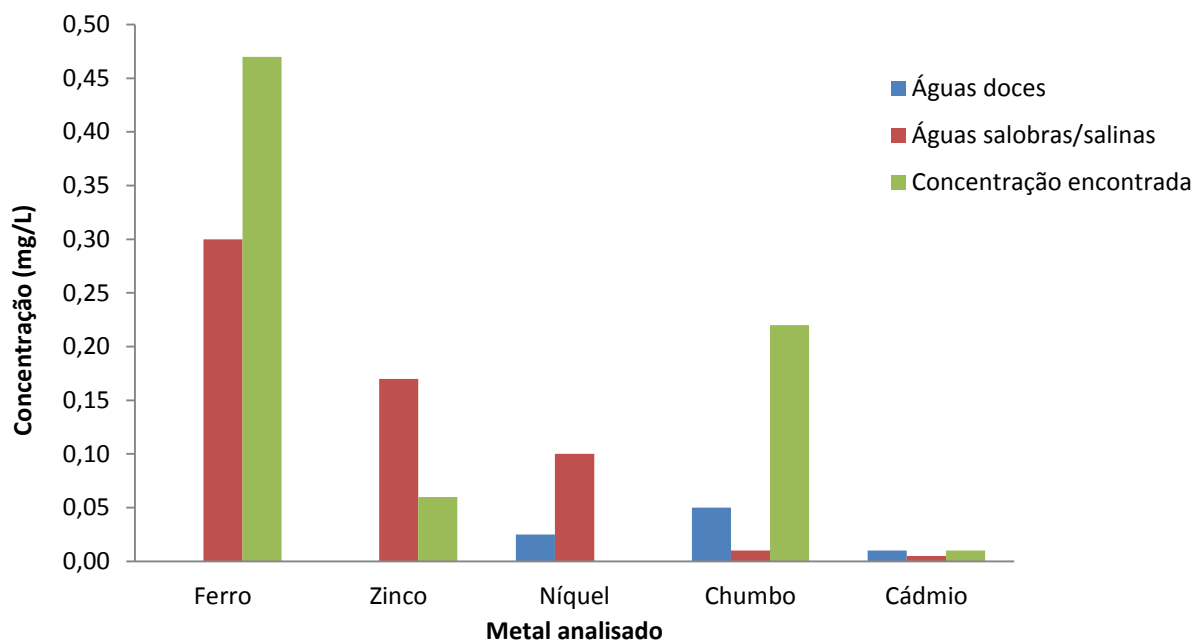
Tabela 28. Comparativo entre valores encontrados e valores da Resolução CONAMA (BRASIL, 2005)

Metal pesado analisado	Águas doces (mg/L)	Águas salobras (mg/L)	Águas salinas (mg/L)	Concentração na água (mg/L)
Ferro	5,000	0,030	0,300	0,470
Zinco	5,000	0,170	0,170	0,060
Níquel	0,025	0,100	0,100	0,000
Chumbo	0,050	0,010	0,010	0,220
Cádmio	0,010	0,005	0,005	0,010

Fonte: Próprio autor.

As concentrações foram representadas graficamente na Figura 34. Contudo, para melhor visualização, foram retirados os valores de concentrações do ferro e do zinco em águas doces, pois suas grandezas numéricas prejudicariam o gráfico, por serem maiores que a maioria das concentrações presentes (5 mg/L para ambos os metais).

Figura 25. Comparativo entre valores encontrados e valores da norma



Fonte: Próprio autor.

Observando os dados das concentrações, podemos identificar que a aceitabilidade do concreto muda conforme as águas determinadas e o meio em questão.

Para a água doce, quantidade expelida de ferro, zinco, níquel e cádmio são aceitáveis, enquanto a de chumbo se mostrou inviável. Tanto nas águas salobras como nas águas salinas, o ferro, o chumbo e o cádmio mantiveram-se acima do teor permitido pela norma, enquanto o níquel e o zinco ficaram dentro da margem permitida.

6 CONCLUSÕES

É possível verificar que o a inserção de resíduos tóxicos no concreto teve diferentes consequências, dependendo no material tóxico utilizado. Para a TPMA:

- A resistência à compressão axial e à tração na compressão diametral, do concreto, caiu conforme a proporção de torta aumentava, o que pode ser considerado normal, visto que a torta é um resíduo orgânico e não tem função estrutural;
- Não ocorreu diminuição nos valores de resistência no ensaio de tração na flexão, para o concreto, indicando que, neste ensaio, as matrizes cimentíceas suportam melhor as falhas provocadas por conta do acréscimo de TPMA no concreto;
- Em ensaios mecânicos nas argamassas, foi verificado que o acréscimo de resíduos orgânicos no concreto foi nocivo, pois quando a TPMA extrapolou o valor de 5% dentro do concreto, os valores de resistência axial e diametral tiveram perderam quase 90% de sua resistência nos TPMA10;
- O módulo de elasticidade do concreto teve uma queda considerável, o que era esperado, visto que a TPMA ocuparia um espaço que originalmente seria de uma matriz cimentícea, fazendo com que a estrutura perca rigidez e fique mais dúctil;
- A fração do material tóxico eliminada do concreto não ultrapassou 5%, o que também pode significar que a argamassa estabilizou a toxina em seu interior e essa parcela foi devida ao desprendimento do EF das paredes da argamassa;
- É possível que a TPMA seja utilizada como material de construção civil, mas em estruturas com baixa solicitação, como muros e contrapisos. Contudo, não é indicada para compor estruturas mais solicitadas, como vigas, pilares e lajes.

Quanto ao OL:

- Os metais pesados encontrados, pelo ensaio de absorção atômica, tiveram a parcela eliminada na água bem menor em relação ao que estava contido dentro da argamassa, mostrando que a toxina pode ter sido em grande parte estabilizada no interior do corpo de prova;

- Porém, analisando as normas para os três ambientes aquosos que nela constam, o ferro e o cádmio estiveram dentro da margem para as águas doces, mas não indicadas para ambientes salobros ou salinos;
- Tanto o zinco como o níquel tiveram concentrações aceitas nos três ambientes, visto que a fração de zinco encontrada foi pequena enquanto que o níquel não foi detectado na água, concluindo que ele ficou totalmente inerte no interior da argamassa;
- O chumbo não mostrou viabilidade em nenhum dos três meios aquosos analisados, pois sua concentração ficou acima do teor permitido em todos eles; o que inviabiliza sua utilização em concretos/argamassas;
- Estruturalmente, o OL apresentou um desempenho melhor que a TPMA, podendo ser utilizado em estruturas mais solicitadas, como vigas e lajes, pois a redução nos valores de resistência foi menor, contudo, deve se atentar ao meio em que a peça de concreto será inserida.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

- Tanto para a inserção de TPMA como para a de OL, sugere-se que seja feita uma análise dos efeitos do intemperismo em um lote de amostras, expondo-as aos efeitos das intempéries e posteriormente colocando-as em recipientes com água para analisar as toxinas nos mesmos ensaios feitos aqui, o que, de fato, simularia uma situação real;
- Queimar o TPMA para usar sua cinza no concreto;
- Aumentar o tamanho do corpo de prova para verificar se o EF que foi encontrado na água estava realmente na parede do corpo de prova;

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 26**: agregados: amostragem. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 52**: agregado miúdo: determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 53**: agregado graúdo: determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 67**: concreto: determinação da consistência pela abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 248**: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 3310-1**: peneiras de ensaio: requisitos técnicos e verificação, parte 1: peneiras de ensaio com tela de tecido metálico (ISO 3310-1, IDT). Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 5738**: concreto: procedimento para moldagem e cura dos corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 5739**: resistência à compressão axial. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 7211**: agregados para concreto: especificação. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 7214**: areia normal para ensaio de cimento: especificações. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 7219**: agregados: determinação do teor de materiais pulvulentos. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 7222**: resistência à tração indireta. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 7500-1**: materiais metálicos: calibração de máquinas de ensaio estático uniaxial parte 1: máquinas de ensaio de tração/compressão: calibração do sistema de medição da força. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 8522**: concreto: determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 12142**: determinação da resistência à tração na flexão de corpos-de-prova prismáticos. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 13276**: argamassa para assentamento e revestimento. Rio de Janeiro, 2002.

AHMED, O. M. M.; ADAM, S. E. I. Effects of *Jatropha curcas* on calves. **Veterinary Pathology**, Washington, v. 16, p. 476-482, 1979a.

AHMED, O. M. M.; ADAM, S. E. I. Effects of *Jatropha curcas* in sheep and goat. **Research in Veterinary Science**, London, v. 27, p. 89-96, 1979b.

AJAGBE, W. O.; OMOKEHINDE, O. S.; ALADE, G. A.; AGBEDE, O. A. Effect of crude oil impacted sand on compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 26, p. 9-12. 2012.

AL-ATTAR, T. S. A quantitative evaluation of bon strength between coarse aggregate and cement mortar in concrete. **European Scientific Journal**, Macedonia, v. 9, n. 6, p. 46-61, 2013.

ALMEIDA, A.; QUARESMA, C.; OLIVEIRA, E.; HERNANDEZ, J.; REYMÃO, T.; PAIXÃO, T. **Métodos cromatográficos**. Belém: UFPA, 2013.

ANDRIOLO, F. R.; SGARBOZA, B. C. **Inspeção e controle de qualidade do concreto**. São Paulo: Newswork, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D1068-15**: standard test methods for iron in water. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D1691-12**: standard test methods for zinc in water. West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D1886-14**: standard test methods for nickel in water. West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D3559 15**: standard test methods for lead in water. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D6481-14**: standard test method for determination of phosphorus, sulfur, calcium, and zinc in lubrication oils by energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy. West Conshohocken, 2014

AYININUOLA, G. M. Influence of diesel oil and bitumen on compressive strength of concrete. **Journal of civil Engineering**, Taiwan, v. 37, n. 1, p. 65-71, 2009.

BASHAR S.; MOHAMMEDA; KHANDAKER ; HOSSAIN, A.; SWEE, J. T. E.; WONG, G. Properties of crumb rubber hollow concrete block. **Journal of the Cleaner Production**, v. 23, p. 57-67, 2012.

BARROS, C. R.; RODRIGUES, M. A. M.; NUNES, F. M.; KASUYA, M. C. M. LUZ, J. M. R. DA; ALVES A.; FERREIRA, L. M. M.; PINHEIRO, V.; MOURÃO, J. L. The effect of jatropha curcas seed meal on growth performance and internal organs development and lesions in broiler chickens. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, Campinas, v. 17, 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbca/v17nspe/1516-635X-rbca-17-spe-00001.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

BAUER, F. L. A. **Materiais de construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científico, 1997.

BECKER, K.; MAKKAR H. P. Effects of phorbol esters in carp (Cyprinus carpio L.). **Veterinary and Human Toxicology**. Manhattan, v. 40, p. 82 – 86, 1998.

BEDDU, S.; NURUDDIN, M. F.; SHAFIQ, N. Effects of used engine oil as chemical admixtures on the properties of high strength concrete. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CELL BIOLOGY, ICCBT, 9., 2008, Seoul. **Congress of the...** Seoul: Seoul National University, 2008. v. 166, p. 185 - 190. 2008. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/81664047/Effects-of-Used-Engine-Oil-as-Chemical-Admixtures-on-the-Properties-of-High-Strength-Concrete>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

BERENBLUM, T. The co-carcinogenic action of croton resin. **Cancer Research**, Philadelphia, v. 1, p. 44–48, 1941.

BIOMEDICINA BRASIL. Desenvolvido por ThemeXpose. Disponível em: <www.biomedicinabrasil.com>. Acesso em: 5 out. 2016.

BŁASZYŃSKI, T. FRC structures in crude oil products environment. **Foundations Of Civil and Environmental Engineering**, Poznan, n. 2, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266007842_F_RC_STRUCTURES_IN_CRUDE_OIL_PRODUCTS_ENVIRONMENT>. Acesso em: 06 abr. 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução n. 899. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos"; fica revogada a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. Brasília, DF, 2003. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: <http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs_leis/vm/vm1.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2017.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução n. 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. n. 53, p. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

CARNIELLI, F. O combustível do futuro. Boletim no 1413 - Ano 29 - 23.10.2003.

CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. **Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação.** São Carlos: Ed. UFSCar, 2001.

CONSELHO FEDERAL DE ADMINISTRAÇÃO. **Dica de leitura.** Disponível em: <<http://www.cfa.org.br/servicos/news/cfanews/dica-de-leitura>>. Acesso em: 30 nov. 2014

CRONE, T. J.; TOLSTOY M. Magnitude of the 2010 Gulf of Mexico oil leak. **Science**, Washington, v. 330, n. 6004, p. 634, 2010.

CULTIVAR. **Congresso apresenta inovações e avanços da pesquisa com pinhão manso.** <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/noticias/?q=24007>>. Acesso em: 28 nov. 2011.

DEVAPPA, R. K.; ROACH, J. S. ; MAKKAR, H. P. ; BECKER. K. Biodegradation of *Jatropha curcas* in phorbol esters in soil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Chichester, v. 90, n. 12, p. 2090 -2097, 2010.

DEVAPPA, R. K.; MAKKAR, H. P. ; BECKER. K. Localization of antinutrients and qualitative identification of toxic components in *Jatropha curcas* seed. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Chichester, v. 92, n. 7, p. 1519 -1525, 2011.

DEVAPPA, R. K.; ROACH J. S. ; MAKKAR, H. P. ; BECKER. K. Occular and dermal toxicity of *Jatropha curcas* phorbol esters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Maryland Heights, v. 94, p. 172 -178, 2013.

EL BADWI, S. M. A.; MOUSA, H. M.; ADAM, S. E. I.; HAPKE, H. J. Response to Brown Hissek chicks to low levels of *Jatropha curcas*, *Ricinus communis* or their mixture. **Veterinary and Human Toxicology**, Manhattan, v. 34, p. 304-306, 1992.

ELKADI, M; PILLAY, A; FOK, S. C; FEGHALI, F; BASSIONI, G.; STEPHEN, S. Depth profiling (ICP-MS) study of toxic metal buildup in concrete matrices: potential environmental impact. **Sustainability**, New Rochelle, v. 2, v. 10, p. 3258 – 3969, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Embrapa. **Pesquisas com desintoxicação de torta de pinhão-manso obtém resultados.** <<http://blog.ruralpecuaria.com.br/2012/06/pesquisas-com-destoxificacao-da-torta.html>>. 26 jun. 2012.

EVANS, F. J. **Naturally occurring phorbol esters.** Boca Raton: CRC Press. 1986.

GOEL, G.; HARINDER, P. S.; MAKKAR, G. F.; BECKER K. Phorbols esters: structure, biological activity, and toxicity. **International Journal of Toxicology**, Thousand Oaks, v. 26, p. 279-288, 2007

GOLDSTEIN J. I. et al. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1998. 689 f.

GONÇALVES, I. M.; MURILLO, M.; GONZALEZ, A. M. Determination of metals in used lubricating oil by AAS using emulsified samples. **Talanta**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 1033-1042. 1998.

GOONASEKERA, M. M.; GUNAWARDANA, V. K.; JAYASENA, K.; MOHAMMED, S. G.; BALASUBRAMANIAM, S. Pregnancy terminating effect of *Jatropha curcas* in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 47, p. 117 – 123, 1995.

GUEDES, R. E. **Avaliação da destoxificação da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) usando método químico**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química) - Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

HAAS, W.; MITTELBAACH, M. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 12, p. 111-118, 2000.

HAAS, W.; STERK, H.; MITTELBAACH, M. Novel 12-deoxy-16-hydroxyphorbol diesters isolated from seed oil of *Jatropha curcas*. **Journal of Natural Products**, Washington, v. 65, p. 1434-1440, 2002.

HECKER, E. Cocarcinogenic principles from the seed oil of *Croton tiglium* and from other Euphorbiaceae. **Cancer Research**, Philadelphia, v. 28, n. 11, p. 2338 -2349, 1968.

ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto, ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: Ibracon, 2005. v. 1.

ISMAIL, Z. Z.; AL-HASHMI, E. A. Assessing the recycling potential of industrial wastewater to replace fresh water in concrete mixes: application of polyvinyl acetate resin wastewater. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 197-203, 2011.

JUNG, M. S.; HWANG, J. P.; KIM, J. H.; LEE, C. K.; ANN, K. Y. Risk of environmental contamination arising from concrete structures, part ii: toxic substance. **KSCE Journal of Civil Engineering**, Heidelberg, v. 19, n. 6, p. 1591 – 1596, 2014.

LEE, H. V.; YUNUS, R.; JUAN J. C.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. **Fuel Process Technology**, Amsterdam, v. 92, p. 2420–2428, 2011.

LI, C. Y.; DEVAPPA, R. K.; LIU, J. X.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Toxicity of *Jatropha curcas* phorbol esters in mice. **Food and Chemical Toxicology**, Kidlington, v. 48, p. 620 – 625, 2010.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; FILHO, M. B.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1338-1341, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a43.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

LOPES, P. R. M.; BIDOIA, E. D. Evaluation of the biodegradation of different types of lubricant oils in liquid medium. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 52, n. 5, p. 1285 – 1290, 2009.

MAKKAR, H. P.; ADERIBIGDE, A. O.; BECKER, K. Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 62, p. 207–215, 1998.

MARTINS, L. M.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, Budapest, v. 4, n. 1, p. 35-51, 2012.

MENDONÇA, S. ;LAVIOLA, B. G. **Uso potencial e toxidez da torta de pinhão-mansão**. Brasília, DF: Embrapa, 2009. (Comunicado Técnico – Embrapa).

MELO, M. **Estudo da influência da adição de resíduos de óleo em concretos para aplicação em pavimentos**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/123154>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

MOHAMMED, B. S. Structural behavior and m-k value of composite slab utilizing concrete containing crumb rubber. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 7, p. 1214-1221, 2010.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 2. ed. New York: PINI, 1997. 844 p.

NOTHIAS-SCAGLIA, L. F.; SCHIMITZ-AFONSO, I.; RENUCCI, F.; ROUCCI, F.; TOUBOUL, D.; COSTA, J.; LITAUDON, M.; PAOLINI, J. Insights on profiling of phorbol, deoxyphorbol, ingenol and jatrophone diterpene esters by high performance liquid chromatography coupled to multiple stage mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1422, p. 128-139, 2015.

PINHAOMANSO.COM. **Vantagens do pinhão manso**. 2011. Disponível em: <<http://www.pinhaomanso.com.br/vantagens.html>>. Acesso em: 25 nov. 2016.

RIBEIRO, F. A.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHEINDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a29v31n1.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes e em esgotos contaminados por esses

lubrificantes. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1193 – 1197, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/08.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

TRINDADE, L. **Espectrofotometria de absorção atômica**. Disponível em <<http://quimicandovzp.com.br/espectrofotometria-de-absorcao-atomica/>>. 2016. Acesso em: 25 nov. 2016.