

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DE Pb, Ni, Mn  
E Cr EM MATRIZES DE ARGAMASSA:  
USO DE CRISOTILAS E ZEÓLITA A COMO POTENCIAIS  
ADITIVOS POZOLÂNICOS**

MARIA ANGÉLICA CARDOSO GOLLMANN

Porto Alegre, Agosto de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA ANGÉLICA CARDOSO GOLLMANN

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DE Pb, Ni, Mn  
E Cr EM MATRIZES DE ARGAMASSA:  
USO DE CRISOTILAS E ZEÓLITA A COMO POTENCIAIS  
ADITIVOS POZOLÂNICOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em química.

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2013.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Agosto/2007) e (Agosto/2013), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professoro Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

**Prof. Dr. Professor da Banca**

## AGRADECIMENTOS

*“Coragem, coragem se o que você quer  
é aquilo que pensa e faz/ Coragem, coragem eu sei que  
você pode mais”*

Ao Professor Doutor João Henrique pela orientação, paciência, dedicação, confiança, carinho e amizade ao longo destes 12 anos de formação acadêmica.

Às Professoras Dra. Fernanda Depoi, Dra. Déborah Pinheiro Dick, Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba e ao Professor Dr. Alexandre Vargas, por comporem a banca examinadora.

À Fernanda Vieira Cunha pela compreensão e auxílio na conclusão desta tese.

Ao SAMA (Minaçu, Go), em especial a Willian Breta Linares pelo fornecimento de amostras de crisotila.

A professora Dirce Pozebon pelo auxílio do espaço físico e equipamento de ICPOES para as análises.

As colegas Fernanda e Fabrina, pela amizade e auxílio nas análises de ICPOES.

A professora Dra. Angela Masuero, da Escola de Engenharia Civil da UFRGS, pela infraestrutura cedida, apoio e colaboração durante toda a elaboração deste trabalho.

Ao Anderson, engenharia civil, pela ajuda na execução dos ensaios, paciência nas explicações e a todo tempo dedicado no auxílio da minha tese.

Ao Arthur Bernardes, pela ajuda na execução dos ensaios na engenharia civil, auxílio nas análises de SAXS e pelo grande amigo que és.

Aos ex-colegas do laboratório K-106, espaço no qual iniciei o trajeto de minha formação em pesquisa. Agradeço em especial ao Fernando Silveira e a Adriana Nicoline, grandes amigos, pessoas muito especiais que me auxiliaram muito na vida acadêmica, na rotina de laboratório e na vida pessoal, peço a Deus muita saúde e felicidade para vocês. A futura mamãe Fabiana Fim, pela amizade, carinho, conversas, cumplicidade e companhia, tu és uma amiga muito especial; que a pequena Sofia venha com muita saúde, enchendo tua vida e do futuro papai Júnior de felicidade. A sempre amiga Daniela Bianchine, que mesmo de longe consegue sempre estar presente em minha vida. A Silvia, pela amizade, carinho, almoços e jantares, conversas jogadas foras e pelo humor inigualável. Ao Rodrigo Brambilla que foi meu colega no K-106 e hoje é meu colega na Braskem, admiro muito tua inteligência, teu bom humor, tua humildade ao explicar as coisas que para ti são tão simples, desejo muito sucesso nas tuas escolhas, torço muito por ti. Ao Adriano Fish, que conheci no K-106 e hoje na Braskem, novamente como colega, me ajuda muito, aprendo sempre muito contigo. Aos demais colegas do K-106, por me receberem muito bem neste período de finalização da tese.

Obrigada também a minha mãe, por toda a ajuda ao longo destes anos, por ser tão boa mãe e avó, espero que um dia eu possa ser uma mãe tão dedicada quanto tu, me esforço muito para isto, tu és o meu modelo. Obrigada pai, sei que de onde tu estás torces por mim, espero um dia poder te rever, sinto muito tua falta, sempre.

Ao meu marido, Deze, pelo amor, dedicação, auxílio, parceria; obrigada por me dar uma família tão linda, nosso maior tesouro (Emanuel e Cecília), te amo muito! Aos meus filhos, motivação para tudo nesta vida e por me ensinarem o sentido das palavras amor incondicional.

Por último a Deus, por todos os desafios e presentes que coloca em minha vida.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas.....	xix
Resumo.....	xxiii
Abstract.....	xxiv
Introdução.....	1
Capítulo 1.....	3
1. Revisões Bibliográficas.....	3
Resíduos contendo metais.....	4
Solidificação e Estabilização de Resíduos.....	7
Capítulo 2.....	25
2. Objetivos.....	25
Capítulo 3.....	26
3.1 Parte Experimental.....	26
3.1.1 Materiais e Métodos.....	26
3.1.2 Processo de solidificação e cura das matrizes.....	27
3.1.3 Ensaio de água de consistência.....	31
3.1.4 Medida da atividade capacidade pozolânica.....	33
3.1.5 Testes de lixiviação.....	34
3.2 Síntese e caracterização dos potenciais materiais pozolânicos.....	35
3.2.1 Síntese da zeólita A.....	35
3.2.2 Caracterização da crisotilas.....	36
3.3 Métodos de Análise.....	37
3.3.1 Ensaio de resistência à compressão axial.....	37
3.3.2 Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.....	39
2.3.3 Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS).....	40

3.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	41
3.3.5 Termogravimetria (TGA).....	41
3.3.6 Espectroscopia de refletância difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	42
3.3.7 Espectroscopia de difração de Raios X (XRD).....	42
3.3.8 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF).....	42
3.3.9 Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS).....	43
3.3.10 Microscopia Espalhamento de Varredura com Análise de Raios-X em Dispersão de Energia (MEV-EDS).....	44
Capítulo 4.....	45
4. Estudo piloto – avaliação de matrizes à base de cimento na imobilização de Pb.....	45
Capítulo 5.....	64
5. Estudo de zeólitas e crisotilas – síntese da zeólita e caracterização da zeólita e crisotilas.....	64
5.1 Síntese e caracterização das zeólitas.....	64
5.2 Caracterização da Crisotila.....	68
Capítulo 6.....	75
6. Avaliação de crisotila e zeólitas adicionadas às matrizes a base de cimento – ensaio de resistência.....	75
Capítulo 7.....	90
7. Avaliação do efeito dos metais, Ni, Cr e Mn, em matrizes à base de cimento – avaliação da capacidade pozolânica da crisotilas.....	90
Capítulo 8.....	131
8. Avaliação da crisotila CB7 como aditivo nas matrizes com metais presentes em sua constituição e avaliação da capacidade pozolânica do material.....	131
Capítulo 9.....	145
Conclusões.....	145
10. Bibliografia.....	147
Anexos.....	155

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Número de publicações relacionando matrizes à base de cimento Portland e resíduos - período compreendido entre 2003-2013. Fonte de dados: Web of Science <sup>[2]</sup> .....	1
<b>Figura 2. (A)</b> Modelo de uma pasta de cimento bem hidratada. <b>A</b> representa a agregação de partículas de $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , pouco cristalinas (dimensão coloidal 1 a 100 nm). O espaço entre as partículas em uma agregação é de 0,5 a 3,0 nm. <b>H</b> representa produtos cristalinos hexagonais tais como $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . Formam cristais grandes, tipicamente de 1 $\mu\text{m}$ de comprimento. <b>C</b> representa cavidades capilares ou vazios que existem quando os espaços originalmente ocupados pela água não foram completamente preenchidos com produtos de hidratação do cimento. O tamanho dos vazios capilares varia entre 10 nm e 1 $\mu\text{m}$ , mas em pastas consideravelmente hidratadas, de baixa relação água/cimento elas são inferiores a 100 nm. <b>(B)</b> representação esquemática de pastas de cimento bem hidratadas de cimento Portland pozolânicos. Comparando com A é demonstrado aqui que, como resultado da reação pozolânica, os vazios capilares foram eliminados ou reduzidos em tamanho, sendo os cristais densos de hidróxido de cálcio substituídos pelos $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [adaptado da referência 53] .....	2
<b>Figura 3:</b> Moldagem das matrizes em: (a) argamassa pronta, (b) material necessário ao ensaio, (c) (d) (e) (f) etapas da moldagem.....	28
<b>Figura 4.</b> Etapas de retirada dos moldes e continuidade da cura em câmara climatizada das matrizes. Em: (a) retirada do molde, (b), (c) e (d) armazenamento.....	29
<b>Figura 5.</b> Ensaio de água de consistência, em: (a) argamassadeira, (b) adição de água ao cimento e metal e (c) período de repouso.....	31
<b>Figura 6.</b> Ensaio de água de consistência, em: (a) argamassa espalhada sobre a mesa de consistência, (b) medida do comprimento de argamassa espalhada.....	31
<b>Figura 7.</b> Rota de síntese da zeólita A.....	34
<b>Figura 8.</b> Capeamento das matrizes para ensaio de resistência à compressão axial.....	37
<b>Figura 9.</b> Matriz de argamassa após a ruptura na prensa: ensaio de compressão	37

axial.....	
<b>Figura 10.</b> Ensaio de resistência à tração na flexão (a); e na flexão (b), realizados nas matrizes de argamassa.....	38
<b>Figura 11.</b> Prensa utilizada para ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão.....	39
<b>Figura 12.</b> Lixiviação de Pb a diferentes valores de pH, para blocos submetidos a 7(C) e 28(L) dias de cura.....	45
<b>Figura 13.</b> Termograma: (a) água-cimento e (b) água-cimento-Pb.....	50
<b>Figura 14.</b> Espectros de DRIFTS dos sistemas: (a) água-cimento e (b) água-cimento-Pb.....	51
<b>Figura 15.</b> Difractogramas de raios X das amostras M5, M8, M7 e MR.....	53
<b>Figura 16.</b> Correlação entre resistência à compressão e os metais constituintes da matriz de cimento M/Si, M = Ca, Al e Pb.....	55
<b>Figuras 17.</b> Razão Pb/Si na parte externa e interna nas matrizes de argamassa submetidas a diferentes pH.....	56
<b>Figuras 18.</b> Razão Ca/Si na parte externa e interna nas matrizes de argamassa submetidas a diferentes pH.....	57
<b>Figuras 19.</b> Perfil da curva de SAXS, correlacionando $I(q)$ X $q$ , amostra da parte externa das matrizes MR e M5.....	59
<b>Figura 20.</b> Correlação entre a resistência e o diâmetro de partícula determinados pelos dados de SAXS.....	61
<b>Figure 21.</b> Padrão de difração de zeolite sintetizada com resíduo: (A) diretamente e (B) resíduo do filtrado.....	64
<b>Figura 22.</b> Difractogramas de raios X de zeólitas com 4, 8 e 24 h de síntese, respectivamente NaA-4h, NaA-8h e NaA-24h.....	65
<b>Figura 23.</b> Micrografias das zeolitas: (A) NaA-4h, (B) NaA-8h e (C) NaA-24 h. Aumento de 5.000×.....	66

<b>Figura 24.</b> Micrografias da amostra de crisotila CB5R, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.....	68
<b>Figura 25.</b> Micrografias da amostra de crisotila CB5R-AB, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.....	69
<b>Figura 26.</b> Micrografias da amostra de crisotila CB7, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.....	70
<b>Figura 27.</b> Difratograma típico da crisotila.....	71
<b>Figura 28.</b> Distribuição de Si e Mg ao longo da amostra de crisotila CB5R.....	72
<b>Figura 29.</b> Varredura apresentando a distribuição de Si e Mg nas amostras de crisotila CB5R, avaliada por EDS.....	73
<b>Figura 30:</b> Matrizes com zeólita adicionada moldados para avaliação de resistência à flexão e na compressão.....	74
<b>Figura 31.</b> Matrizes Branco (MB) e com as diferentes crisotilas avaliadas, CB5R, CB5R-AB e CB7, moldados para avaliação de resistência à flexão e na compressão.....	75
<b>Figuras 32.</b> Matrizes moldadas com crisotila CB5R (MCB5R), imagens e análise de MEV-EDS, varredura da amostra.....	77
<b>Figuras 33.</b> Matrizes moldadas com crisotila CB5R-AB (MC-AB): imagens e análise por MEV-EDS.....	78
<b>Figuras 34.</b> Matrizes moldadas com crisotila CB7 (MCB-7): imagens e análise de MEV-EDS.....	79
<b>Figuras 35.</b> Matrizes de argamassa, sem utilização de aditivos, MB.....	80
<b>Figura 36.</b> Micrografias das amostras MCB5R, MCB5R-AB, MCB-7 e MB. De cima para baixo, amostras com aumentos de: 100, 1000 e 5000×.....	82
<b>Figura 37.</b> MEV das amostras MCB5R, MCB5R-AB, MCB-7 e MB. Formação de cristais de etringita nas amostras MCB-7 e MB, aumento 10.000×.....	83
<b>Figura 38.</b> Difratograma da parte externa e interna da amostra MCB5R, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.....	84

<b>Figura 39.</b> Difratoograma da parte externa e interna da amostra MCB5R-AB, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.....	85
<b>Figura 40.</b> Difratoograma da parte externa e interna da amostra MCB-7, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.....	86
<b>Figura 41.</b> Matrizes de argamassa, contendo teores de 0 a 30 % de metais, após a moldagem e cura em câmara úmida.....	90
<b>Figura 42.</b> Faces externa e interna (após a ruptura) de matrizes de argamassa contendo 1 a 30 % de metal.....	91
<b>Figura 43.</b> Matriz de argamassa com 50 % de metal ao ser retirada do molde após a cura em câmara úmida.....	92
<b>Figura 44.</b> Amostra MB, em: (a) MBE, 2000×; (b) MBE, 5000×; (c) MBI, 2000×; (d) MBI, 5000×. E = externa; I = interna.....	94
<b>Figura 45.</b> Amostra 1M, em : (a) 1ME, 2000×; (b) 1ME, 5000×; (c) 1MI, 2000×; (d) 1MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	95
<b>Figura 46.</b> Amostra 5M, em: (a) 5ME, 2000×; (b) 5ME, 5000×; (c) 5MI, 2000×; (d) 5MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	96
<b>Figura 47.</b> Amostra 10M, em: (a) 10ME, 2000×; (b) 10ME, 5000×; (c) 10MI, 2000×; (d) 10MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	96
<b>Figura 48.</b> Amostra 20M, em: (a) 20ME, 2000×; (b) 20ME, 5000×; (c) 20MI, 2000×; (d) 20MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	97
<b>Figura 49.</b> Amostra 30M, em: (a) 30ME, 2000×; (b) 30ME, 5000×; (c) 30MI, 2000×; (d) 30MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	98
<b>Figura 50.</b> Amostra 50M, em: (a) 50ME, 2000×; (b) 50ME, 5000×; (c) 50MI, 2000×; (d) 50MI, 5000×. E = externa; I = interna.....	98
<b>Figura 51.</b> Difratoogramas das amostras MBE e 1ME, identificação dos picos.....	99
<b>Figura 52.</b> Difratoogramas das amostras MBE, 1ME, 5ME, 10ME, 20ME, 30ME e 50ME..	101
<b>Figura 53.</b> Difratoogramas das amostras MBI, 1MI, 5MI, 10MI, 20MI, 30MI e 50MI.....	102

<b>Figura 54.</b> Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	105
<b>Figura 55.</b> Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	106
<b>Figura 56.</b> Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	107
<b>Figura 57.</b> Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 6.....	108
<b>Figura 58.</b> Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7.....	109
<b>Figura 59.</b> Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8.....	110
<b>Figura 60.</b> Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	113
<b>Figura 61.</b> Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP PES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	114
<b>Figura 62.</b> Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	115
<b>Figura 63.</b> Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 6.....	116
<b>Figura 64.</b> Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7.....	117

<b>Figura 65.</b> Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8.....	118
<b>Figura 66.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	121
<b>Figura 67.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por OCP OES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	122
<b>Figura 68.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	123
<b>Figura 69.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.....	124
<b>Figura 70.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.....	125
<b>Figura 71.</b> Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.....	126
<b>Figura 72.</b> Lixiviação de Ni, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30 % de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotilas, pH 7. No detalhe região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	130
<b>Figura 73.</b> Lixiviação de Mn, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30% de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotila, pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	132
<b>Figura 74.</b> Lixiviação de Cr, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30% de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotila, pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.....	133

**Figura 75.** Quantidade de material utilizado para a moldagem de cada traço utilizado nesta etapa do estudo. Onde:

<sup>1</sup>X=quantidade de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 (± 5)mm em ensaio de água de consistência.

137

<sup>2</sup>X= massa de água necessário para manter a mesma relação água/(cimento+ crisotila) estabelecida no Traço A. Adição de crisotila seguindo com cálculo de  $\rho$ .

<sup>3</sup>X= massa de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 (± 5)mm em ensaio de água de consistência.....

**Figura 76.** Quantidade de material utilizado para a moldagem do Traço D utilizado nesta etapa do estudo. Onde:

139

<sup>1</sup>X=quantidade de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 (± 5)mm em ensaio de água de consistência.....

**Figura 77.** Matrizes com cal, moldadas e isoladas do ambiente externo..... 140

**Figura 78.** Matrizes após a retirada do molde (a), menos resistente que o giz (b); nas imagens (c), (d), (e), (f), (g) e (h): não desenvolveram resistência no ensaio de atividade pozolânica..... 141

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Estudos sobre S/E de resíduos contendo metais utilizando diferentes aditivos.....	8
<b>Tabela II.</b> Estudos relacionados às mudanças estruturais que a adição de sílica, e materiais à base de sílica, provoca nas matrizes de cimento e concreto.....	13
<b>Tabela III.</b> Quantidades de reagentes usados na preparação das soluções de pH 5 e pH 6.....	25
<b>Tabela IV.</b> Quantidades de reagentes usados na preparação das soluções de pH 7 e pH 8.....	26
<b>Tabela V.</b> Quantidade de material necessária para moldagem de três corpos de prova cilíndricos, segundo NBR 5751.....	32
<b>Tabela VI.</b> Especificação das amostras de crisotila CB5R, CB5R-AB e CB7 utilizadas no estudo.....	36
<b>Tabela VII.</b> Programa utilizado em GF-AAS para as análises Pb lixiviado.....	40
<b>Tabela VIII:</b> Condições de operação e parâmetros do espectrômetro de XRF.....	42
<b>Tabela IX.</b> Resistência à compressão (MPa) das matrizes: MB, MR, M5, M7 e M8, com 7 dias de cura em câmara úmida, $\sigma$ dos resultados.....	47
<b>Tabela X.</b> Ensaios de resistência à compressão (MPa) das matrizes: para os blocos: MB, MR, M5, M7 e M8, com 28 dias de cura em câmara úmida, $\sigma$ dos resultados.....	47
<b>Tabela XI.</b> Razão M/Si em matrizes de argamassa, medida por XRF.....	54
<b>Tabela XII:</b> Valores de $\alpha$ da parte interna e externa das matrizes.....	60
<b>Tabela XIII.</b> Dados dos teores de Si e Al das amostras de zeólitas sintetizadas.....	67
<b>Tabela XIV.</b> EDS, varredura dos teores de Si e Mg das amostras de crisotilas avaliadas.....	72
<b>Tabela XV.</b> Resistência à tração na flexão e à compressão, realizados nas matrizes com zeólita e crisotila adicionadas, $\sigma$ dos resultados.....	76

<b>Tabela XVI.</b> Elementos que constituem as amostras sem crisotila (MB) e com crisotilas adicionadas, varredura da amostra.....	80
<b>Tabela XVII.</b> Resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão, das matrizes com metais adicionados à pasta, $\sigma$ dos resultados.....	93
<b>Tabela XVIII.</b> MEV-EDS, razão M/Si dos elementos constituintes das amostras avaliadas (M = K, Ca, Cr, Mn, Ni, Al e Fe), varredura da amostra.....	103
<b>Tabela XIX.</b> Correlação entre teor de Ni adicionado nas matrizes com o teor de Ni máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.....	111
<b>Tabela XX.</b> Correlação entre teor de Mn adicionado nas matrizes com o teor de Mn máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.....	119
<b>Tabela XXI.</b> Correlação entre teor de Cr adicionado nas matrizes com o teor de Cr máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.....	127
<b>Tabela XXII.</b> Dados de Porosimetria de nitrogênio para as amostras de crisotila e cimento, utilizados para o ensaio de pozolanicidade.....	135
<b>Tabela XXIII.</b> Resistência à compressão ( $\text{kgf cm}^{-2}$ ) das matrizes moldados a partir dos Traços A, B e C, $\sigma$ dos resultados.....	138

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

CP – cimento Portland

S/ E – solidificação/estabilização

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

DAM – drenagem ácida de mina

NBR – Norma brasileira

MB – matriz branco

MB – I – matriz branco parte interna

MB – E – matriz branco parte externa

MR – matriz referência

MZ – matriz com zeólita NaA adicionada em sua constituição

MM – matriz com metal adicionado em sua constituição

MB-C – matriz branco, com cura por 7 dias

MR- C – matriz referência, com cura por 7 dias

MB-L – matriz branco, com cura por 28 dias

MR- L – matriz referência, com cura por 28 dias

M5 – matriz exposta a pH 5

M7 – matriz exposta a pH 7

M8 – matriz exposta a pH 8

M5-C – matriz exposta a pH 5, com cura por 7 dias

M7-C – matriz exposta a pH 7, com cura por 7 dias

M8-C – matriz exposta a pH 8, com cura por 7 dias

M5-L – matriz exposta a pH 5, com cura por 28 dias

M7-L – matriz exposta a pH 7, com cura por 28 dias

M8-L – matriz exposta a pH 8, com cura por 28 dias

CB5R – crisotilas CB5R

CB5R-AB – crisotilas CB5R - AB

CB7 – crisotilas CB7

MCB5R – matriz moldada com crisotilas CB5R adicionada em sua constituição

MCB5R-AB – matriz moldada com crisotilas CB5R-AB adicionada em sua constituição

MCB7 – matriz moldada com crisotilas CB7 adicionada em sua constituição

$\delta_{\text{poz}}$  – massa específica do material pozolânico

$\delta_{\text{cal}}$  – massa específica da cal hidratada

$\delta_{\text{CB7}}$  – massa específica da crisotilas CB7

DAM – drenagem ácida de mina

GF-AAS – do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*

ICP OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

TGA – do inglês, *Thermogravimetric Analysis*

DRIFTS – do inglês, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Analysis*.

XRD – do inglês, *X-ray Diffraction*

XRF – do inglês, *X-ray Fluorescence*

SAXS – do inglês, *Small-angle X-ray Scattering*

SEM-EDS – do inglês, *Scanning Electron Microscopy with Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*

$I(q)$  – da técnica de SAXS, representa a intensidade ou magnitude do vetor de espalhamento  $q$

$q$  – da técnica de SAXS, representa a dimensão (de forma ou estrutura)

$\alpha$  – da técnica de SAXS, valores de coeficiente de inclinação

HS – zeólita do tipo Sodalita

NaA – zeólita do tipo NaA

1M – matriz com 1 % de metal

5M – matriz com 5 % de metal

10M – matriz com 10 % de metal

20M – matriz com 20 % de metal

30M – matriz com 30 % de metal

50M – matriz com 50 % de metal

1ME – matriz com 1 % de metal, análise da parte externa

5ME – matriz com 5 % de metal, análise da parte externa

10ME – matriz com 10 % de metal, análise da parte externa

20ME – matriz com 20 % de metal, análise da parte externa

30ME – matriz com 30 % de metal, análise da parte externa

50ME– matriz com 50 % de metal, análise da parte externa

1MI – matriz com 1 % de metal, análise da parte interna

5MI – matriz com 5 % de metal, análise da parte interna

10MI – matriz com 10 % de metal, análise da parte interna

20MI – matriz com 20 % de metal, análise da parte interna

30MI – matriz com 30 % de metal, análise da parte interna

50MI– matriz com 50 % de metal, análise da parte interna

## RESUMO

No presente estudo, a solidificação/estabilização de Pb, Ni, Cr e Mn em matrizes de argamassa foi avaliada. Crisotilas e Zeólita A foram utilizadas como materiais com potencial capacidade pozolânica, com o intuito de aumentar a resistência da matriz na estabilização dos metais avaliados, de forma a diminuir a lixiviação destes para o meio externo.

Pb foi utilizado em estudo piloto. Na adição deste metal às matrizes é observada a tendência à lixiviação de Ca da mesma, a lixiviação se dá tanto na parte interna como externa das matrizes nas quais o metal foi adicionado. Esta redução de Ca potencializou a queda na resistência, observada nas matrizes expostas a pH na faixa de 5-8.

O estudo com os demais metais, Cr, Ni e Mn, demonstrou lixiviação constante destes para o meio externo durante todo o período de monitoramento empregado no estudo, independente do meio externo aos quais as matrizes foram expostas. A técnica de solidificação/estabilização mostrou-se eficiente, para concentrações menores do que 10 % dos metais Ni e Mn. Com este teor houve estabilização completa destes metais. Excedendo Cr, cuja técnica se mostrou ineficaz, ou seja, a estabilização não ocorreu independente do teor deste metal adicionado a matriz.

A zeólita A sintetizada, não melhorou as propriedades das matrizes e tampouco aumentou a estabilização de metais nas mesmas. As crisotilas empregadas melhoraram a resistência das matrizes, no estudo a crisotila CB7 sobressaiu em relação às demais. Avaliações posteriores, porém, demonstraram que a mesma não possui capacidade pozolânica, pelos métodos empregados nesta tese para avaliação deste parâmetro. Porém foi evidenciado, que a mesma ao ser adicionada à matriz, provocou redução do teor de metal lixiviado, para todos os metais avaliados no estudo. Desta forma, a crisotila CB7 provavelmente atua interagindo física ou quimicamente aos metais adicionados, diminuindo sua lixiviação para o meio externo, auxiliando sua imobilização nas matrizes de argamassa.

## **ABSTRACT**

In this study, the solidification / stabilization of Pb, Ni, Cr and Mn in mortar matrixes was evaluated. Different types of Chrysotile and zeolite A were studied as potential pozzolanic materials in order to increase the strength of the matrix for metals the stabilization evaluated by reducing their leaching.

Pb was used in a pilot study. Ca leaching occurred from both inside and outside of the matrices in which Pb was added. A correlation between Ca leaching and resistance reduction was observed when the samples were exposed to pHs in the range of 5-8.

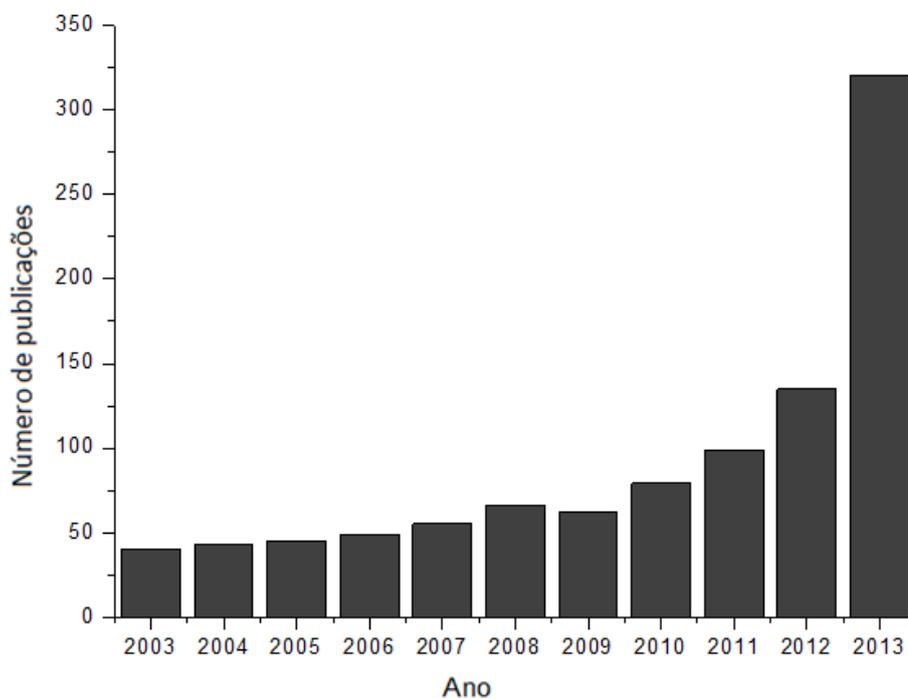
The others metals, Cr, Ni and Mn, showed constant leaching to the external environment along two year, regardless of the external environment to which matrices were exposed.

The solidification/stabilization technique was shown to be effective for concentrations lower than 10 % of Ni and Mn. This content showed complete metal stabilization. Excepting for Cr, which technique was shown to be unsuitable, the metal stabilization occurred for metal content up 1 %.

A synthesized zeolite A has not improved the properties of the matrices nor increased metals stabilization. The improved resistance was observed for chrysotiles, especially for CB7 chrysotile type. However, the CB7 chrysotile did not have pozzolanic capacity, according to the evaluated methods. But it was evident that when the CB7 chrysotile was added into the matrix, it caused a reduction of the amount of leached Ni, Mn and Cr. Therefore, CB7 chrysotile probably acted by interacting physically or chemically or both with metals moieties, reducing their leaching to the external environment and improving the metal immobilization into matrices.

## INTRODUÇÃO

Devido as suas propriedades físico-químicas e mecânicas, materiais à base de cimento Portland<sup>1</sup> são utilizados largamente na imobilização e solidificação de uma variedade de resíduos. Resíduos que, na maioria dos estudos avaliados, são considerados prejudiciais ao meio ambiente. De acordo com a Figura 1, constata-se um salto expressivo nas publicações dentro dessa temática nos últimos 10 anos.



**Figura 1:** Número de publicações relacionando matrizes à base de cimento Portland e resíduos - período compreendido entre 2003-2013. Fonte de dados: Web of Science<sup>[2]</sup>.

Sua baixa permeabilidade e difusibilidade, aliados a elevada resistência mecânica faz com que os materiais à base de cimento Portland sejam muito atrativos para esta

---

<sup>1</sup> A denominação atual de cimento Portland ocorreu no século XIX, devido à semelhança com as rochas da ilha britânica de Portland, observada pelo britânico Joseph Aspdin ao queimar conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino <sup>[1]</sup>.

finalidade. Contudo, essas propriedades podem se alterar com o passar do tempo e com as condições do ambiente aos quais as matrizes com resíduos incorporados em sua estrutura serão expostas. A degradação das matrizes à base de cimento é um fenômeno natural. Porém, quando se utiliza matrizes com resíduos incorporados, uma avaliação específica deve ser realizada. No tocante aos resíduos de metais pesados, a lixiviação pela água - que é um dos principais processos de degradação de matrizes à base de cimento - podem vir a contaminar principalmente solo e água. Um fator determinante é o pH do meio ao qual a matriz com metais incorporados é exposta. Nesta linha de pesquisa existem materiais que promovem uma melhor interação física ou química do metal com a matriz; formando compostos favoráveis que acabam por tornar a matriz mais robusta, com melhoria na resistência. Exemplos desses materiais são aqueles denominados materiais pozolânicos.

O presente manuscrito descreve o efeito da incorporação de metais provenientes de resíduos químicos de aulas experimentais de Química em matrizes à base de cimento, em presença de componentes inorgânicos de potencial capacidade pozolânica, a saber: zeólitas e crisotila.

# CAPÍTULO 1

## 1. Revisões bibliográficas

Substâncias tóxicas, carcinogênicas, teratogênicas - a sociedade, nestas últimas três décadas, tem se tornado cada vez mais preocupada acerca dos problemas relacionados com a ação de rejeitos perigosos no meio ambiente. A consciência crescente do perigo que os elementos tóxicos podem causar ao ambiente e aos seres humanos torna necessário o estudo sobre um descarte adequado a esse tipo de resíduo. Estes problemas têm despertado no ser humano o pensar mais profundamente sobre a *reciclagem* e *reutilização* de produtos que simplesmente seriam considerados inservíveis.

Rejeitos perigosos podem causar acidentes, como incêndios e explosões, por exemplo. Podem também levar à poluição do ar e à contaminação da cadeia alimentar e dos lençóis freáticos, ou ainda ao envenenamento por simples contato direto. Esses rejeitos podem ser provenientes dos mais variados meios, sendo os rejeitos industriais os que, normalmente, ocupam maior destaque nos meios de comunicação. Porém, além dos resíduos provenientes deste tipo de atividade, atualmente, devido ao grande crescimento das cidades, os resíduos hospitalares, de clínicas particulares, odontológicos ou mesmo os resíduos sólidos proveniente da coleta de lixo comum tornaram-se um grande problema. Nas cidades tornou-se necessária uma série de políticas públicas visando à compostagem de resíduos orgânicos e à reciclagem de resíduos sólidos, além é claro de uma estrutura para criação de novos aterros sanitários e o estabelecimento de aterros controlados, nos casos dos antigos lixões. Mas não é somente nas cidades que os resíduos tornaram-se um problema: no campo, o uso indiscriminado de agrotóxicos provoca contaminação do solo e água. Somam-se a esses problemas riscos relacionados ao descarte, sem avaliar ainda os perigos que a aplicação sem equipamentos de proteção adequados podem vir a causar nos trabalhadores, que, na maioria das vezes, não são prevenidos do risco ao qual estão expostos.

## ***Resíduos Contendo Metais***

Dentre os inúmeros resíduos existentes, os metais merecem destaque, devido a sua enorme utilização e importância econômica nas sociedades industrializadas. Em relação aos resíduos de metais, existem inúmeros riscos à saúde humana, relacionados aos efeitos adversos que os mesmos podem vir a causar. Eles atingem o homem através da água, do ar e do sedimento, tendendo a se acumular na biota aquática. Alguns metais são acumulados ao longo da cadeia alimentar, de tal forma que os predadores apresentam as maiores concentrações; existem inúmeros estudos sobre a bioacumulação de metais (Cu, Co, Cd, Pb, Zn, entre outros)<sup>[3, 4]</sup>, incluindo solos<sup>[5]</sup>; muitas vezes utilizados para prática de agricultura<sup>[6]</sup>. No Brasil, a bioacumulação do Hg no Rio Amazonas e em seus afluentes, por exemplo, foi recentemente descrita na literatura<sup>[7, 8]</sup>.

Nas cidades, a deterioração das condições do meio ambiente é, em sua maior parte, resultante de atividades industriais, tais como indústria metalúrgica, química e incineração de resíduos. Na contaminação de fontes de águas naturais, por exemplo, os resíduos são provenientes de lançamentos de efluentes industriais gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo. Nas cidades surge também outro problema: o descarte sem controle de pilhas e baterias, deixando metais como Co, Ni, Zn, Mn, Cd, Pb e Hg expostos em aterros sanitários e controlados juntamente com o lixo doméstico. As pilhas e baterias, consideradas mais nocivas à saúde pública e ao meio ambiente, são as que contêm Hg, Cd ou Pb em seu sistema eletroquímico. Cujo teor máximo é encontrado pela resolução nº 424/2010 do Conama<sup>[9]</sup>.

Nos últimos 20 anos, inúmeros estudos avaliam a possibilidade de extração destes metais de baterias <sup>[10-13]</sup>. A extração e o estudo de novos métodos de extração de metais das pilhas são de extrema importância, não apenas pela questão econômica, mais também pela preservação ao meio ambiente. A preocupação com pilhas e baterias usadas culminou, na década de 90, com o estabelecimento de legislações em diversos países. No Brasil, devido ao crescimento do problema, novas leis foram estabelecidas sobre a destinação deste resíduo sólido. A Lei nº 12.305/10, por exemplo, responsabiliza o gerador do resíduo a dar descarte adequado às baterias por ele geradas após seu ciclo de vida <sup>[14]</sup>. Em Porto Alegre, a lei municipal nº 9.851/2005, acaba por complementar a lei federal; responsabilizando os comerciantes e redes de assistência técnica que distribuem ou comercializam pilhas e baterias a recebê-las de volta após o uso <sup>[15]</sup>. Atualmente no Brasil existe apenas uma empresa que executa a reciclagem de pilhas e baterias: a Suzaquim, com sede em Suzano, São Paulo. Porém, a maior barreira encontrada ainda é o descarte incorretamente dado a este tipo de resíduo, visto que grande parte da população não tem esclarecimento sobre o problema, descartando estes resíduos no lixo doméstico e impedindo, desta forma, que o produto retorne ao seu fabricante.

Tendo em vista os enormes danos que o descarte inadequado de metais proveniente de diversos processos pode causar ao ser humano e ao meio ambiente, sua reciclagem e reutilização como materiais para construção civil é uma ferramenta para o controle e minimização dos problemas ambientais causados pela sua geração. Cimentos podem ser utilizados no tratamento de diversos resíduos, melhorando as características físicas (solidificação) e reduzindo a toxicidade e mobilidade de seus contaminantes (estabilização). Potencialmente, os resíduos incorporados em materiais à base de cimentos causam interações adversas na matriz, interações essas que devem ser consideradas, pois acabam por limitar a utilização da técnica de solidificação/estabilização (S/E). A estabilização ocorre quando um contaminante é convertido de uma fase líquida na qual se encontra disperso (móvel) para uma fase sólida (imóvel) por reações, como precipitação,

sorção ou substituição. Essas reações são, frequentemente, fortemente influenciadas pelo pH, sendo este um ponto crítico na maioria dos estudos com esta temática.

A facilidade de emprego dessa técnica de S/E a torna potencialmente aplicável a diversas classes de resíduos, em particular aqueles contendo metais. Através dessa tecnologia seria possível, por exemplo, prevenir que resíduos contendo metais entrassem em contato direto com os lençóis freáticos ao mesmo tempo em que reduziria, limitaria a solubilidade e mobilidade destes contaminantes. No entanto, embora existam inúmeros estudos sobre sua aplicabilidade na estabilização de metais, compostos orgânicos, solos contaminados, petróleo sintético, entre outros <sup>[16-21]</sup>, a utilização da técnica de estabilização e solidificação requer uma avaliação do risco de contaminação ambiental que o uso de metais (materiais) com resíduos incorporados poderão vir a causar durante o ciclo de vida do material e após sua destinação final, sobretudo porque cada resíduo deve ser avaliado individualmente, visto que a técnica, pelo que é reportada a literatura, oferece resultados bastante heterogêneos, inteiramente dependentes dos tipos de metal (resíduos) avaliados, do meio ao qual esse material ficará exposto e das possíveis mudanças que este meio ao qual a matriz será acondicionada pode vir a apresentar. Desta forma, as mudanças químicas as quais são resultado das novas interações entre componentes do resíduo e cimento Portland são de extrema importância para o controle da qualidade do cimento com resíduos metálicos incorporados. E até mesmo ao destino que se deve dar a matriz à base de cimento com esse resíduo "estabilizado" no que diz respeito a sua utilização ou exposição ao meio ambiente e até na escolha do ambiente mais adequado para sua armazenagem (exposição) após a estabilização.

## ***Solidificação e Estabilização de Resíduos***

Na literatura, muitos são os estudos que descrevem a utilização da técnica de S/E para imobilização de resíduos, onde a grande maioria se dedica à incorporação de metais. Do ponto de vista de elementos, exemplos de pesquisas podem ser encontrados envolvendo Hg, Cd, Cr, Pb, Mn, Cu, Ni, Al, Zn, Fe entre outros <sup>[22-28]</sup>. No que diz respeito à origem dos resíduos, muitos artigos referem-se a lodos industriais <sup>[29-33]</sup>, solos contaminados <sup>[34-35]</sup>, resíduos de cinzas volantes, <sup>[36-37]</sup>, petróleo natural e sintético <sup>[38-39]</sup> e até mesmo resíduos radioativos <sup>[24]</sup>. Em relação às cinzas volantes há inúmeros estudos que relacionam sua adição em matrizes à base de cimento a melhoras na estrutura e resistência da mesma <sup>[40-41]</sup>. Alguns dos estudos citados, até então, se encontram resumidos na Tabela I.

**Tabela I:** Estudos sobre S/E de resíduos contendo metais utilizando diferentes aditivos.

Tipo de resíduo	Compostos imobilizados/ avaliados	Aditivos	Comentários	Referência
Cinzas de resíduos: - médicos; - fornos metalúrgicos.	Pb, Cu, Cr, Zn, Cd e Mn	Cinzas de carvão	- Teores elevados de imobilização; - Cr: piores resultados (resíduos médicos)	16
Petróleo sintético <sup>2</sup>	Hidrocarbonetos, Cr, Ba, Zn, Pb, cloretos.	- Cimento Portland e Escória de alto forno; - Sílica, Óxido de Mg e cal	- A imobilização com cimento Portland (30 % de resíduo) e com mistura de cimento Portland e escória de alto forno (20 % de resíduo) foram as que obtiveram os melhores teores de imobilização, 85 e 97 %, respectivamente. - A imobilização de 30 % de resíduo, através da combinação cimento Portland e escória de alto forno obtiveram os maiores níveis de imobilização, 99 %. - Dos aditivos utilizados, o cal foi o que apresentou os maiores níveis de imobilização (95 %), seguido de microsílca (60 %) e óxido de magnésio (56 %), todos com 30 % de resíduo.	20

<sup>2</sup> Petróleo produzido a partir de matérias-primas como carvão mineral e gás natura <sup>[42 e 43]</sup>.

Tipo de resíduo	Compostos imobilizados/ avaliados	Aditivos	Comentários	Referência
Resíduo sólido com Hg	Hg	Carvão ativado	- Processo S/E* eficiente para o resíduo (até 1000 mg/Kg de Hg foram estabilizadas - pH ideal : entre 5,0 - 5,5.	21
Resíduos de processamento de aço	Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Na, K e Cl	-	- Resistência mecânica diminui com aumento do teor de resíduos; - Pb, Zn, Cu, Fe e Mn foram considerados imobilizados pelo processo. - Teor de metal lixiviado: Fe>Mn>Zn>Pb>Cu. - Na, K e Cl tiveram uma maior lixiviação: Cl> K>Na.	22
Lodo com hidróxidos de Pb e Cr	Hidróxidos de Pb e Cr	Sílica	- Substituição de 0, 5, 10 e 20 % do cimento pela sílica. - Efeitos de retardo no tempo de hidratação comum nas adições de hidróxido de Pb foram diminuídos através da substituição por sílica. - O teor de Pb lixiviado (60 dias de exposição) foi cerca de 28 vezes maior que Cr, para o mesmo período.	28
Resíduo de lodo industrial	Zn, Pb, Cu e Mn	Resíduo sólido de incineração	- O resíduo de incineração melhorou a resistência da matriz; - Alta capacidade de fixação dos metais avaliados pela pasta.	29
Resíduo de lodo industrial	Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Cd, Cu e Fe	Resíduo sólido de incineração	- Baixa lixiviação para os metais Ni, Pb, Co, Cd, Cu e Fe, cerca de 0,2 mg/L para pH entre 8,8 < pH < 11,6. - Exceção para os metais Cr (40 mg/L; 8,6 < pH < 12,1) e Zn (6 mg/L; 8,6 < pH < 12,1)	30

Tipo de resíduo	Compostos imobilizados/ avaliados	Aditivos	Comentários	Referência
Cinzas volantes	Zn, Co, Cd e Cr		<ul style="list-style-type: none"> <li>- A lixiviação dos metais presentes nas cinzas volantes aumenta com o aumento do teor de água incorporada a pasta a base de cimento.</li> <li>- A lixiviação dos metais é fortemente influenciada pelo pH.</li> <li>- Com o aumento da carbonação há aumento do teor de Cr lixiviado.</li> </ul>	31
Lodo com hidróxido de Ni	Ni	- cinzas de óleo de palma	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A lixiviação de Ni é extremamente dependente do pH: quando mais baixo o pH, maior a lixiviação do metal.</li> <li>- A cinza de óleo de palma contribui para uma diminuição do pH.</li> <li>- Em termos de custo/eficiência os melhores resultados foram obtidos com a substituição de 15 % de cinzas de óleo de palma, 35 % de cimento Portland e 50 % de lodo.</li> <li>- Há uma significativa diminuição de custos ao se substituir cimento Portland por cinzas de óleo de palma.</li> </ul>	32
Lodo industrial	Al, Cu, Cr, Mn, Zn, entre outros	- Cal e argila	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os resultados dos testes empregados apontaram baixos teores de lixiviação e solubilidade dos metais avaliados, indicando um menor impacto ambiental.</li> <li>- A estabilização do resíduo industrial se mostrou eficiente e economicamente viável para aplicação em indústrias de pequena escala.</li> </ul>	33

Tipo de resíduo	Compostos imobilizados/ avaliados	Aditivos	Comentários	Referência
Solo contaminado	Pb	- Casca de arroz	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A lixiviação de Pb diminuiu quando foi adicionado teores de 0-30 % de casca de arroz.</li> <li>- A adição de casca de arroz diminuiu a resistência a compressão em comparação aquelas confeccionadas com argamassa.</li> </ul>	34
Solo contaminado com Cr e Fe	Cr	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 10 e 25 % de cimento,</li> <li>- 10 % de cal;</li> <li>- 20 % de cinzas + 5 % de cal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A lixiviação de Cr diminuiu de 5,18 mg l<sup>-1</sup> para 0,84 mg l<sup>-1</sup> para matrizes confeccionadas com 25 % de cimento.</li> <li>- Para a lixiviação do metal é observado que 25 % de Cimento têm eficiência maior que 10 % de cal, seguidos de cinza + cal e 10 % de cimento.</li> </ul>	35

\*S/E Sigla utilizada para denominar o processo de solidificação e estabilização.

Conforme observado na Tabela I, a combinação de pH elevado, característico da matriz de cimento, com metais com alta solubilidade, normalmente causam um teor maior de lixiviação por parte da matriz, após o tratamento de S/E. Uma alternativa para minimizar o problema é a utilização de aditivos inorgânicos nas matrizes a base de cimento, visando sempre à melhoria das propriedades da pasta, ou seja, maior resistência à compressão, à flexão, menor tamanho e volume de poro, melhorias na hidratação da pasta.

Neste sentido existem muitas pesquisas relacionadas a mudanças estruturais que a adição de sílica e materiais à base de sílica provoca nas matrizes de cimento e concreto <sup>[44-48]</sup>. Estes estudos são resumidos na Tabela II.

**Tabela II.** Estudos relacionados às mudanças estruturais que a adição de sílica, e materiais à base de sílica, provoca nas matrizes de cimento e concreto.

<b>Matriz</b>	<b>Compostos imobilizados/ avaliados</b>	<b>Aditivos</b>	<b>Comentários</b>	<b>Referências</b>
<b>Cimento Portland</b>	Lixiviação do Ca em meios ácidos	- Nanopartículas de sílica	- A presença de nanosílica na pasta aumento cerca de 30 % a resistência da mesma. - Analisando a estrutura C-S-H gel, as nanosílicas aumentam o comprimento médio das cadeias de sílica e reduzindo através de sua polimerização o cálcio dissolvido. - Houve significativa diminuição nos tamanhos de poro na pasta.	44
<b>Cimento Portland</b>	Modificações estruturais	- Camadas de micro e nano silicatos (argilas minerais) caolinita, esmectita e paligorsquita.	- As argilas conferem ao cimento propriedades especiais que podem ser controladas, como tamanho de partículas e área específica.	45
<b>Cimento comum</b>	Investigar efeitos da brucita no concreto	-Mg(OH) <sub>2</sub> , Brucita	- A adição das fibras de brucita aumentou a resistência à compressão, flexão e impacto. - A resistência à corrosão por sulfato também aumentou. - Com adição de 0,5 % de fibras de brucita foram obtidos os melhores resultados.	46

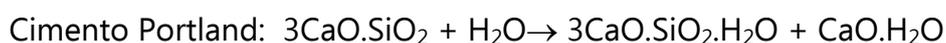
<b>Matriz</b>	<b>Compostos imobilizados/ avaliados</b>	<b>Aditivos</b>	<b>Comentários</b>	<b>Referências</b>
<b>Cimento Portland industrial</b>	Hidratação da pasta	- Crisotila	- A hidratação da pasta é intensificada pela capacidade de adsorção da crisotila.	47
<b>Cimento Portland</b>	Hidratação da pasta	- Zeólitas naturais (0, 10, 20, 30 %) em substituição ao cimento	- De acordo com o teste aplicado (Teste Chapelle <sup>3</sup> ,) foi observado que a zeólita utilizada possuía boa reatividade pozolânica (0,555 g de Ca(OH) <sub>2</sub> por grama de zeólita. - A incorporação de zeólita contribuiu para a consumo de Ca(OH) <sub>2</sub> formado durante a hidratação do cimento e a formação dos produtos de hidratação.	48

---

<sup>3</sup> Teste Chapelle: método analítico através do qual é possível avaliar se determinado material possui atividade pozolânica [49-51].

Através dos exemplos de estudos citados na Tabela II, observamos que ao utilizarmos materiais à base de sílica busca-se sempre uma maior qualidade da matriz, que se apresenta como maior resistência e estabilidade do resíduo no material final. Entre os aditivos encontrados na literatura para estabilização e solidificação em cimento Portland há predominância daqueles à base de sílica, como as cinzas voláteis, zeólitas, cal, argila e escória de alto forno. Outros materiais como cimentos com altos teores de alumina, pozolanas naturais, cimentos especiais e misturas de cimento também são materiais comumente encontrados.

Neste sentido, as pozolanas são uma alternativa bastante interessante, pois tanto a adição de pozolanas, quanto de materiais com capacidade pozolânica<sup>4</sup>, auxiliam, ao serem adicionados à pasta, no controle do pH. Pozolanas são definidas como materiais silicosos ou sílico-aluminosos que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reagem quimicamente com hidróxido de cálcio a temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentadas. Com relação à reação principal de formação de  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , é útil uma comparação entre cimento Portland e cimento pozolânico com finalidade de compreender-se as razões para as diferenças entre seus comportamentos:



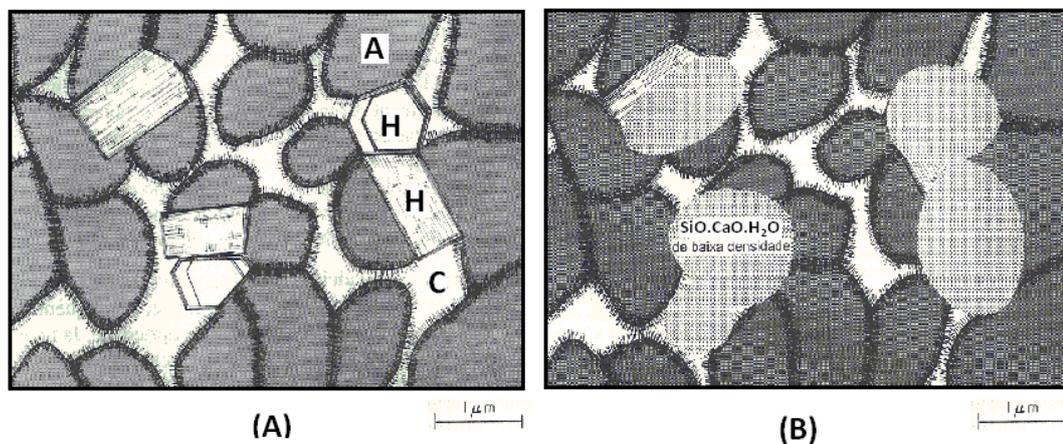
(rápida) (1)

---

<sup>4</sup> É a habilidade que alguns materiais, ricos em alumínio ou silício, possuem de reagir com cal formando compostos hidráulicos, ou seja, silicatos de cálcio hidratado (tobermorita) e aluminatos de cálcio hidratado <sup>[52]</sup>.

Cimento Portland Pozolânico: Pozolanas +  $\text{CaO.H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  →  $\text{CaO.SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$   
(lenta) (2)

A reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é chamado reação pozolânica. A importância técnica dos cimentos pozolânicos deriva principalmente de três aspectos da reação pozolânica: (i) a reação é lenta, e portanto, a taxa de liberação de calor e desenvolvimento da resistência serão consequentemente lentas; (ii) a reação consome óxido de cálcio ao invés de produzi-lo, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a meios ácidos. E finalmente (iii) estudos sobre a distribuição do tamanho de poros do cimento pozolânicos e com escória de alto forno hidratados mostraram que os produtos de reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando assim sua resistência e impermeabilidade, Figura 2.



**Figura 2. (A)** modelo de uma pasta de cimento bem hidratada. **A** representa a agregação de partículas de  $\text{CaO.SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ , pouco cristalinas (dimensão coloidal 1 a 100 nm). O espaço entre as partículas em uma agregação é de 0,5 a 3,0 nm. **H** representa produtos cristalinos hexagonais tais como  $\text{CaO.H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_3.18\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.19\text{H}_2\text{O}$ . Formam cristais grandes, tipicamente de 1  $\mu\text{m}$  de comprimento. **C** representa cavidades capilares ou vazios que existem quando os espaços originalmente ocupados

pela água não foram completamente preenchidos com produtos de hidratação do cimento. O tamanho dos vazios capilares varia entre 10 nm e 1 µm, mas em pastas consideravelmente hidratadas, de baixa relação água/cimento elas são inferiores a 100 nm. **(B)** representação esquemática de pastas de cimento bem hidratadas de cimento Portland pozolânicos. Comparando com A é demonstrado aqui que, como resultado da reação pozolânica, os vazios capilares foram eliminados ou reduzidos em tamanho, sendo os cristais densos de hidróxido de cálcio substituídos pelos  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [adaptado da referência 53].

Os processos pelos quais são diminuídos os vazios existentes na pasta podem ser de dois tipos; "*refinamento de tamanho de poro*" e "*refinamento do tamanho de grão*". Tanto o processo de refinamento do tamanho de grão quanto o de refinamento de tamanho de poro, aumentam a resistência da pasta de cimento, visto que eles aumentam a resistência da zona de transição. Em concretos com resistências abaixo da média, esta é uma zona frágil e propensa à microfissuração e à permeabilidade no concreto.

O mecanismo pelo qual a reação pozolânica exerce um efeito benéfico sobre as propriedades principais do concreto é o mesmo, quer o material pozolânico tenha sido adicionado como aditivo mineral, quer como constituinte dos cimentos Portland compostos. Conforme mencionado anteriormente, os benefícios derivados do emprego de aditivos minerais no concreto incluem melhoria na resistência à fissuração térmica devido ao calor de hidratação mais baixo, aumento das resistências e diminuição da permeabilidade por refinamento dos poros, e (como resultado da redução da alcalinidade) uma

durabilidade maior a ataques químicos, tais como, águas sulfatadas e expansão álcalis-agregado<sup>5</sup>.

Diversas pesquisas discutem a adição de materiais com capacidade pozolânica a matrizes à base de cimento, a fim de obter melhores ou específicas propriedades da pasta [54-56]. Cinzas volantes, por exemplo, é uma fonte pozolânica, capaz de reagir na pasta consumindo hidróxidos e produzindo silicatos alcalinos e silicatos de cálcio hidratado. Especificamente, nesse caso, cabe salientar que o emprego de cinzas volantes é economicamente atrativo, pois permite a substituição parcial do cimento [52]. A inclusão de zeólitas, cinzas e argilas, conforme anteriormente visto, visa modificar positivamente a matriz, melhorando sua resistência, em geral, através da diminuição da porosidade.

No tocante à estabilização de resíduos, a presença de metais pesados interfere nas reações de hidrólise da pasta, acabando por retardar estas reações. Dentre os metais, Cr e Pb normalmente apresentam as maiores variações nos teores imobilizados, sendo, portanto matrizes problemáticas. Difícilmente se observa um sistema que se mostre eficiente para os dois metais. Dentre as explicações está o aumento de porosidade nas pastas onde há adição de Cr (VI). Em contrapartida, Cr (III) aceleraria o processo de hidratação do silicato de cálcio [57]. O Cr, dentre todos os metais avaliados, é o de mais difícil estabilização, sendo normalmente o metal que apresenta os piores resultados [54-55]. Em relação ao Pb, há estudos que discutem sua interferência no mecanismos de hidrólise da pasta, quando há presença de Pb misturado a sais

---

<sup>5</sup> Reação álcalis-agregado é um processo químico onde alguns constituintes mineralógicos do agregado reagem com hidróxidos alcalinos (provenientes do cimento, água de amassamento, agregados, pozolanas, agentes externos, etc.) que estão dissolvidos na solução dos poros do concreto. Como produto da reação forma-se um gel higroscópico expansivo. A manifestação da reação álcalis-agregado pode ocorrer de várias formas, desde expansões, movimentações diferenciais nas estruturas e fissurações até pipocamentos, exsudação do gel e redução das resistências à tração e compressão [53].

básicos, nitratos ou sulfatos, ocorreria a formação de camadas ao redor dos grãos de clínquer<sup>6</sup>, e com as variações do pH, haveria precipitação destes sais [58]. Outros estudos discutem a formação de sais precipitados de Pb, os quais formariam um gel, que se expandiria e provocaria microfissuras, reduzindo a estabilidade e as propriedades mecânicas [60]. Há ainda estudos que discutem a substituição de Ca na estrutura do silicato de cálcio hidratado pelo Pb [61]. Pb também apresenta teores de imobilização de até 99 % em alguns estudos [16, 22] e altos teores de lixiviação em outros [28]. Logo, entende-se que estes dois metais por terem resultados muitas vezes controversos, são de grande interesse de pesquisa. Outro metal passível de interesse é o Ni, principalmente devido a sua utilização em baterias, como mencionado anteriormente, fazendo com que uma grande quantidade deste metal seja descartada no lixo comum [62]. Outro metal interessante para uma possível avaliação é o Mn. Um estudo demonstrou que a presença de Mn em níveis mais elevados na água potável causa inúmeros problemas neurológicos, principalmente em crianças [63]. Porém, esse metal aparece pouco, em comparação com os outros metais citados, em estudos de imobilização em matrizes de cimento.

Em suma, considerando dados relativos à imobilização de Cr, Ni, Mn e Pb, uma proposta para melhorar sua estabilização é a adição de materiais com potencial capacidade pozolânica à pasta de cimento. O uso de materiais com capacidade pozolânica para imobilização desses metais não é novidade. Na literatura é observada a eficiência da alumina na adsorção de Pb em soluções

---

<sup>6</sup> O clínquer pode ser definido como cimento numa fase básica de fabricação. Seu processo de fabricação se dá pela mistura homogênea de sulfato de cálcio (gesso) e clínquer, este último obtido a partir da queima de mistura adequada de calcário e argila, em fornos a altas temperaturas (1500 °C) e resfriados bruscamente [23, 58].

aquosas<sup>[64]</sup>. Outro estudo interessante é a adsorção de metais como Cr, Ni e Pb em lodos industriais através da utilização de zeólitas<sup>[65]</sup>.

Desta forma, para conseguir não somente a estabilização destes metais, mas deixar essas matrizes mais eficientes no que diz respeito à retenção destes resíduos, questionou-se o efeito potencial de adicionar à pasta de cimento, materiais com provável capacidade pozolânica. Com este intuito, crisotila e zeólita apresentaram-se como potenciais candidatos.

No primeiro caso, a crisotila ( $Mg_2Si_2(OH)_4$ ), um silicato de magnésio, é um resíduo proveniente da indústria de processamento do amianto. Inúmeros estudos vêm sendo realizados, principalmente devido ao fato deste material ser um precursor da sílica<sup>[66-69]</sup>. A crisotila é um silicato de magnésio hidratado e fibroso, de célula unitária  $3MgOSiO_2 \cdot 2H_2O$  com uma estrutura altamente organizada. A superfície externa da crisotila é formada pelo mineral brucita  $Mg(OH)_2$ <sup>7</sup> e silicato. A crisotila é freqüentemente classificada como mineral *asbestos*. Este termo é utilizado para um grupo de minerais com ocorrência fibrosa, crisotila, tremolita, amosita, *Brown asbestos*, *blue asbestos*. Todos estes minerais são silicatos, embora sejam quimicamente e mineralogicamente distintos<sup>[70]</sup>. No caso específico da crisotila, esta característica faz um material precursor da sílica bastante estudado nos últimos anos<sup>[71-77]</sup>. Outra característica deste grupo de minerais fibrosos é sua grande capacidade de estiramento e resistência ao fogo, inércia química e resistividade elétrica<sup>[78]</sup>. É interessante ressaltar que o Brasil é o segundo país com maior reserva de crisotila, perdendo apenas para o Canadá<sup>8</sup>. Diferente de outros países que têm

---

<sup>7</sup> Brucita (MgO) é um mineral que juntamente com o silicato ( $SiO_2$ ) forma a estrutura externa da crisotila ( $3MgOSiO_2 \cdot 2H_2O$ ), um silicato de magnésio hidratado e fibroso. Inúmeros estudos vêm sendo realizados devido ao fato desse mineral ser uma fonte de sílica nanométrica<sup>[66-69]</sup>.

<sup>8</sup> Fonte de dados: SAMA/ Mina de Cana Brava- GO.

crisotila, perdendo apenas para o Canadá<sup>9</sup>. Diferente de outros países que têm banido o uso de fibras naturais por completo ou com exceções, o Canadá adota uma política para incrementar o uso seguro da crisotila. Neste país há uso intensivo da crisotila, por exemplo, em tubos para água, papéis para arquivos a prova d'água, asfalto e plásticos, sempre agregando ao material reforço na sua resistência.

No caso específico do emprego do resíduo crisotila na preparação de matrizes à base de cimento, é observado que a crisotila conferiu as matrizes bastante resistência à tração e à flexão. Muitos estudos com crisotila adicionada a cimento são encontrados. Porém, todos se destinam às melhorias nas propriedades da pasta. Por exemplo, para investigar os efeitos da brucita  $Mg(OH)_2$  no concreto foram adicionadas diferentes concentrações deste material. Foi observado que a adição das fibras aumentou a resistência à compressão, flexão e impacto da matriz. A resistência à corrosão por sulfato também aumentou: com adição de 0,5 % de fibra, obtiveram-se os melhores resultados <sup>[79]</sup>. Em estudo similar com crisotila foi observado que, com sua utilização em adição ao cimento, à hidratação da pasta é intensificada pela capacidade de adsorção da fibra <sup>[80]</sup>. Contudo, de acordo com a revisão bibliográfica realizada, não há estudos que avaliem se a melhoria nas propriedades na pasta pode agregar um aumento/ incremento na estabilização de metais em matrizes de cimento, argamassa ou concreto.

No caso da zeólita, ao nosso conhecimento, os materiais investigados foram na grande maioria comercialmente disponíveis. Em uma tentativa exploratória, questionou-se o efeito de uma zeólita sintetizada a partir de lodo de mineração (água de flotação de minas) em substituição à água normalmente

---

<sup>9</sup> Fonte de dados: SAMA/ Mina de Cana Brava - GO.

utilizada na síntese. Essa abordagem contribuiria para o consumo de um resíduo (drenagem ácida de mina), o qual não possui um descarte adequado, ao mesmo tempo em que permitira produzir um material com conhecidas propriedades pozolânicas, e, possivelmente, com novas propriedades pela presença eventual de metais na rede da zeólita.

Sobre a aplicação de zeólitas como aditivos em cimentos encontram-se estudos, sobretudo referentes à melhora nas propriedades mecânicas. Neste sentido, zeólitas, carvão e cinzas volantes foram adicionados ao cimento em diferentes proporções na busca de melhores propriedades físicas (tempo de cura, volume de expansão, água de consistência) e mecânicas (resistência à compressão) <sup>[48]</sup>. Esse estudo demonstrou que os materiais estudados influenciavam as propriedades mecânicas da argamassa: a adição de zeólita aumentou em 15 % à resistência à compressão. No entanto, houve redução da mesma quando a zeólita foi adicionada em conjunto com a cinza volante. O efeito da adição da zeólita (heulandita tipo II) foi também avaliado <sup>[47]</sup>, porém com foco na hidratação do cimento. O efeito pozolânico foi avaliado pelo teste Chappelle. Teores de 0 %, 10 % e 20 % foram estabelecidos e a hidratação avaliada por raios x, Espectroscopia de Infravermelho em combinação com métodos analíticos (TGA). Desta forma, a zeólita avaliada demonstrou possuir propriedades pozolânicas, visto que contribuiu para o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  gerado durante a hidratação do cimento e na formação dos produtos de hidratação. Porém, teores de 20 % de zeólita adicionado ao cimento não promoveram melhoras significativas nas propriedades físicas e mecânicas. A técnica de Espalhamento de raios x a baixo ângulo foi utilizada para avaliar os primeiros estágios de hidratação e a reação pozolânica entre blendas de cimento e zeólita <sup>[83]</sup>. O estudo apontou que o efeito pozolânico da zeólita natural depende fortemente das características desta zeólita. Foi observado que zeólita com estrutura menos cristalina, clinoptilonita, aumenta o tempo de

hidratação da fase  $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ , enquanto que a zeólita com estrutura mais cristalina (chabazita) produzia um efeito de tempo de hidratação desta fase muito menos efetivo.

Entende-se que embora existam inúmeros estudos onde as mudanças estruturais são avaliadas, não há estudo que investigue se na adição de crisotila ou zeólitas essa melhoria pode ser combinada com a melhor estabilização de metais nas pastas à base de cimento. Dessa forma, a presente tese parte da seguinte hipótese: as adições de crisotila e de zeólitas, materiais que potencialmente aumentam a resistência de compostos de cimento, podem reduzir a lixiviação de metais adicionados a estas matrizes. Essa melhora na imobilização de resíduos nas matrizes, caso ocorra, é provocada de fato pela possível capacidade pozolânica destes materiais. Considerando metais de comportamento problemático em termos de estabilização, foram eleitos Pb, Ni, Mn e Cr. Em um estudo-piloto, Pb foi investigado para fins de avaliação de protocolos de estabilização e solidificação, bem como de estratégias de monitoramento dos sistemas. Em uma etapa posterior, e considerando que Ni, Mn e Cr – que são metais de comportamento complexo em termos de estabilização em matrizes de argamassa – são metais encontrados em rejeitos provenientes de aulas experimentais do Instituto de Química da UFRGS, buscou-se a estabilização e solidificação desses resíduos de metais em matrizes as quais também foram adicionados crisotila e zeólita.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. Objetivos**

Objetivo geral:

Investigar a potencial capacidade pozolânica da crisotila e zeólita na estabilização e solidificação dos metais Pb, Ni, Mn e Cr em matrizes de argamassa.

Objetivos específicos:

- Avaliar as modificações nas características texturais, morfológicas e estruturais nas matrizes de argamassa causadas pela adição de Pb, Ni, Cr e Mn;

- Avaliar correlação entre o teor de zeólita e/ou crisotila adicionados a argamassa com o teor de metal lixiviado;

- Avaliar as modificações nas características texturais, morfológicas e estruturais nas matrizes de argamassa causadas pela adição de crisotila e zeólita;

- Estudar a potencial atividade pozolânica em crisotila e zeólita.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 Parte experimental

#### 3.1.1 Materiais e Métodos

Todos os ensaios foram realizados com cimento Portland comum<sup>10</sup> (NBR 5732)<sup>[85]</sup>. Água deionizada foi utilizada nesta etapa de moldagem e preparo de soluções de lixiviação. Para a moldagem dos corpos de prova foram utilizados os reagentes PbO<sub>2</sub> (Riedel-de Haën), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck), MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Merck), NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (LAFAN). Na preparação das soluções de pH 5 e 6 foram utilizados ftalato ácido de potássio (Labssynth) 0,1 mL<sup>-1</sup> e hidróxido de sódio (Merck) 0,1 M; as respectivas proporções são apresentadas na Tabela III. Para as soluções de pH 7 e 8 foram utilizados o tris(hidroximetil)-aminometano (Merck), 0,05 M e ácido clorídrico (Labssynth) 0,1 M; as respectivas proporções são apresentadas na Tabela IV.

**Tabela III.** Quantidades de reagentes usados na preparação das soluções de pH 5 e pH 6.

pH	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (mL)	NaOH (mL)
5,0	50,00	23,85
6,0	50,00	45,45

Para a obtenção de uma solução tampão de NaOH 0,1 M foram dissolvidos 4g de amostra em água deionizada até se completar 1L em um

---

<sup>10</sup> No Brasil existem no mercado 11 opções de cimento Portland. Destas 11, existem dois tipos de cimento Portland: comum CP I e CP I-S, sendo que este último tem uma adição que varia de 1-5 % de material pozolânico (escória ou calcário) e o restante de clínquer<sup>[84]</sup>.

balão volumétrico. A solução tampão de  $C_8H_5O_4K$  0,1 M foi obtida dissolvendo-se 20,42 g de amostra em água deionizada até completar-se 1 L em um balão volumétrico.

**Tabela IV.** Quantidades de reagentes usados na preparação das soluções de pH 7 e pH 8.

pH	$C_4H_{11}NO_3$ (mL)	HCl(mL)
7,0	50,00	21,50
8,0	50,00	13,00

A solução de ( $C_4H_{11}NO_3$ ) foi preparada a partir de uma quantidade de 6,05 g dissolvida em água deionizada até se completar 1 L em um balão volumétrico. A solução tampão de HCl foi preparada pela diluição de 8,5 mL do ácido em água deionizada até se completar 1 L em um balão volumétrico.

Para diluição das alíquotas retiradas e posterior análise por Espectroscopia de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado foi utilizada água desionizada (Milli-Q®), água ultra-pura produzida por sistema que utiliza troca de íons na purificação, apresentando resistividade de  $18M\Omega\text{ cm}^{-1}$  a 25 °C.

### 3.1.2 Processo de solidificação e cura das matrizes

Para o estudo piloto, Pb foi utilizado, no qual foram fabricadas três diferentes tipos de matrizes, para um maior controle dos efeitos que a presença do metal poderia provocar na matriz. As matrizes referência (MR) consistem nos blocos confeccionados sem a presença de Pb. As matrizes branco (MB) foram confeccionadas com Pb (10 % m/m), porém sem contato com meio externo

agressivo. As demais matrizes foram sintetizadas com 10 % m/m deste metal sendo expostas às soluções com diferentes pHs.

Na confecção dos blocos,  $\text{PbO}_2$  e cimento (90 % de cimento + 10 % de  $\text{PbO}_2$ ) foram misturados com água, em uma razão água/sólido (cimento e  $\text{Pb}$ ) igual a 0,4, razão essa determinada experimentalmente através do ensaio descrito na seção 3.1.3 (Ensaio de Água de Consistência), de acordo com a NBR-5738 <sup>[86]</sup>. É importante ressaltar que a razão água/sólido, assim como as condições de cura, são fatores que afetam a qualidade das matrizes, pois as composições minerais e químicas têm efeito significativo na porosidade e na distribuição dos poros <sup>[87]</sup>. A argamassa pronta, Figura 3(a), foi introduzida em moldes cilíndricos (50 mm de diâmetro × 100 mm de altura), Figura 3(b). Com o preenchimento dos moldes, Figura 3(c), (d) (e) e (f), o ar contido na mesma é removido com 40 batidas (por aproximadamente 1 minuto).



**Figura 3:** Moldagem das matrizes em: (a) argamassa pronta, (b) material necessário ao ensaio, (c) (d) (e) (f) etapas da moldagem.

Na sequencia as matrizes são colocados em câmara climatizada (37-38 °C) Figura 4(d). Após 24 h, os moldes são retirados Figura 4(a), as matrizes armazenadas (b) retornam à câmara climatizada (c); dando continuidade a cura em câmara climatizada onde permanecem por períodos de 7 dias, período curto (C) ou de 28 dias, período longo (L); de acordo com a NBR-5738.



**Figura 4.** Etapas de retirada dos moldes e continuidade da cura em câmara climatizada das matrizes. Em: (a) retirada do molde, (b), (c) e (d) armazenamento.

Posteriormente, um estudo mais amplo foi realizado com os demais metais (Ni, Mn e Cr). Foram determinados seis teores de metais para adição à pasta: 1; 5; 10; 20, 30 e 50 % e soluções de pH utilizadas foram 6, 7 e 8. Assim como no estudo piloto foram moldadas matrizes branco (MB). Nesta etapa

realizamos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão, NBR-13279<sup>[88]</sup>, para avaliação das matrizes. Estas foram moldadas em fôrmas prismáticas metálicas, que consistem em armações abertas com paredes removíveis, formando três compartimentos quando montados, capazes de servirem de molde para três matrizes de 4 cm × 4 cm × 16 cm. Este ensaio foi utilizado, pois é bastante sensível no caso de ocorrência de fissuras.

### **3.1.3 Ensaios de água de consistência**

A determinação da quantidade de água necessária para moldagem de cada matriz é estabelecida pela NBR-5738. Segundo esta NBR a mistura dos materiais na argamassadeira (Figura 5, (a)) ocorre na seguinte ordem e da seguinte forma: primeiramente coloca-se água, cimento, metal (Pb, Mn, Cr ou Ni, no caso de nosso estudo), agitando-se por 30 s na velocidade lenta, Figura 5(b). Utilizam-se os próximos 30 s para acrescentar a areia. Após, altera-se a velocidade para média e posteriormente, deixa-se em repouso por 90 s: nos primeiros 15 s limpam-se as laterais da cuba com a pá e raspa-se o fundo cobrindo-a com pano úmido até o final do repouso, Figura 5 (c). Por fim, agita-se por mais 60 s na velocidade alta.



**Figura 5.** Ensaio de água de consistência, em: (a) argamassadeira, (b) adição de água ao cimento e metal e (c) período de repouso.

A mistura é colocada então em um recipiente e levada a uma mesa de consistência (*flow table*). O recipiente é retirado e a mistura se espalha sobre a superfície da mesa de consistência, Figura 6(a), recebendo golpes da seguinte maneira: mesa de consistência é elevada com uma alavanca e então é solta. O procedimento é repetido por 30 vezes. Terminado este processo, a mistura espalhada sobre mesa de consistência é medida com uma régua, Figura 6(b), para determinar se a relação água/cimento tem a consistência necessária para moldagem matriz.



**Figura 6.** Ensaio de água de consistência, em: (a) argamassa espalhada sobre a mesa de consistência, (b) medida do comprimento de argamassa espalhada.

O cálculo da relação água /cimento (a/c) obedece a seguinte equação (Equação 1):

$$R = a/c \quad (1)$$

Na equação (1), R: relação água/cimento; a: água mL, c: cimento e metal. Com este valor obtido é realizada a preparação das matrizes.

### 3.1.4 Medida da atividade capacidade pozolânica

Existem vários métodos utilizados para determinação da atividade pozolânica: Método Chapelle, Método de Luxan, entre outros [89]. No Brasil existem diferentes NBR para determinação do índice de atividade pozolânica. Neste estudo fez se uso da NBR-5751 [90]. Trata-se de um método indireto de determinação da resistência mecânica ao longo do tempo. Segundo esta NBR, para moldagem de 3 matrizes cilíndricas, são necessárias as seguintes quantidades, em massa, dos materiais apresentadas na Tabela V.

**Tabela V.** Quantidade de material necessária para moldagem de três corpos de prova cilíndricos, segundo NBR 5751.

Material	Massa (g)
Hidróxido de Cálcio	134
Areia	234 *
Adição ou agregado	$2 \times (\delta_{poz}/\delta_{cal}) \times 104$

\*Massa de cada fração,  $\delta_{poz}$  = massa específica do material pozolânico ou do agregado a ser ensaiado;  $\delta_{cal}$  = massa específica da cal hidratada,

Todos os valores obtidos na Tabela V foram determinados de acordo com a NBR 6474 <sup>[91]</sup>. As medidas de massa de água a serem adicionadas à pasta, moldagem e cura dos corpos de prova, seguem os ensaios e as normas previamente descritos nos itens anteriores.

### **3.1.5 Testes de lixiviação**

Após a retirada das matrizes da câmara climatizada (descrito na sessão 3.1.2), os ensaios de lixiviação para as matrizes contendo Pb consistiram em colocar os blocos em potes de PVC imersos em soluções com diferentes pH (5, 7 e 8). As matrizes tiveram sua lixiviação monitorada por períodos de 7, 14, 21 e 28 dias, após a cura, em câmara climatizada. Na codificação empregada, M5 corresponde à matriz sintetizada com 10% de Pb a qual ficou exposta a um meio externo agressivo de pH 5, da mesma forma M7 e M8, a pH 7 e 8, respectivamente. Portanto, o ensaio de lixiviação foi estático e um conjunto de cinco blocos (MB, MR, M5, M7 e M8) foi utilizado nos ensaios de resistência à compressão, realizados segundo a NBR-5739 <sup>[92]</sup>. A razão a/c utilizada foi igual a 0,4. Desta forma, para cada idade de ruptura, cinco matrizes (5cm X 10cm) foram rompidas, sendo os ensaios realizados em triplicata. Durante todos os testes, o pH foi monitorado semanalmente.

Para os demais metais, os ensaios de lixiviação foram similares: mesma razão a/c, gerados em triplicata, com pH monitorado semanalmente. Os blocos foram postos em soluções de pH (6, 7 e 8), tendo o teor de metal lixiviado monitorado em períodos de 7, 14, 21, 28, 35 dias e 3, 6, 12 e 24 meses.

## 3.2 Síntese e caracterização dos potenciais materiais pozolânicos

### 3.2.1 Síntese da zeólita A

A síntese da zeólita A ocorreu com a substituição da água utilizada na síntese, por uma solução aquosa proveniente da drenagem ácida de mina (DAM), a caracterização deste material se encontra no Anexo I. Este resíduo foi utilizado na síntese na forma como foi recebido, sem nenhum tratamento, substituindo a H<sub>2</sub>O deionizada (usada normalmente) em todas as etapas, com exceção para as etapas de lavagens.

A metodologia empregada na síntese da Zeólita A foi a mesma metodologia descrita da IZA (International Zeolite Association) <sup>[93]</sup>, conforme ilustra o Figura 7.

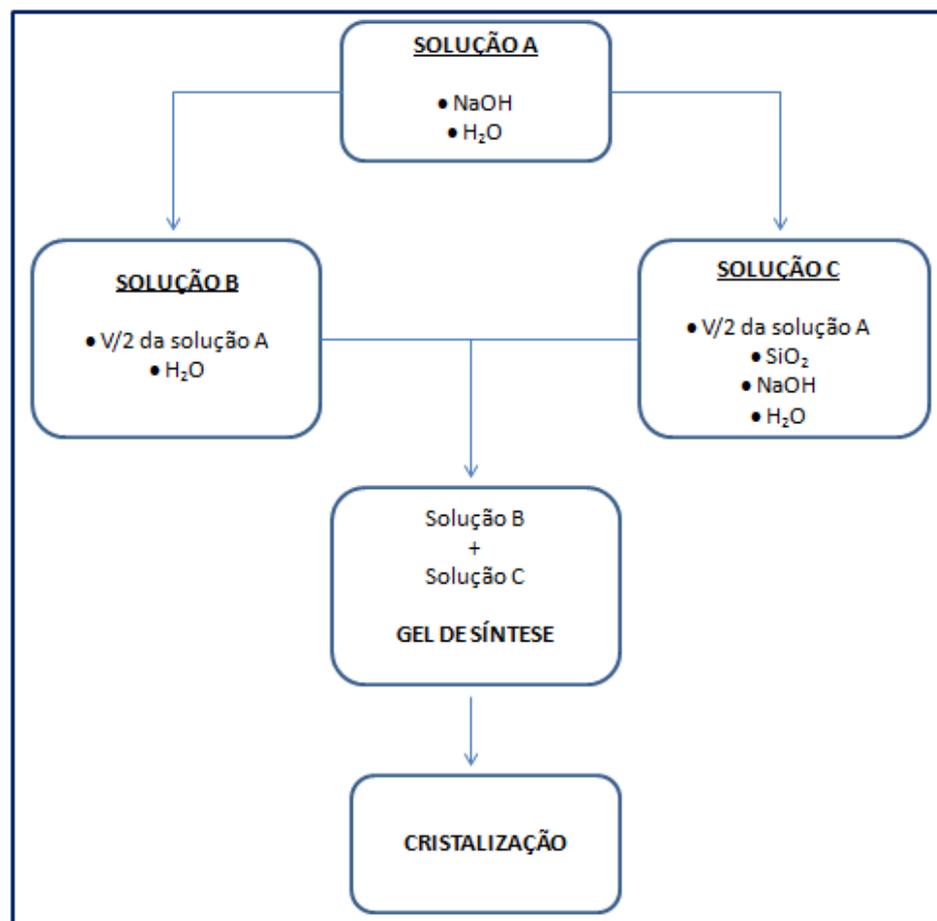


Figura 7. Rota de síntese da zeólita A.

Inicialmente preparou-se uma solução básica contendo 16 mL de solução aquosa do resíduo de flotação de mina (resíduo utilizado) e 0,15 g de NaOH (Quimex), dando origem a (solução **A**). Esta solução foi dividida em dois Béqueres de polipropileno, em volumes iguais dando origem às soluções **B** e **C**. À solução **B** adicionou-se 1,65 g de aluminato de sódio (Aldrich) e à solução **C** adicionou-se o equivalente a 0,89 g de SiO<sub>2</sub> (Wacker HDKN20), 1,17 g de NaOH e 1,3 mL de resíduo de flotação de mina.

As soluções **B** e **C** foram homogeneizadas com agitador magnético por 10 minutos à temperatura ambiente. Transcorrido este tempo, verteu-se a solução **B** na solução **C**. A esta solução proveniente da adição das duas primeiras foi mantida agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. Nessa etapa ocorre a formação do gel de síntese. O gel foi transferido para uma autoclave de Teflon®, que foi tampada e aquecida em estufa a 100°C. O sólido obtido foi lavado com água deionizada até atingir o pH 9 e seco, posteriormente a 100°C por 15 horas, rendendo aproximadamente 2 g de zeólita A.

Os parâmetros avaliados nesta síntese, além do uso de resíduo aquoso no lugar da água, foi o tempo de cristalização em estufa, que foram de 4, 8 ou 24 h. Desta forma as zeólitas sintetizadas foram nomeadas zeo-4h, zeo-8h, zeo-24h.

### **3.2.2 Caracterização da crisotila**

A crisotila avaliada foi fornecida pelo SAMA Minerações Associadas, Minaçu, Go <sup>[94]</sup>. As amostras CB5R, CB5R-AB e CB7, diferenciam-se apenas pela especificação e moagem (vide Tabela V). As amostras de crisotila fornecidas foram utilizadas sem qualquer tratamento prévio.

**Tabela VI.** Especificação das amostras de crisotila CB5R, CB5R-AB e CB7 utilizadas no estudo.

	<b>Amostra de Crisotila</b>		
	<b>CB5R</b>	<b>CB5R-AB</b>	<b>CB7</b>
<b>Índice de Comprimento (mm)</b>	370	431	58
<b>Lavagem [%]</b>	49,9	47,9	72,2
<b>Volume [mL]</b>	667	722	385
<b>Umidade [%]</b>	2,5	2,5	2,1
<b>Material Granular [%]</b>	0,57	0,59	0,20

### **3.3 Métodos de Análise**

#### **3.3.1 Ensaios de resistência à compressão axial**

Para a avaliação da resistência das matrizes foram utilizadas duas prensas. Uma prensa para ensaios de compressão axial, com matrizes cilíndricas e outras para ensaios de tração na flexão e à compressão com corpos de prova prismáticos.

Os ensaios de compressão axial consistem em determinar a carga máxima de ruptura suportada pelas matrizes. No dia dos ensaios, as extremidades dos blocos foram capeadas com Masonite®<sup>11</sup>, Figura 8(a) e (b), para minimizar o efeito dos poros aparentes na matriz. Após preparação

---

<sup>11</sup> Masonite® é uma chapa de fibra prensada. Neste caso, a utilização de masonite® tem por objetivo deixar uniformes as extremidades dos corpos de prova, antes de sua ruptura <sup>[95]</sup>.

matrizes, realizaram-se os ensaios de ruptura, Figura 9. Os ensaios foram realizados com velocidade controlada de 0,2mm/s.



**Figura 8.** Capeamento das matrizes para ensaio de resistência à compressão axial.

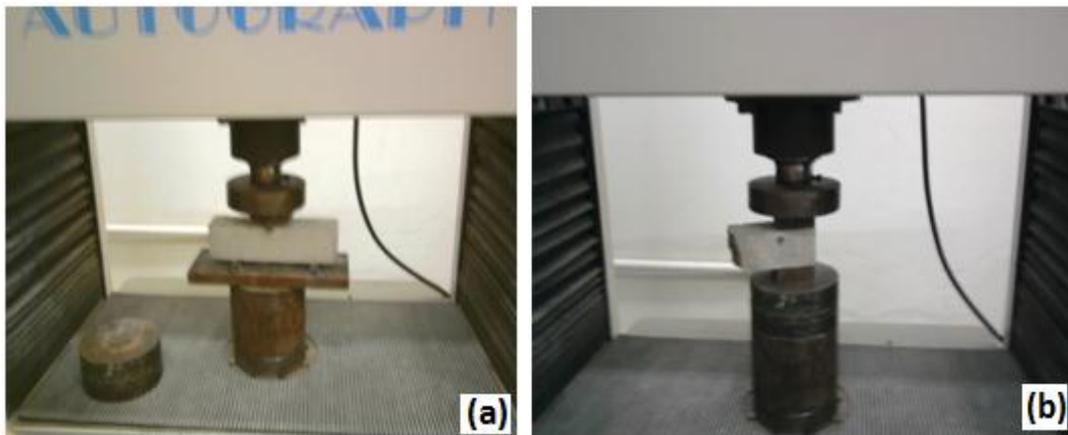


**Figura 9.** Matriz de argamassa após a ruptura na prensa: ensaio de compressão axial.

A resistência à compressão foi calculada como o máximo de força aplicada dividida pela seção transversal da área. Todos os testes foram realizados seguindo a NBR-5739.

### 3.3.2 Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão

Os ensaios de resistência à tração na flexão, Figura 10(a); e na flexão, Figura (b), respectivamente, e à compressão foram utilizados para avaliação dos corpos de prova prismáticos. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 13279. Os corpos de prova foram moldados em formas prismáticas, conforme descrito no item 2.1.2. Após a moldagem dos corpos de prova, a ruptura foi realizada com idade de 28 dias, permanecendo os mesmos corpos de prova em câmara climatizada até esta idade. Esses testes foram realizados com uma prensa shimadzu, modelo UH2000 KNG, capacidade de 40-2000 kN, velocidade de  $30 \text{ kN min}^{-1}$  ( $0.254 \text{ MPa s}^{-1}$ ) (Vide Figura 11).



**Figura 10.** Ensaios de resistência à tração na flexão (a); e na flexão (b), realizados nas matrizes de argamassa.



**Figura 11.** Prensa utilizada para ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão.

### **3.3.3 Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS)**

A concentração de Pb na solução foi medida por GF-AAS em 217,0 nm. A concentração do metal foi determinada em triplicata. Para cada amostra, a média de três medidas de concentração foi calculada. O programa do forno foi estabelecido conforme a Tabela VII.

**Tabela VII.** Programa utilizado em GF-AAS para as análises Pb lixiviado.

Etapa	T (°C)	Tempos (s)		Vazão do Gás (mL.min <sup>-1</sup> )
		Rampa	Patamar	
Secagem	140	5	45	300
Pirólise	900	100	30	300
Atomização	1900	-	6	0
Limpeza	2100	1000	5	300
Pré-aquecimento: 70°C		Gás de purga: Argônio		

### **3.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)**

As medidas foram realizadas utilizando-se o espectrômetro ICP OES Optima™ 200 DV (Pelkin-Elmer), que realiza medidas simultaneamente e possui configuração com vista axial/radial do plasma, câmera de nebulização ciclônica e nebulizador Gem Cone. As leituras de Ni  $\lambda$  257,610 nm e Mn  $\lambda$  231,604 nm foram realizadas em modo axial e do Cr  $\lambda$  267,16 nm em modo radial.

### **3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas termogravimétricas foram registradas com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de aquecimento de 0,33 °C s<sup>-1</sup> sobre o fluxo de nitrogênio (1 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>).

### **3.3.6 Espectroscopia de refletância difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)**

As medidas de infravermelho foram realizadas com auxílio de acessório para sólidos em equipamento Bomem Instrument, no modo de refletância. O espectro resultante teve 32 varreduras com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. As amostras foram realizadas após maceradas em almofariz de ágata.

### **3.3.7 Espectroscopia de difração de Raios X (XRD)**

A estrutura cristalina e a composição das fases do sólido foram analisadas por difração de Raios X, usando um equipamento Rigaku, modelo DMAX, com fonte de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=0,154178\text{ nm}$ ), usando um acelerador com voltagem de 40 kV. As amostras foram previamente maceradas em almofariz de ágata.

### **3.3.8 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)**

Análises de XRF foram realizadas em equipamento Rigaku (IIX 3100) em comprimento dispersivo de onda, equipado com tubo de Raios X de Rh, gerador de 4 kW e 8 mudanças de posição do cristal. As condições de operação e os parâmetros são descritos na Tabela VIII. Para as análises, amostras foram coletadas da parte externa e interna dos blocos (cerca de 25 mm) nos blocos.

**Tabela VIII:** Condições de operação e parâmetros do espectrômetro de XRF.

Elemento	Cristal	Linha Espectral	2 $\theta$ (°)	Tempo (s)	Detector
Ca	LiF200	K $\alpha$	113,5	40	F-PC
Al	PET	K $\alpha$	145,2	40	F-PC
<sup>a</sup> Fe	LiF200	K $\alpha$	57,5	40	SC NaI (TI)
<sup>a</sup> Pb	LiF200	L $\beta$	28,2	40	SC NaI (TI)

F-PC=contagem de fluxo proporcional; SC= detector cintilador; PET = pentaeritrol;  
<sup>a</sup>Correção do espalhamento Compton pela matriz.

### 3.3.9 Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados com radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas), em um comprimento de onda  $k = 1,488$  nm. Para seleção dos feixes foi utilizado um monocromador de silício. O detector utilizado foi um detector do estado sólido (CCD) detector (MAR 160), coletando em duas dimensões (2D) com imagens de 2048×2048 pixels, localizado a 6752,5 mm das amostras. A faixa de medida das curvas é de  $0,02 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 60,49 \text{ nm}^{-1}$ , onde  $q$  é o vetor de espalhamento ( $q=4\pi\lambda\text{sen}(\theta/2)$ ). Os dados foram corrigidos utilizando-se o retroespalhamento de uma célula vazia como referência. As amostras foram colocadas em um porta amostra de aço, selado por duas janelas de mica.

### **3.3.10 Microscopia Espalhamento de Varredura com Análise de Raios X em Dispersão de Energia (MEV-EDS)**

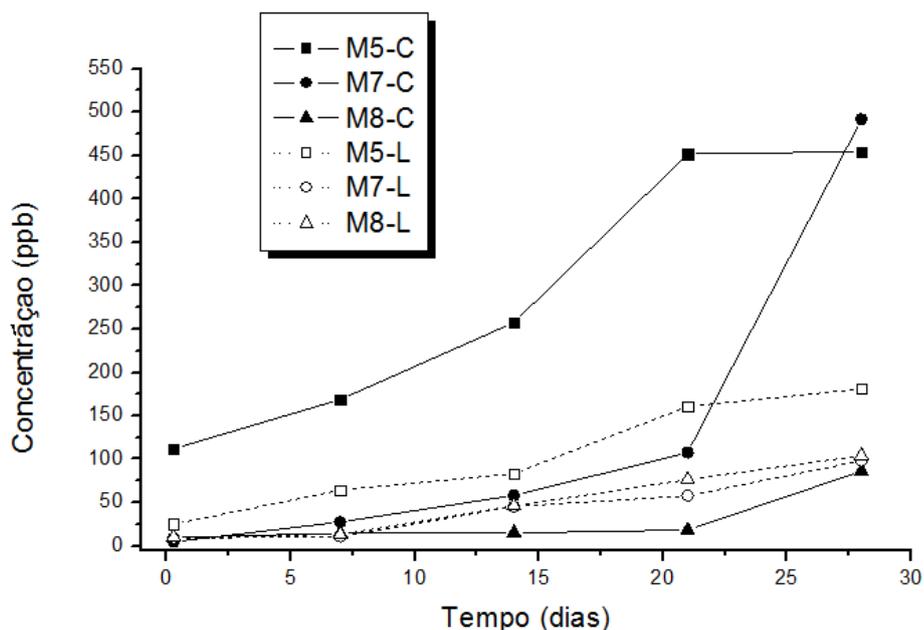
As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um aparelho JEOS JSM-5800. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de carbono dupla face colocada sobre um suporte e ferro (*stub*), e posteriormente, foram recobertas com ouro, através de técnicas convencionais de *sputtering*. A voltagem empregada foi de 20 keV e corrente 18 mA.

## **CAPÍTULO 4**

### **4. Estudo piloto – avaliação de matrizes à base de cimento na imobilização de Pb**

Inicialmente, foi realizado o estudo piloto com Pb como metal de estudo. A escolha deste metal, como citada inicialmente, se deu devido à importância dos artigos com essa temática <sup>[96-98]</sup>. Como mencionado no Capítulo 1, na prática, esses artigos apresentam resultados muitas vezes controversos, como a completa imobilização deste metal em algumas matrizes <sup>[16, 22]</sup> e a impossibilidade de uma imobilização eficiente em outros <sup>[28]</sup>. Na discussão que segue, as siglas M são utilizadas para matriz, MB para matriz branco (com Pb), MR para matriz referência (sem Pb) e os números 5, 7 e 8 são utilizados para descrever o pH da solução. Da mesma forma, as letras C (cura de 7 dias) e L (cura de 28 dias) serão utilizadas ao final para determinar o período de cura em câmara úmida. Desta forma quando houver menção, por exemplo, a uma amostra M5-L, refere-se a uma amostra com Pb, curada por 28 dias em câmara úmida sendo posteriormente exposta a uma solução de pH 5. As amostras MB e MR não foram expostas às soluções de diferentes pH e foram utilizadas para avaliação dos efeitos que a adição do Pb causa na resistência das matrizes de cimento. Neste estudo, o efeito do tempo de cura na lixiviação do metal é avaliado pela resistência mecânica à compressão. Para cada ruptura, amostras das soluções foram coletadas. Só então, os blocos foram retirados da solução e submetidos à avaliação da resistência.

A Figura 12 mostra a quantidade de Pb lixiviado de matrizes curadas em câmara úmida, cura C e L.



**Figura 12.** Lixiviação de Pb a diferentes valores de pH, para blocos submetidos a 7(C) e 28(L) dias de cura.

Os resultados do teste de lixiviação demonstram que matrizes com cura L, a quantidade de Pb lixiviado é menor que aquela observada nos casos de cura C. A exceção foi a matriz M8-C, que tem uma eficiência comparável a das matrizes com cura L. Para as demais soluções contendo matrizes com cura C, a quantidade de Pb lixiviado foi 75-80 % maior do aquelas submetidas a cura L (observando M5 e M7, respectivamente). Para períodos de cura L, todos os blocos demonstraram ser eficiente na retenção de Pb, visto que estes níveis estão de acordo com os teores permitidos segundo os padrões brasileiros (NBR 10004/1987)<sup>12</sup> [99]. De forma geral, M5 apresenta os piores resultados, independente do tempo de cura, sugerindo que o pH ácido cause maior lixiviação do metal contido nos blocos. Acerca do efeito do meio externo nas

<sup>12</sup> NBR 10004/1987 Anexo G Listagem nº7- Concentração- limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação, segundo esta NBR o limite máximo para Pb é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

matrizes de argamassa, observou-se que o meio básico apresenta uma menor lixiviação quando comparado ao pH ácido.

Este resultado pode ser explicado pela solubilidade do Pb, fator este que depende da forma como ele está presente na matriz. Na literatura observa-se que  $\text{PbO}_2$  em meio ácido, devido à instabilidade de Pb(IV), tende a gerar sais de Pb(II) com liberação de  $\text{O}_2$  <sup>[100]</sup>. Outros estudos também demonstram uma lixiviação maior que 75 % quando o pH do meio é inferior a 5 <sup>[101]</sup>. Contrariamente, quando Pb encontra-se na forma de hidróxido,  $\text{Pb(OH)}_2$ , o aumento do pH causa uma diminuição na solubilidade <sup>[100]</sup>.

Os resultados revelam uma potencial aplicação destas matrizes em relação ao meio ambiente. Por outro lado, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é necessário avaliar a resistência através de ensaios de compressão. Portanto, após os ensaios de lixiviação, cada bloco foi submetido a ensaios de resistência à compressão. Estes testes permitem uma avaliação da eficiência destes blocos na retenção de metais, assim como a influência destes metais na resistência das matrizes. Os resultados dos testes de compressão para os blocos de cura curta e longa são demonstrados nas Tabelas IX e X, a seguir. No Anexo II e III são apresentados os resultados individuais de cada leitura dos valores das Tabelas IX e X, respectivamente.

**Tabela IX.** Resistência à compressão (MPa) das matrizes: MB, MR, M5, M7 e M8, com 7 dias de cura em câmara úmida,  $\sigma$  dos resultados.

Tempo (dias)	Resistência à Compressão (MPa)				
	MB-C	MR-C	M5-C	M7-C	M8-C
<b>7</b>	32,0 ± 1,06	31,7 ± 0,91	29,7 ± 1,09	38,1 ± 0,85	36,6 ± 1,01
<b>14</b>	28,3 ± 1,97	32,0 ± 1,04	29,8 ± 1,01	28,1 ± 0,88	37,1 ± 1,00
<b>21</b>	39,7 ± 0,89	32,0 ± 0,86	37,7 ± 0,99	32,7 ± 0,92	29,6 ± 0,97
<b>28</b>	45,3 ± 1,01	42,3 ± 0,89	33,3 ± 0,87	26,5 ± 0,83	26,3 ± 0,89

**Tabela X.** Ensaios de resistência à compressão (MPa) das matrizes: para os blocos: MB, MR, M5, M7 e M8, com 28 dias de cura em câmara úmida,  $\sigma$  dos resultados.

Tempo (dias)	Resistência à Compressão (MPa)				
	MB-L	MR-L	M5-L	M7-L	M8-L
<b>7</b>	29,6 ± 0,86	37,2 ± 1,09	33,7 ± 0,89	27,7 ± 0,89	26,6 ± 0,77
<b>14</b>	35,5 ± 0,89	37,7 ± 1,01	27,6 ± 0,97	28,1 ± 0,67	29,4 ± 0,92
<b>21</b>	32,9 ± 0,91	43,1 ± 0,99	29,9 ± 0,98	36,4 ± 1,04	27,5 ± 0,88
<b>28</b>	30,0 ± 0,92	45,7 ± 0,87	21,7 ± 1,01	35,6 ± 2,25	29,2 ± 0,85

Dois fatores são observados nos ensaios de resistência à compressão. Em geral, blocos com cura L apresentaram uma maior resistência. A maior resistência se deve ao fato de que a hidratação das partículas do cimento anidro continua ocorrendo com o passar do tempo <sup>[53]</sup>. Essa observação é comum em outros estudos e experimentos sobre concreto e cimento encontrados na literatura <sup>[44, 87 e 102]</sup>.

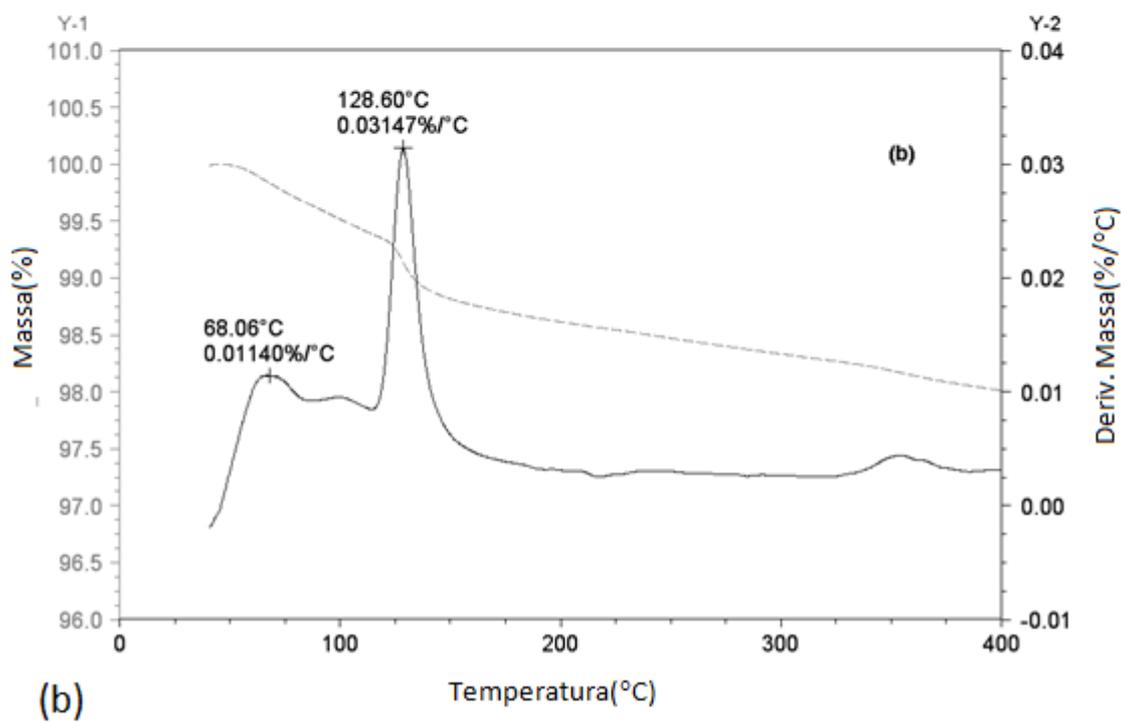
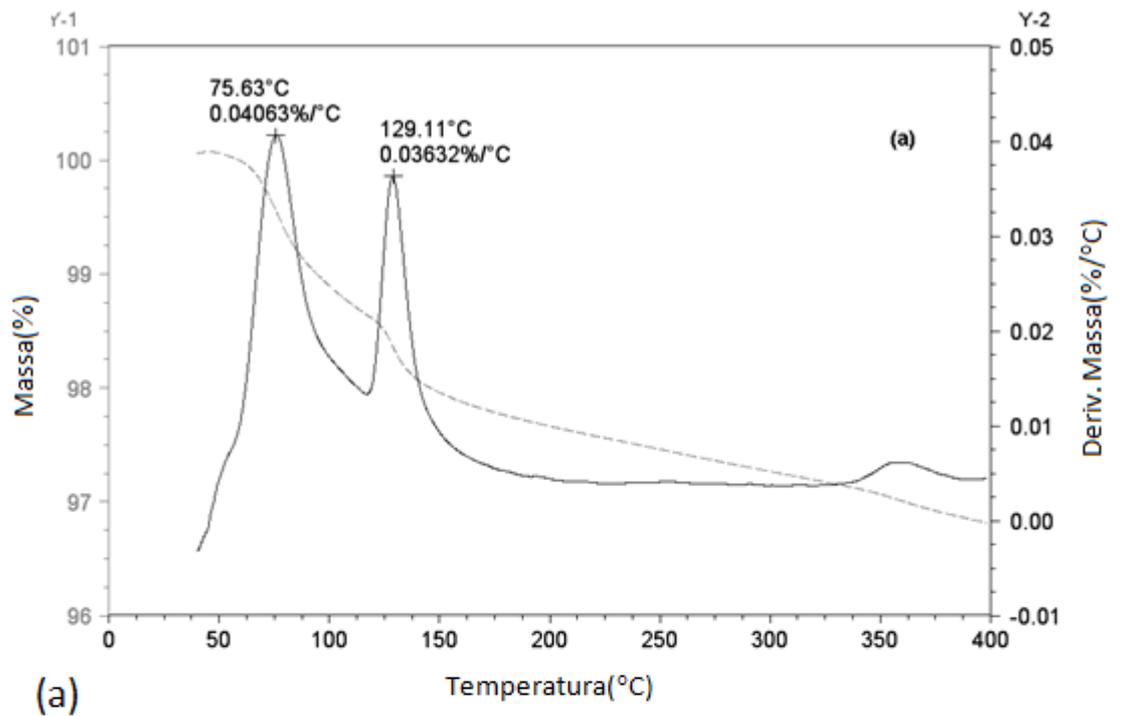
Por outro lado, os dados obtidos demonstraram que a resistência dos blocos MB-C é comparável ou, em alguns resultados, é maior do que as observadas para blocos MR-C. Esse resultado sugere que a adição de Pb é favorável, devido ao fato de fornecer uma resistência adicional para blocos com cura C, vide Tabela IX. Para o mesmo período de cura, os blocos que sofrem a ação do pH exibem, independente do pH no qual ficaram mantidos, uma queda na resistência, sugerindo que o ambiente externo reduz a resistência das matrizes. Para as primeiras idades (7 e 14 dias), o efeito do pH é menos evidente, mas para períodos de cura L, o efeito do pH é claramente observado, resultando em um decréscimo na resistência, provavelmente devido ao retardo do endurecimento da pasta.

Para períodos de cura L, Tabela X, o efeito negativo do metal é bastante claro. É observado que a resistência das matrizes MB-L decresce em relação as matrizes MR-L. Neste caso, é observado um aumento da resistência nas primeiras idades, 7 e 14 dias, seguido de um decréscimo após 21 e 28 dias de cura. Resultados similares são encontrados na literatura para estudos de cinética de hidratação <sup>[103]</sup>. Neste caso, o fenômeno observado foi que após o tempo de cura, metais em matrizes de cimento podem influenciar o mecanismo de resistência e permeabilidade das matrizes, ou seja, porosidade e hidratação.

Esses resultados demandam uma análise da microestrutura das argamassas para uma investigação mais aprofundada dos efeitos do Pb na

matriz de cimento. Na literatura, observa-se em diversos estudos que há possibilidade deste metal atuar na estrutura dos blocos sobre duas formas principais que causariam a queda na resistência: a adição do metal poderia causar uma maior incorporação de água pela pasta ou o metal provocaria uma substituição isomórfica entre o metal e outro constituinte da matriz de cimento.

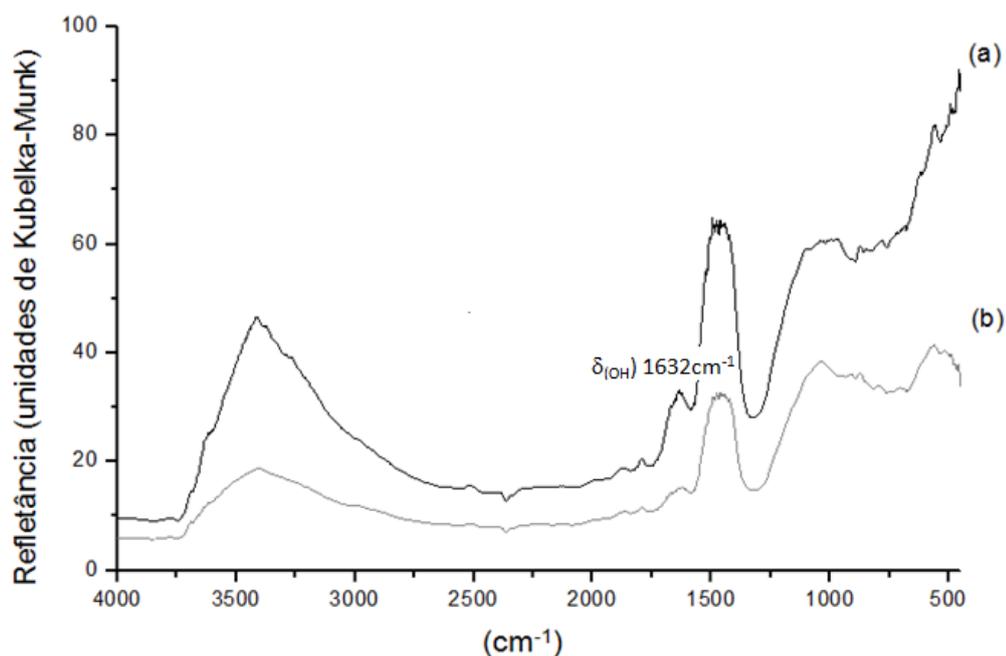
Com relação à primeira hipótese, a adição do metal gerando maior absorção de água pela pasta, essa hidratação em excesso, aumenta a porosidade da mesma e tem influência negativa na mistura de cimento e argamassa <sup>[104-106]</sup>. A hidrólise aumenta a porosidade da pasta permitindo: (i) a lixiviação de hidratos como o hidróxido de cálcio, isto, é portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ ; e (ii) a descalcificação de silicatos de cálcio hidratado ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Nota-se que o fator porosidade também pode favorecer a mobilidade dos componentes para o meio externo, favorecendo reações de degradação do cimento <sup>[107]</sup>. Para entender a influência da presença de Pb na hidratação da pasta, análises de TGA dos blocos estudados foram realizadas. As amostras foram aquecidas até temperatura de 400°C a fim de quantificar a água incorporada pelo sistema contendo ou não Pb, Figura 13.



**Figura 13.** Termograma: (a) água-cimento e (b) água-cimento-Pb.

A Figura 13 demonstra que a perda de água no sistema água-cimento-Pb é praticamente a mesma quando comparada ao sistema água-cimento (0,08-

0,04 %), estando de acordo com o que é observado na literatura [108-109]. Esses resultados sugerem, portanto, que a presença de Pb não favorece à retenção de água pela pasta. A interação da água com os blocos também foi avaliada por DRIFTS, permitindo uma avaliação da água presente na superfície da pasta, Figura 14.

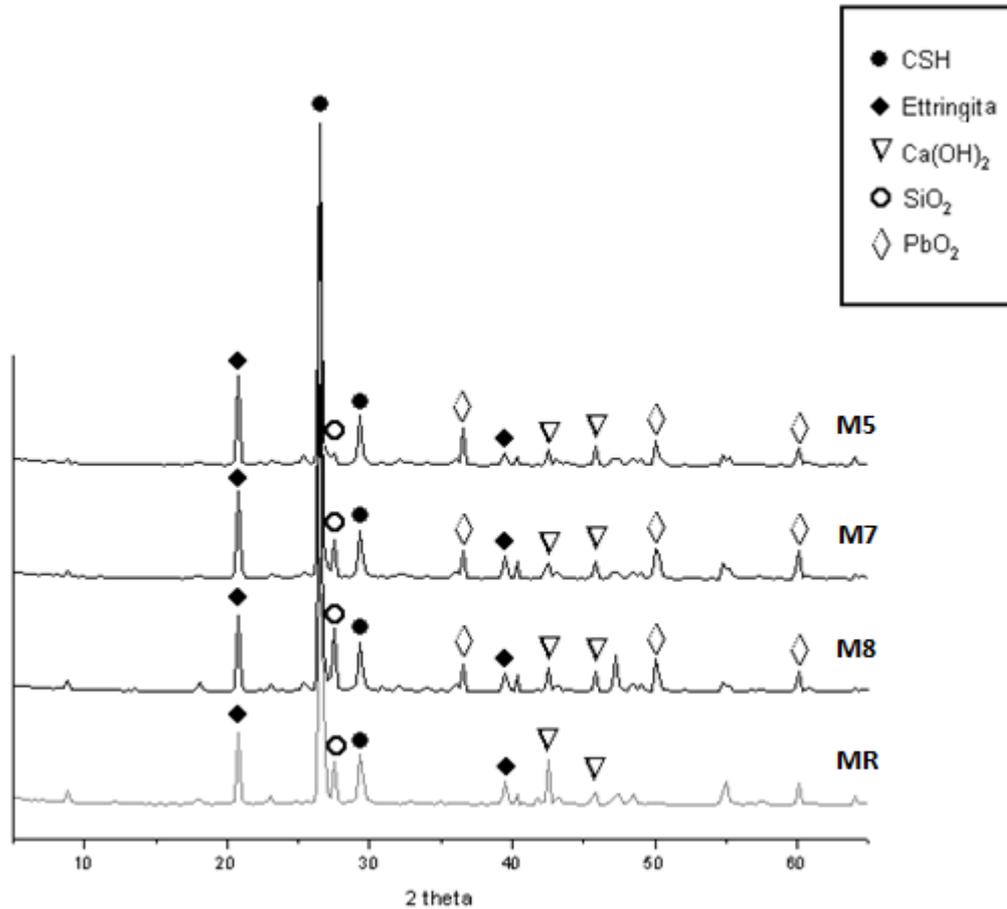


**Figura 14.** Espectros de DRIFTS dos sistemas: (a) água-cimento e (b) água-cimento-Pb.

Na Figura 14 observa-se a banda de deformação  $\delta_{(OH)}$  centrada em 1632  $\text{cm}^{-1}$ , associada à presença de moléculas de água detectada na amostra contendo Pb. Esses resultados corroboram com os obtidos no termograma de TGA, indicando que a presença de Pb em matrizes de argamassa aparentemente não causa uma maior incorporação de água pela pasta, não acarretando uma redução em sua resistência mecânica.

Outra possibilidade da queda da resistência nas matrizes de argamassa pode ser atribuída à substituição isomórfica entre Pb e outro constituinte da

pasta, como Ca, por exemplo. Vários estudos têm avaliado a interação de Pb e Ca em matrizes à base de cimento. A formação de leadhilita ( $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) e de hidróxido de carbonato de Pb hidratado ( $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e outros constituintes não identificados de sais de Pb foram apontados em estudo na literatura <sup>[110]</sup>. Estes produtos foram formados pela incorporação/adsorção química e re-dissolução de espécies de Pb. A estrutura de resíduos cimentados contendo Pb (II) e outros metais foram também avaliados na literatura: íons de Pb foram homogeneamente dispersos no silicato de cálcio hidratado na matriz por absorção ou precipitação <sup>[111]</sup>. Outros estudos sugerem que Pb geralmente troca com cálcio em diversas fases de hidratação do cimento <sup>[112]</sup>. No presente estudo, para entender de forma mais clara a estrutura da argamassa e as diferenças que a adição de Pb e o meio externo podem causar nas matrizes, realizaram-se análises de XRD, onde foram observadas as fases do cimento após as matrizes serem submetidos às soluções, Figura 15.



**Figura 15.** Difratoigramas de raios X das amostras M5, M8, M7 e MR.

De acordo com os difratogramas, os sinais detectados podem ser atribuídos à calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), silicatos de cálcio hidratados ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \geq 3$ ), ettringita ( $5\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e  $\text{SiO}_2$ . A atribuição dos sinais referentes aos constituintes da matriz de cimento está também de acordo com difratogramas encontrados na literatura <sup>[109, 113-114]</sup>. Nas amostras M8, M7 e M5, é possível observar a presença de platerinita ( $\text{PbO}_2$ ). Os resultados obtidos por XRD demonstram que a lixiviação aparentemente não afeta a estrutura cristalina da matriz nas amostras com Pb, como é apresentado em alguns estudos <sup>[105-108]</sup>. Contudo, mudanças na composição do cimento podem ser avaliadas. A fim de estudar a microestrutura dos blocos e possíveis mudanças na composição causada pela adição de Pb ao sistema, análises de

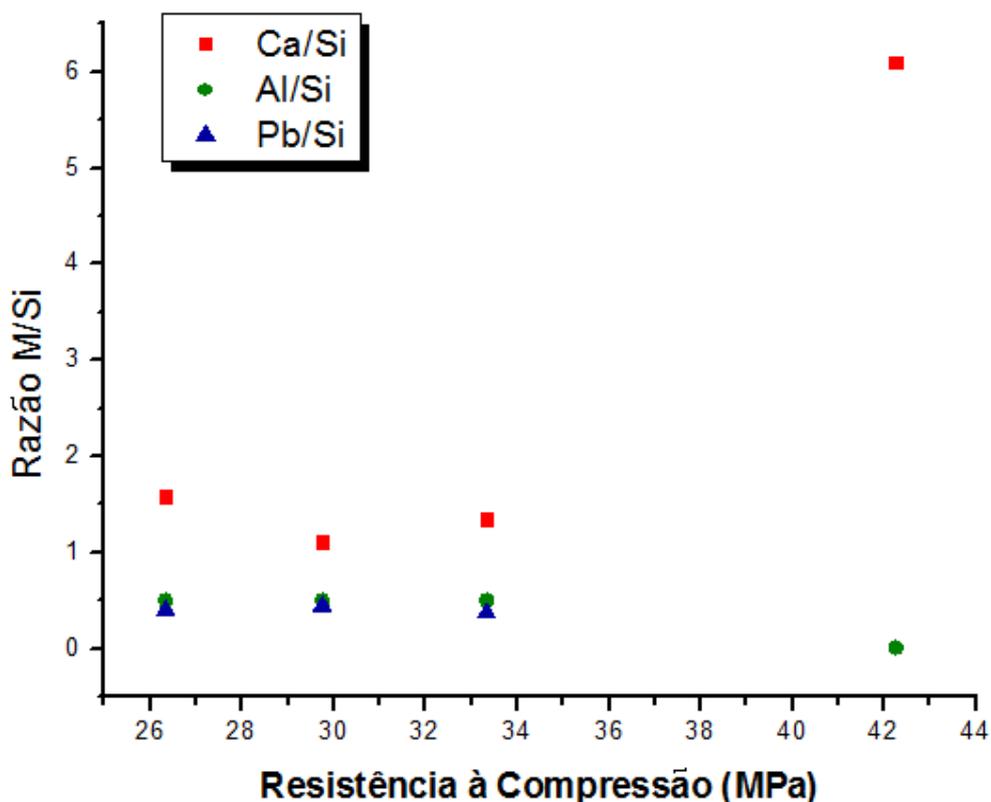
XRF foram realizadas. Após análise da resistência mecânica das matrizes, amostras foram coletadas, da parte externa e interna dos blocos. O conteúdo de Ca, Al e Fe foram monitorados devido a sua importância no cimento e na argamassa. O conteúdo destes elementos foi expresso em termos de razão metal/Si (M/Si), uma vez que Si ( $\text{SiO}_2$ ) é estável nas condições de pH nas quais se trabalhou. Os resultados são expressos em termos de razão de intensidade e apresentados na Tabela XI.

**Tabela XI.** Razão M/Si em matrizes de argamassa, medida por XRF.

<b>Amostra</b>	<b>Ca/Si</b>	<b>Al/Si</b>	<b>Fe/Si</b>	<b>Pb/Si</b>
<b>M5-L externo</b>	1,34	0,04	0,17	0,37
<b>M5-L interno</b>	1,75	0,05	0,16	0,39
<b>M8-L externo</b>	1,58	0,05	0,14	0,40
<b>M8-L interno</b>	1,75	0,05	0,16	0,40
<b>MR externo</b>	6,37	0,01	0,46	-
<b>MR interno</b>	6,02	0,06	0,44	-

Os resultados da análise de XRF demonstraram que as matrizes de argamassa são homoganeamente distribuídas. Existe uma maior concentração de Ca em matrizes nas quais Pb não foi adicionado e não expostas a meio externo agressivo. O cimento possui uma estrutura bastante complexa, mas é sabido que Ca é um dos principais constituintes do cimento. A composição mineral é basicamente constituída por alita ou tricálcio silicato ( $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ ), belita ou dicálcio silicato ( $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ ), tricálcio aluminato  $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$  e a fase ferrita ou tetracálcio aluminato de ferro  $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A porcentagem é em torno

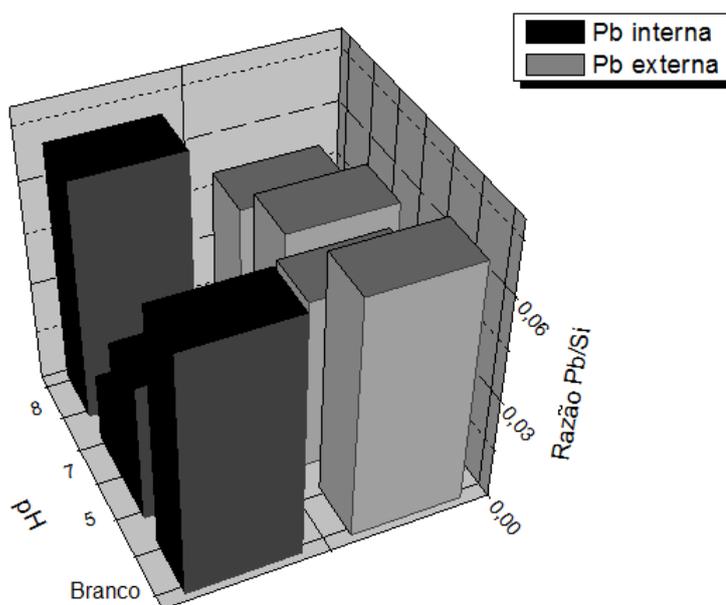
de 45 e 60%, 15 e 30%, 6 e 12%, e 6 e 8%, respectivamente [104, 115-116]. O produto majoritário é a fase silicato, silicato de cálcio hidratado ( $\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) é o principal constituinte das matrizes de cimento e o principal responsável pela sua resistência [104, 116]. Desta forma, a relação entre as resistências à compressão e o conteúdo dos metais nas matrizes medido por XRF (parte externa das matrizes) foram correlacionado, os resultados são apresentados na Figura 16.



**Figura 16.** Correlação entre resistência à compressão e os metais constituintes da matriz de cimento M/Si, M = Ca, Al e Pb.

Estes resultados sugerem que a redução da razão Ca/Si pode contribuir para a queda na resistência. A lixiviação de cálcio é um processo de degradação que consiste na progressiva dissolução da matriz de cimento como consequência da migração dos íons cálcio por soluções agressivas. Este fenômeno é normalmente observado em soluções agressivas [111, 117-118] como é

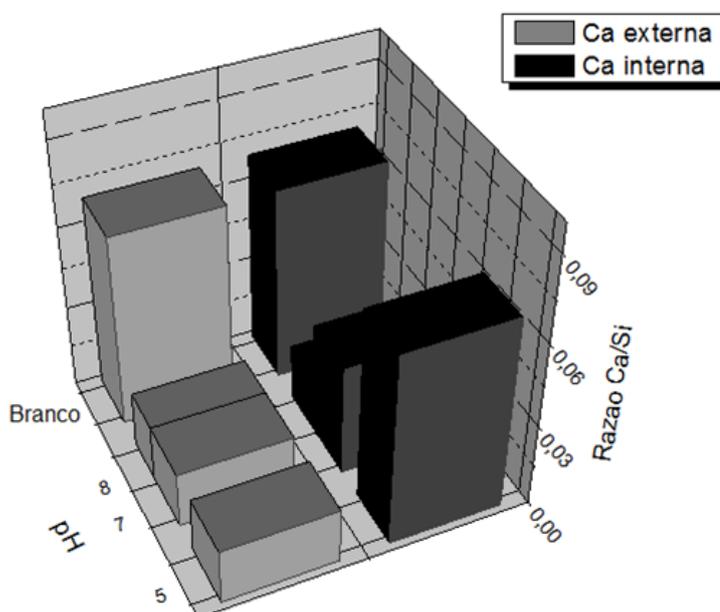
o caso do presente estudo. Na literatura, foi relatado que pHs baixos podem causar a solubilidade de  $\text{Ca}^{+2}$  nas fases calcita/portlandita [119-120]. O comportamento do Pb é diferente: quando há um pH elevado, existe uma tendência à formação de óxidos como  $\text{PbO}_2$ , por exemplo, enquanto um decréscimo de pH, favorece à geração de  $\text{Pb}^{+2}$  [121]. Para entender o comportamento desses dois metais em nossas matrizes, o efeito da lixiviação foi expresso em termos de Pb/Si e Ca/Si, na parte interna e externa das matrizes, após a submissão das matrizes a diferentes pHs, ilustrado nas Figuras 17 e 18, abaixo, respectivamente.



**Figuras 17.** Razão Pb/Si na parte externa e interna nas matrizes de argamassa submetidas a diferentes pH.

Observa-se, de acordo com a Figura 17, que o teor de Pb nas partes interna e externa das matrizes de argamassa que não foram expostas a nenhuma solução (branco) é praticamente o mesmo. Isto sugere que o Pb presente nas matrizes está inicialmente homogêneamente distribuído ao longo

das matrizes, sofrendo uma variação deste distribuição quando é colocado em contato com soluções de diferentes valores de pH. Na parte interna das matrizes, o conteúdo de Pb aparentemente é reduzido em pH ácido, provavelmente migrando da matriz para o meio externo. Ao contrário, o meio alcalino (pH 8) aparenta não afetar a razão Pb/Si, quando comparada ao branco. Com relação à parte da superfície externa, a variação ao longo dos pHs estudados mostrou ser menos significativa, provavelmente devido à compensação do Pb migrado da parte interna para externa das matrizes de argamassa.

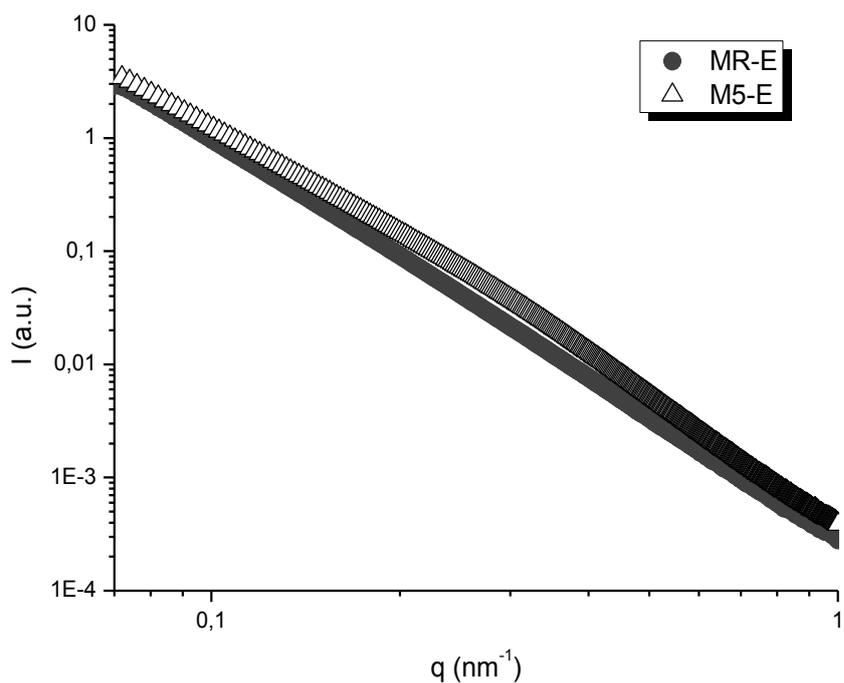


**Figuras 18.** Razão Ca/Si na parte externa e interna nas matrizes de argamassa submetidas a diferentes pH.

Similar ao comportamento do Pb, as amostras branco para Ca apresentam uma distribuição uniforme do metal na parte interna e externa.

Porém, neste caso, o Ca demonstra possuir uma maior tendência a lixiviar, nas condições utilizadas no estudo, considerando que a redução de Ca é observada na parte interna e externa das matrizes. Diferente do Pb, na parte interna, o conteúdo de Ca em pH 7 e 8 é menor do que em pH 5. Isto pode ser explicado devido ao pH destas soluções aumentarem muito rapidamente, embora o pH tenha sido monitorado semanalmente. É importante salientar que o conteúdo de Pb na parte externa de matrizes que foram expostas a soluções de diferentes pH são maiores do que o conteúdo de Ca, sob as mesmas condições. Na parte interna, o conteúdo é comparável para todos os pHs estudados, excetuando pH 5, onde o conteúdo de Ca é maior. Os resultados de XRF indicam que há migração de Pb para a parte externa das matrizes de argamassa de pH 5, 7 e 8, e que esta migração aumenta com o decréscimo do pH. No caso de Ca, um conteúdo menor é observado na superfície externa para todos os sistemas. Portanto, a migração na parte interna parece ser menos afetada do que em pH elevado, provavelmente devido à solubilidade de  $\text{Ca}^{+2}$  na fase calcita/potlandita, como foi comentado anteriormente.

A dimensão fractal em matrizes de argamassa foi também determinada através do uso da técnica de SAXS, exemplificada pela Figura 19, para matrizes MR e M5, ambas da parte externa. Nesta figura há correlação de  $I(q) \times q$ ; onde  $I(q)$  representa a intensidade ou magnitude do vetor de espalhamento  $q$ , o qual representa a dimensão (de forma ou estrutura) dependendo da reação na qual se encontra.



**Figuras 19.** Perfil da curva de SAXS, correlacionando  $I(q) \times q$ , amostra da parte externa das matrizes MR e M5.

Tomando a região intermediária da curva de SAXS, os valores de coeficiente  $\alpha$  (inclinação) foram calculados para os diferentes sistemas: MR, MB, M8, M7 e M5, da parte externa e interna. Este coeficiente está relacionado com a geometria fractal das matrizes, como apresentado na Tabela XII.

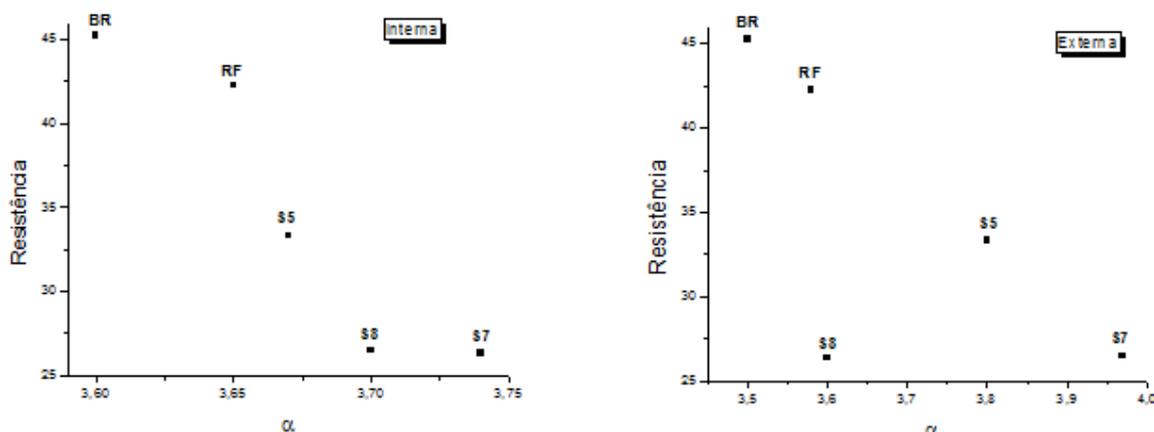
**Tabela XII.** Valores de  $\alpha$  da parte interna e externa das matrizes.

	Interna		Externa	
<b>MR</b>	3,60		3,58	
<b>MB</b>	3,65	3,03	3,5	3,15
<b>M5</b>	3,67	3,31	3,8	3,35
<b>M7</b>	3,70	3,20	3,97	3,31
<b>M8</b>	3,74		3,6	3,13

Através dos resultados de SAXS apresentados na Tabela XII, são observadas duas regiões distintas: uma região mais densa ( $\alpha = 3,6$ ) e outra região menos densa ( $\alpha = 3,03$ ). Na matriz MR (sem Pb) essas duas regiões não são observadas, ou seja a parte interna e a parte externa destas matrizes são homogêneas, pois possuem densidades similar. Este comportamento nos faz supor que a presença de Pb modifica a estrutura destas matrizes. Na amostra M8, o ambiente interno tem um comportamento similar, o que nos permite supor que nestas matrizes o pH tem influência maior que a presença do metal.

A Tabela XII evidência a influência do pH nas matrizes, amostras MB, M5, M7 e M8. A parte externa demonstra ser menos densa que a parte interna, provavelmente, devido ao contato contínuo com o ambiente agressivo do meio externo. Contudo, é importante observar que a simples adição de Pb às matrizes provoca a modificação na estrutura das mesmas, pois como é observado na matriz MB, há duas regiões distintas, com diferentes densidades, diferindo da amostra MR.

A Figura 20 apresenta a correlação entre a resistência e os valores de  $\alpha$ , determinados pelos dados de SAXS para região interna e externa das amostras analisadas.



**Figura 20.** Correlação entre a resistência e o diâmetro de partícula determinados pelos dados de SAXS.

De acordo com a Figura 20, o comportamento na parte interna e externa das matrizes é similar: quando Pb está presente, existem modificações de resistência e valores de  $\alpha$ . Esta queda na resistência é maior em matrizes com exposição às soluções de diferentes pH. Nas mesmas amostras são observadas mudanças nos valores de  $\alpha$ . Estas mudanças demonstram que as regiões com diferentes densidades não são favoráveis à resistência das matrizes, diferente das regiões homogêneas que apresentam uma resistência maior.

O estudo piloto nos possibilita observar que a técnica de solidificação possibilitou a imobilização de Pb. Porém, a introdução deste metal na matriz resultou na queda da resistência, não por uma hidratação em excesso da pasta, mas, pela troca deste metal com outros metais característicos do cimento, sugerindo que o meio externo é de extrema importância na estabilização da

pasta. Em relação ao meio externo, observa-se que em pH mais próximo do pH neutro, há uma estabilização eficiente do Pb na matriz de argamassa.

O estudo teve continuidade com a avaliação de materiais com possível capacidade pozolânica (crisotilas e zeólitas) e com a ampliação dos metais estudados (Cr, Ni e Mn).

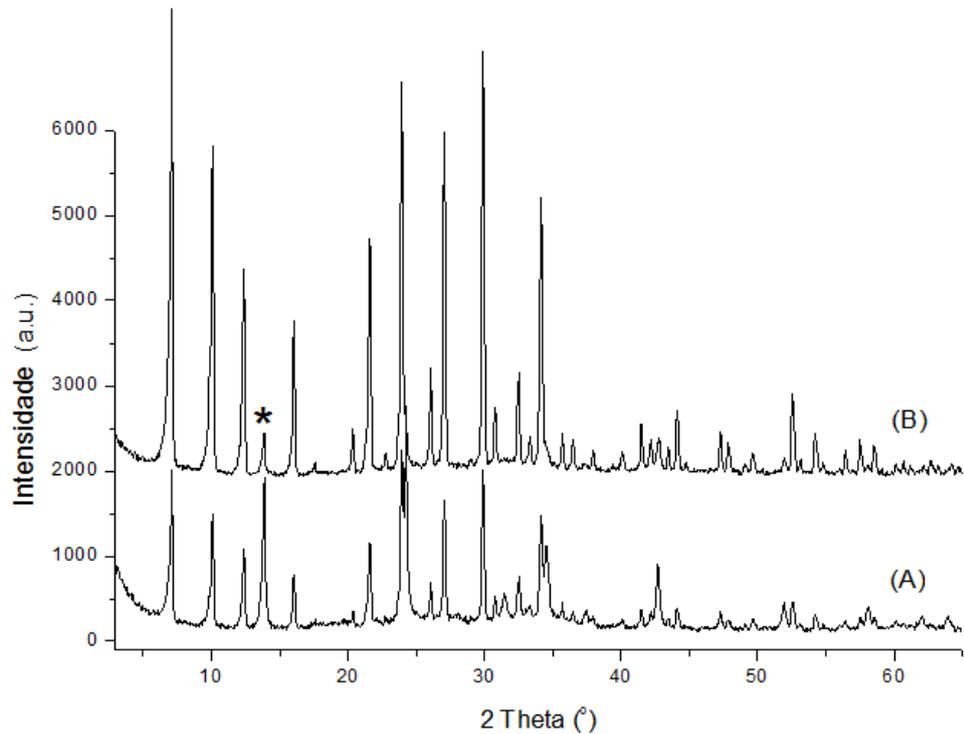
## **CAPÍTULO 5**

### **5. Estudo de zeólita A e crisotilas – síntese da zeólita A e caracterização da zeólita A e crisotilas**

Nesta etapa foi realizada a síntese da zeólita e caracterização das zeólitas e crisotilas, com o objetivo de compreender melhor a estrutura de cada material avaliado.

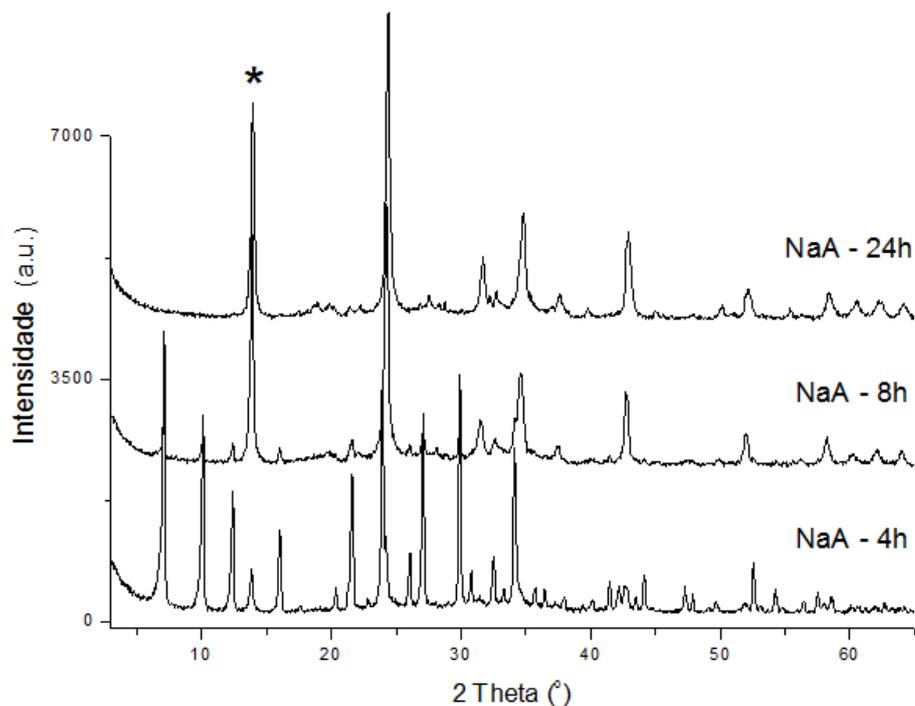
#### **5.1 Síntese e caracterização das zeólitas**

A Figura 21 apresenta os padrões de difratogramas (XRD) de zeólitas sintetizadas usando como fase aquosa o resíduo de flotação de mina, nominalmente (a) zeo-borra, resíduo de flotação utilizado na forma diretamente na síntese da zeólita e (b) zeo-filtrada, resíduo filtrado antes da realização da síntese da zeólita. Em ambas as sínteses, o material obtido apresenta características de dois tipos diferentes de zeólitas; zeólita NaA e Sodalita - HS(\*). Na Figura 22 é possível observar que na amostra zeo-borra, há predominância de formação de estrutura da zeólita soladita, que é termodinamicamente a fase mais estável.



**Figure 21.** Padrão de difração de zeolite sintetizada com resíduo: (A) diretamente e (B) resíduo do filtrado.

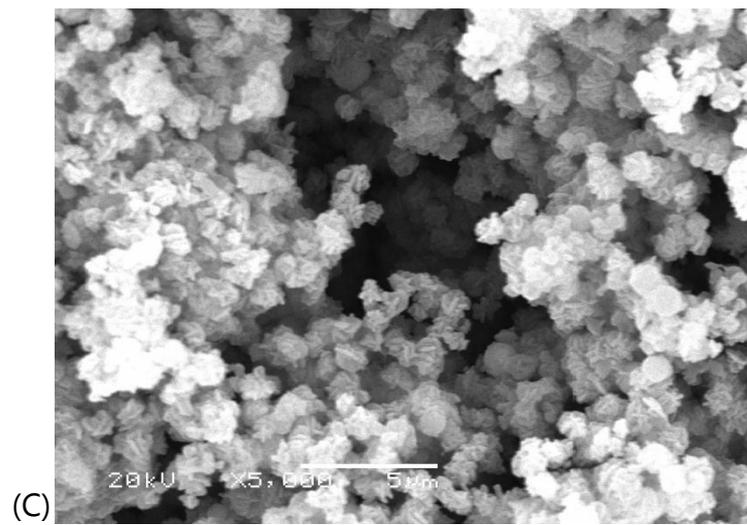
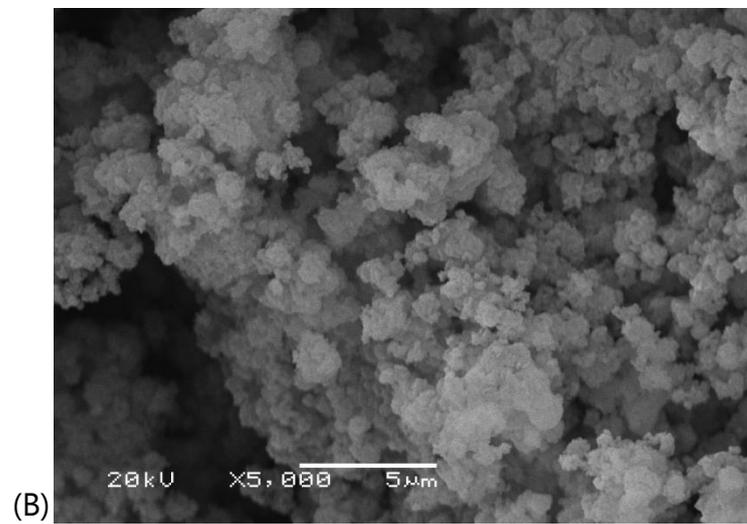
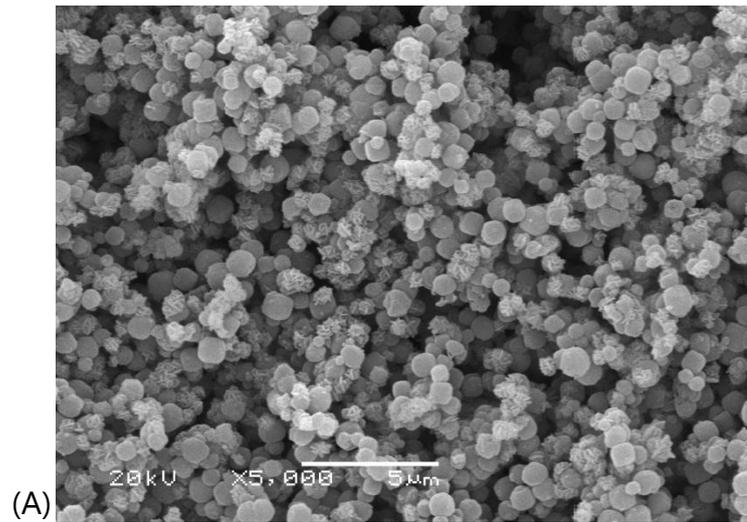
A Figura 21 apresenta a influência do tempo na síntese da zeólita NaA. Podemos observar, que com o aumento do tempo de síntese ocorre a diminuição da fase NaA e, conseqüentemente, o aumento da fase HS, até apresentar apenas a fase HS após 24 horas de síntese, resultado esperado devido à maior estabilidade desta zeólita <sup>[122]</sup>, estando de acordo com a regra de *Ostwald*. Muitas substâncias podem existir em formas polimórficas variadas, mas tendem a cristalizar-se para outras estruturas mais estáveis (de menor energia) por transformações sucessivas <sup>[123]</sup>.



**Figura 22.** Difratogramas de raios X de zeólitas com 4, 8 e 24 h de síntese, respectivamente NaA-4h, NaA-8h e NaA-24h.

Para estas amostras o valor da área específica também foi determinado pelo método BET. Os valores obtidos são relativamente baixos, entre 20-30  $\text{m}^2/\text{g}$ , porém semelhantes aos observados na literatura <sup>[124]</sup>.

A Figura 23 apresenta as micrografias dos materiais sintetizados para os diferentes tempos de síntese.



**Figura 23.** Micrografias das zeolitas: (A) NaA-4h, (B) NaA-8h e (C) NaA-24 h. Aumento de 5.000×.

De acordo com a Figura 23, cristais cúbicos típicos da zeólita NaA foram obtidos apenas para as sínteses de NaA-4h. Para as sínteses NaA-8h e NaA-24h, os cristais esféricos da HS predominam.

Através da análise de EDS verificou-se que a distribuição de Al e Si em todas as amostras, independente do tempo de síntese é bastante homogênea.

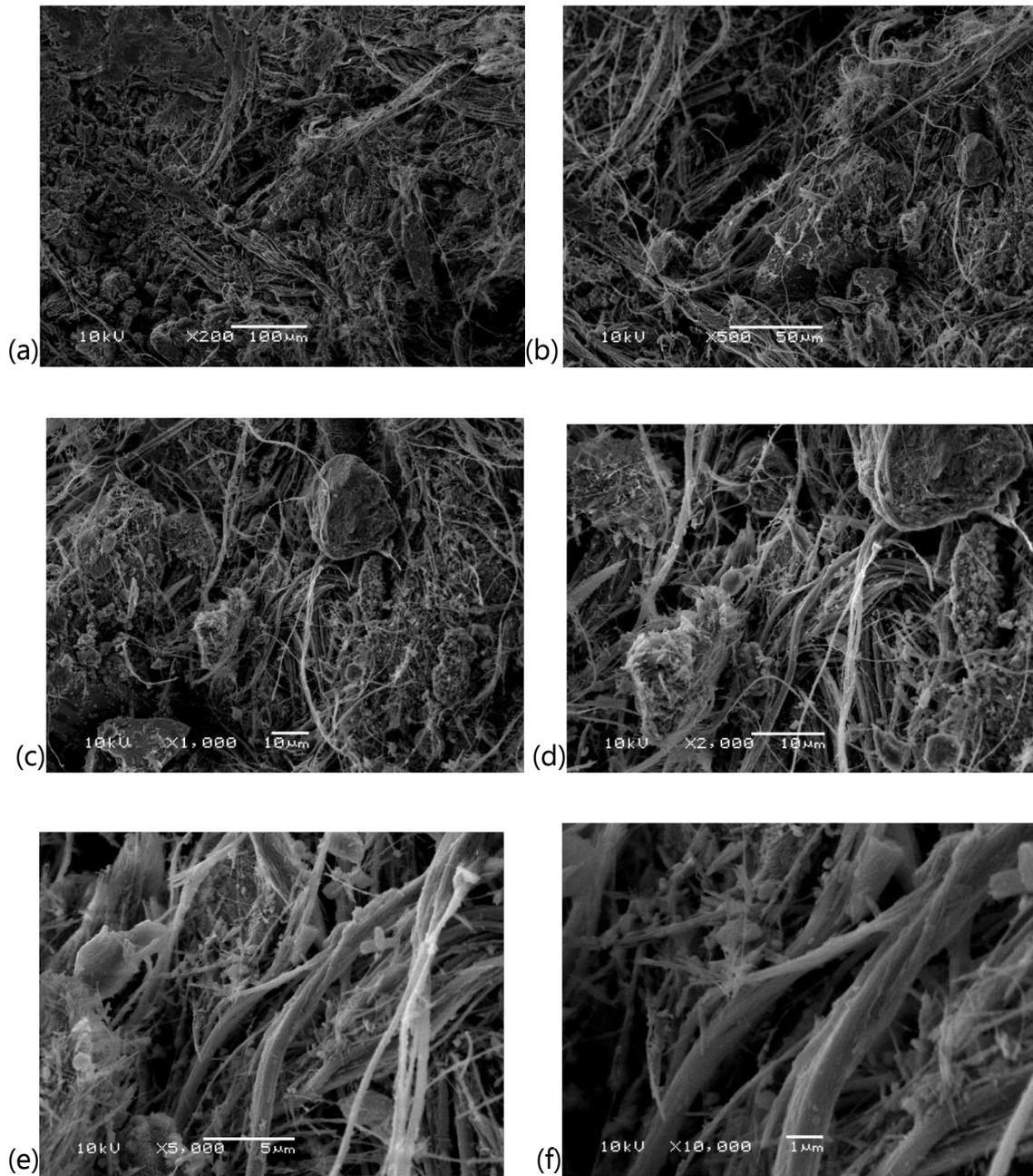
**Tabela XIII.** Dados dos teores de Si e Al das amostras de zeólitas sintetizadas.

	Elementos (%)	
	Si	Al
<b>NaA-4h</b>	39,40	60,6
<b>NaA-8h</b>	40,34	59,66
<b>NaA-24h</b>	42,68	57,32

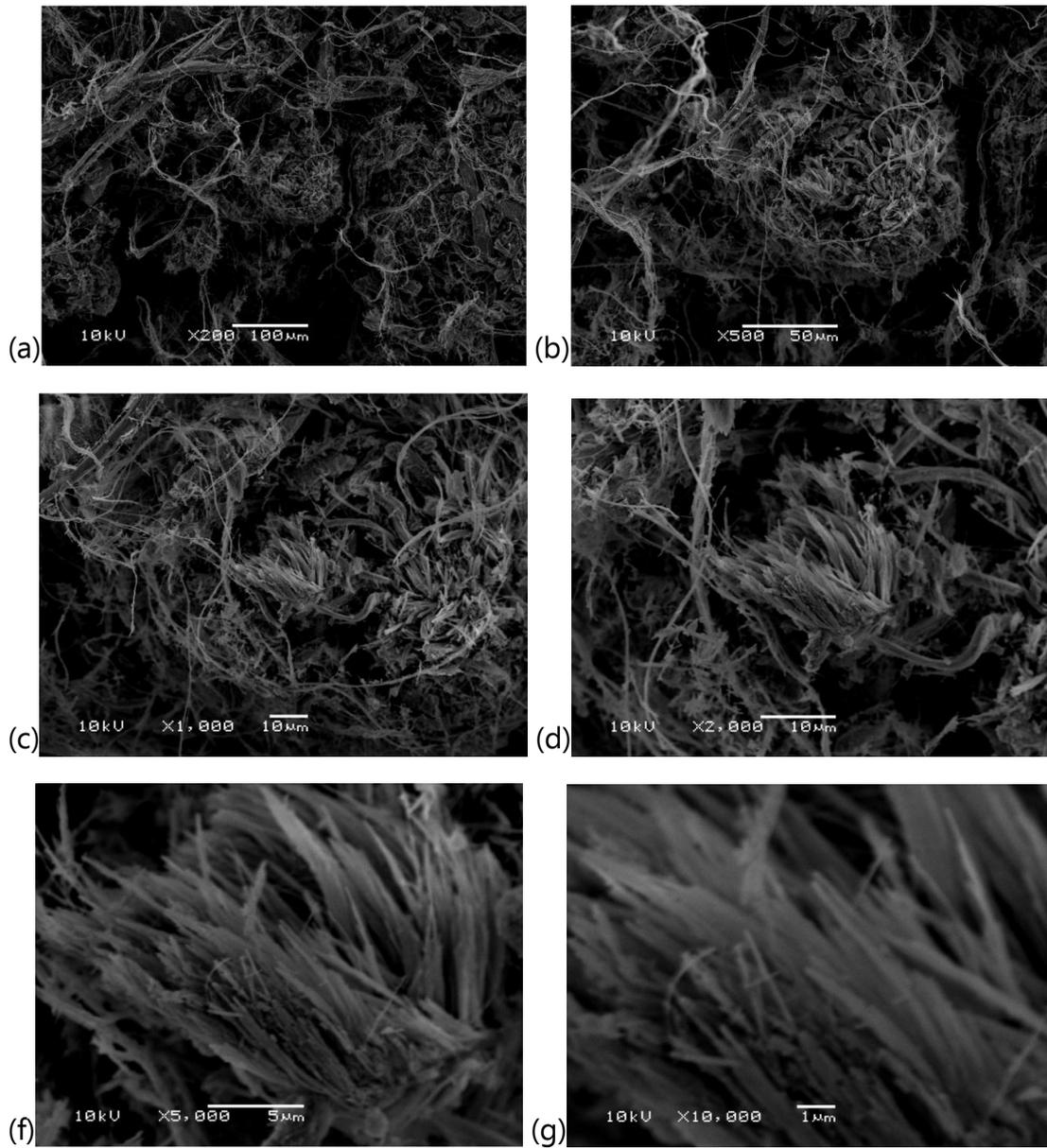
Para avaliação em matrizes à base de cimento a zeólita sintetizada a partir de borra com 4 horas de síntese foi preterida em relação às demais. A primeira escolha se deu principalmente devido ao fato de trabalhar com o resíduo *in natura*, esta escolha também acaba por não acrescentar mais uma etapa na síntese. O tempo de 4 horas foi escolhido, porque formou a zeólita com a qual se almejava trabalhar, Zeólita-A, e não oferece mudança significativa no teor Si e Al, na técnica em que as amostras foram avaliadas.

## 5.2 Caracterização da Crisotila

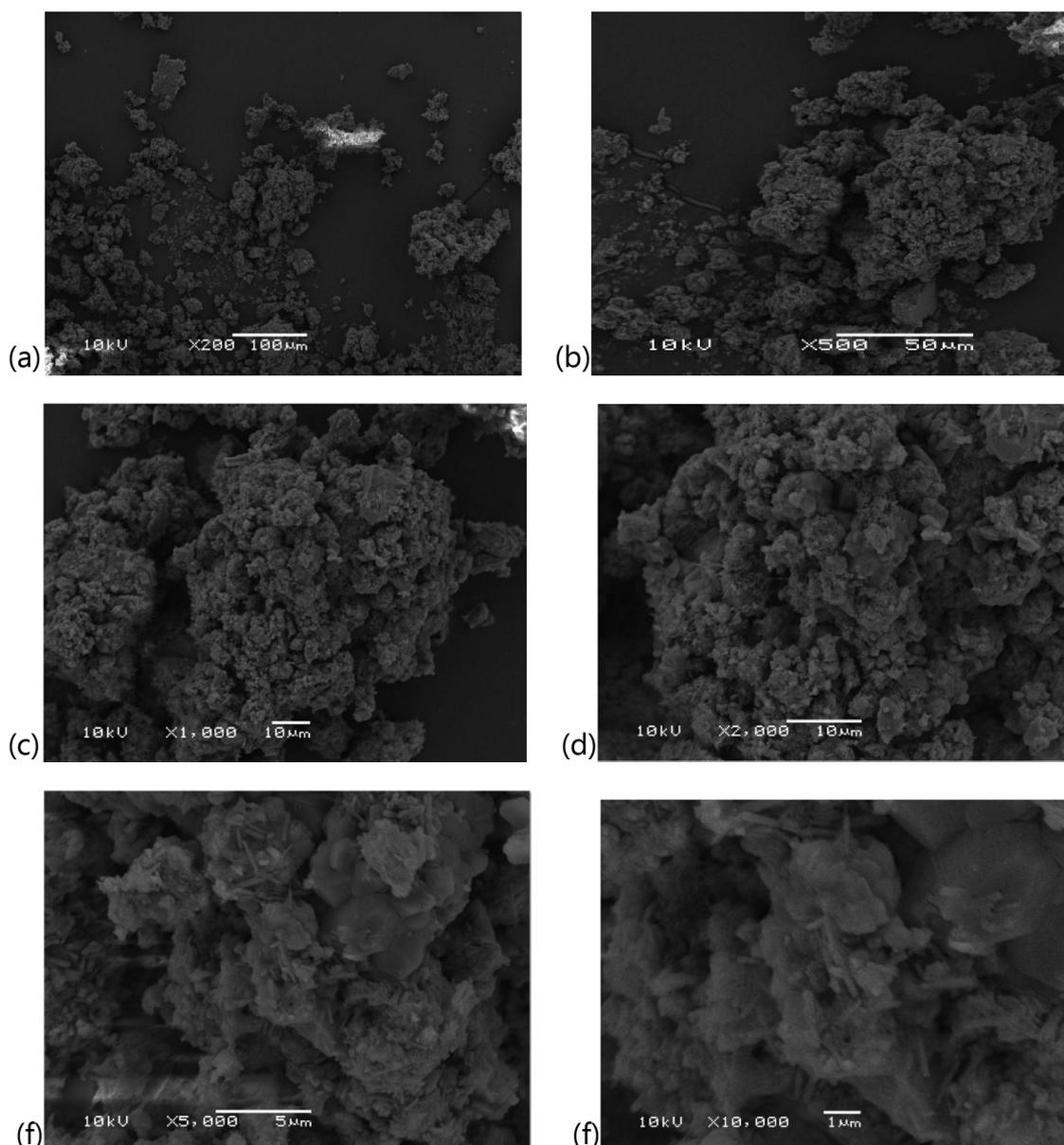
Três amostras de crisotila, denominadas CB5R, CB5R-AB e CB7 foram investigadas, as duas primeiras amostras apresentavam crisotila na forma fibrosa, com fibras aparentes a olho nu, diferente da amostra CB7, na qual a amostra tinha aparência de pó finamente dividido. As micrografias nas Figuras 24-26 apresentam a morfologia do material recebido em estudo.



**Figura 24.** Micrografias da amostra de crisotila CB5R, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.



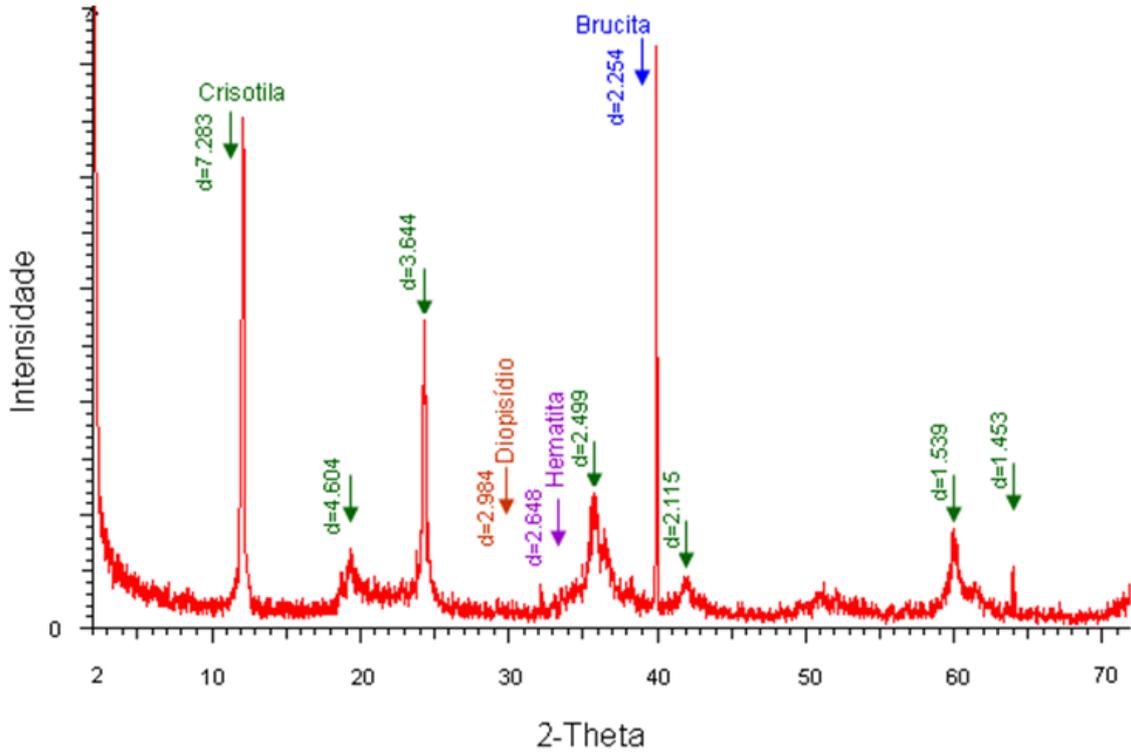
**Figura 25.** Micrografias da amostra de crisotila CB5R-AB, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.



**Figura 26.** Micrografias da amostra de crisotila CB7, aumentos de (a) 200×, (b) 500×, (c) 1.000×, (d) 2.000×, (e) 5.000× e (f) 10.000×.

De acordo com as Figuras 24-26, se pode confirmar as formas fibrosas das crisotilas CB5R-AB e CB5R, também é possível confirmar que a crisotila CB7 possui tamanhos de partículas menores do que as demais.

A análise de XRD confirma o padrão típico de crisotila, Figura 27.

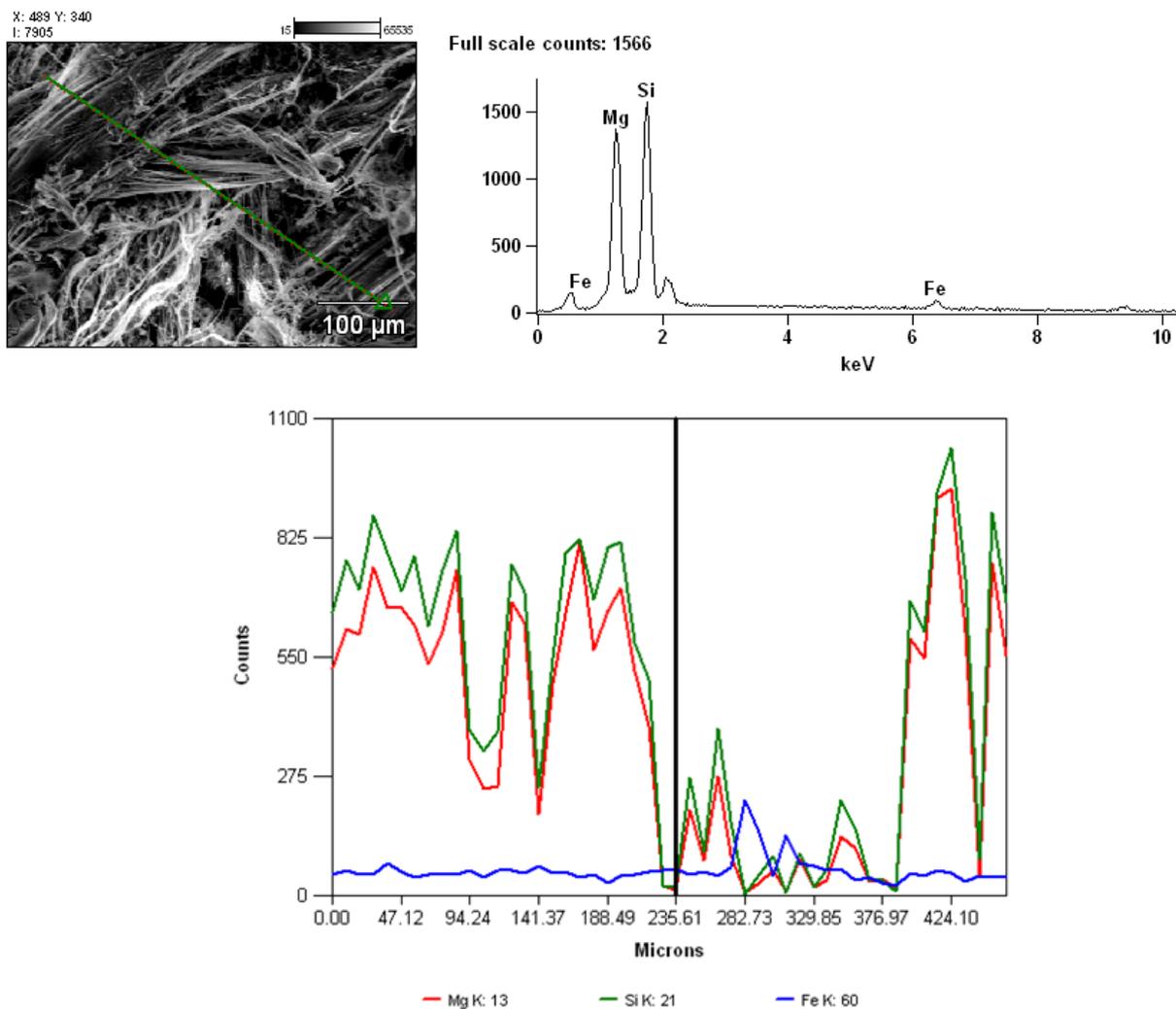


**Figura 27.** Difratoograma típico da crisotila.

A crisotila, como mencionado no Capítulo 1, é um silicato de magnésio. A caracterização das amostras através de MEV-EDS confirmou a presença de Mg e Si para todas as amostras, Tabela XIV). Através da análise de EDS, fez-se uma varredura da amostra, verificou-se que a distribuição destes dois elementos é homogênea ao longo de todas as amostras, representada pela amostra CB5R-AB nas Figuras 28 e 29. Os resultados encontrados corroboram com os dados da literatura para caracterização das crisotilas <sup>[125-127]</sup>.

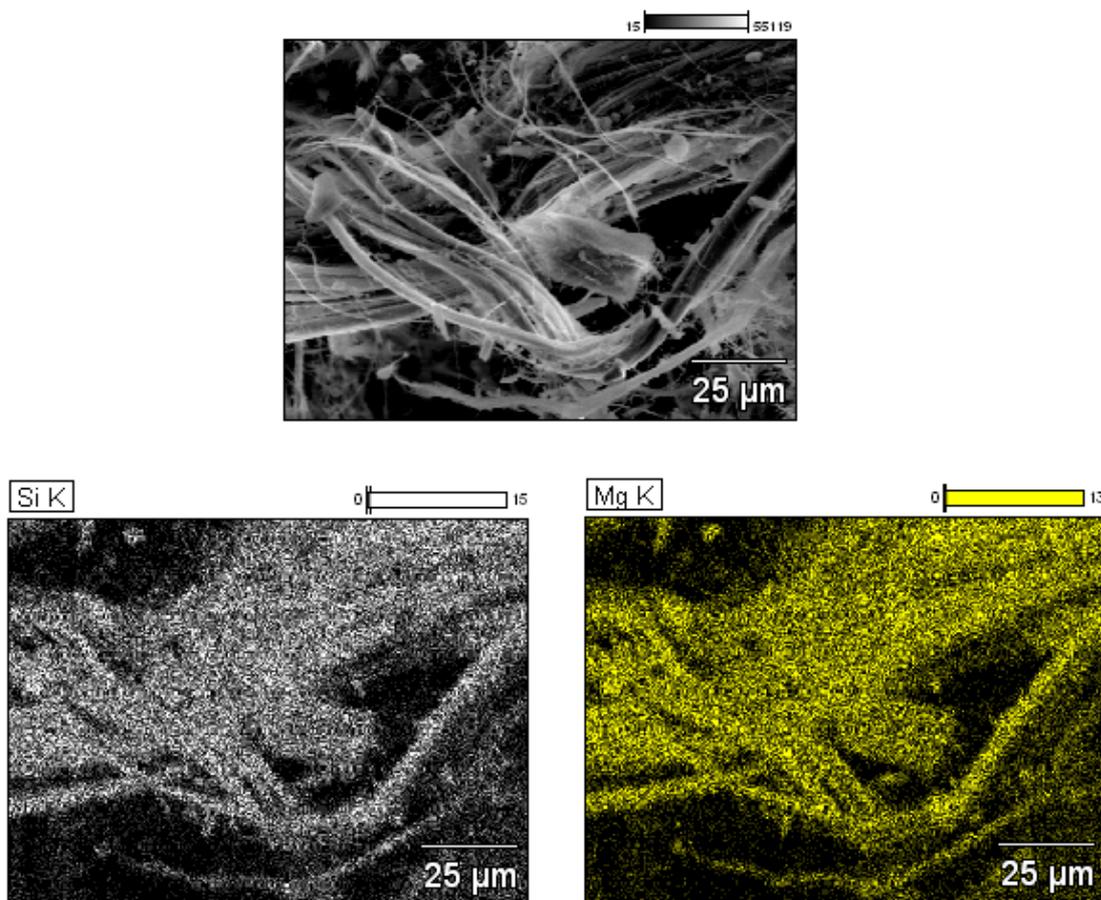
**Tabela XIV.** EDS, varredura dos teores de Si e Mg das amostras de crisotilas avaliadas.

	Elemento (%)	
	Si	Mg
<b>CB5R-AB</b>	38,98	61,02
<b>CB5R</b>	38,31	61,69
<b>CB7</b>	38,63	61,37



**Figura 28.** Distribuição de Si e Mg ao longo da amostra de crisotila CB5R.

O ferro encontrado nestas amostras é devido ao material com o qual o suporte da amostra, *stub*, é feito. Isto se confirma pela imagem na qual os elementos estão destacados e se observa a presença de ferro (linha azul da Figura 28) sem perturbações significativas.



**Figura 29.** Varredura apresentando a distribuição de Si e Mg nas amostras de crisotila CB5R, avaliada por EDS.

Para avaliação em matrizes à base de cimento, todas as amostras de crisotila recebidas, CB5R-AB, CB5R e CB7 foram avaliadas na forma *in natura*, para compreensão das mudanças que as diferentes morfologia da fibra podem acarretar na resistência das matrizes.

## CAPÍTULO 6

### 6. Avaliação de crisotila e zeólitas adicionadas às matrizes a base de cimento – ensaio de resistência

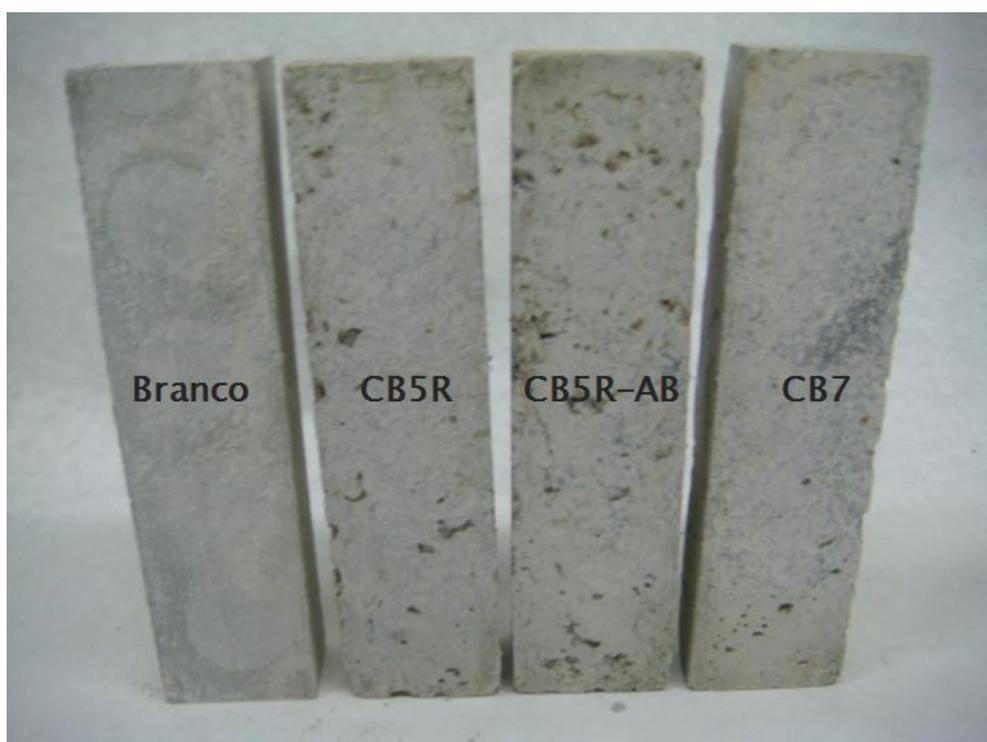
Nesta etapa do estudo, a zeólita sintetizada em laboratório e as demais crisotilas foram adicionadas (10 %) as matrizes à base de cimento para posterior avaliação da resistência. A seguir, algumas imagens dos matrizes moldadas para esta avaliação.

Na Figura 30, observa-se as matrizes sintetizados com zeólitas. Ao se avaliar esses blocos verifica-se que existem poros aparentes na superfície, diferente do que normalmente é observado quando se molda matrizes à base de argamassa sem aditivos.



**Figura 30.** Matrizes com zeólita adicionada moldados para avaliação de resistência à flexão e na compressão.

As matrizes que foram modificadas com as diferentes tipos de crisotilas são apresentadas nas Figura 31. Pode-se observar nesta figura que a matriz onde a crisotila CB7 é adicionada é aquela que mais se aproxima da matriz referência, em relação aos poros visíveis a olho nu, observados na superfície destas matrizes.



**Figura 31.** Matrizes Branco (MB) e com as diferentes crisotilas avaliadas, CB5R, CB5R-AB e CB7, moldados para avaliação de resistência à flexão e na compressão.

Após a moldagem das matrizes, a avaliação da resistência à tração na flexão e à compressão foi realizada (Figura 11, Capítulo 3). As matrizes sem aditivos potencialmente pozolânicos e sem metais foram denominadas matrizes branco (MB) e matrizes com metais (MM). Nestas, o teor de metal (Ni, Mn e Cr) foi fixado em 10 % m/m. As matrizes que receberam os aditivos foram assim denominadas: (MZ) para zeólita sintetizada, (MCB5R-AB) para matrizes com crisotila CB5R-AB, (MCB5R) para matrizes com crisotila CB5R e (MCB-7) para

matrizes com crisotila CB7. Os resultados de resistência à flexão e na compressão obtidos para estas matrizes estão apresentados na Tabela XV.

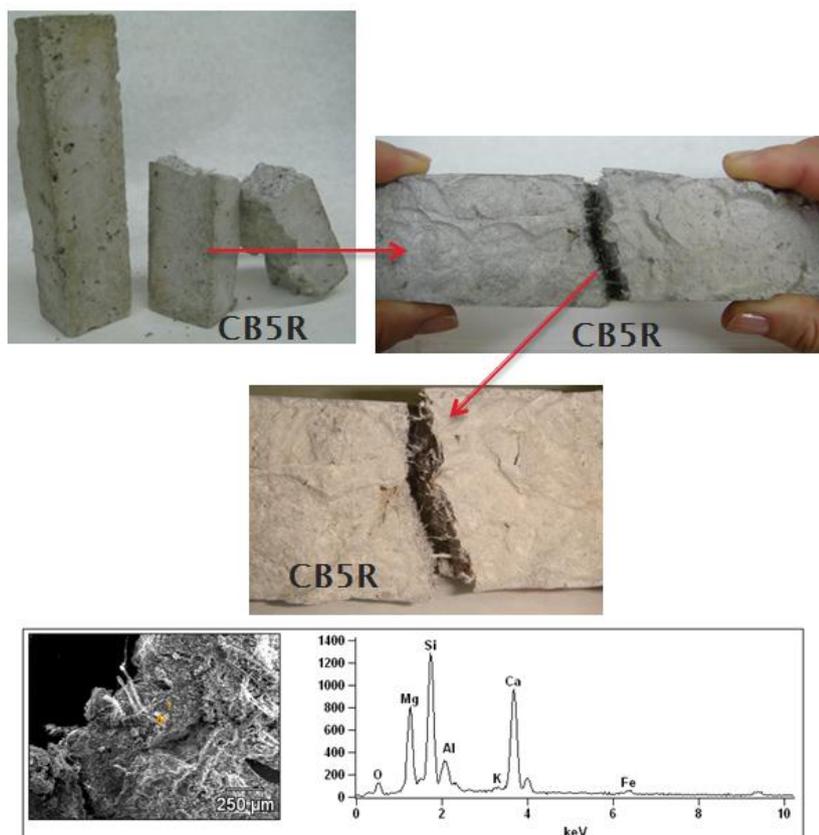
**Tabela XV.** Resistência à tração na flexão e à compressão, realizados nas matrizes com zeólita e crisotila adicionadas,  $\sigma$  dos resultados.

Amostra	Resistência à flexão (kN)	Resistência à compressão (kN)
MB	1,92	43,9
MZ	2,14	45,7
MC5R	1,56	29,3
MC5R-AB	1,72	35,9
MCB-7	2,10	53,9
MM	1,4	25,7

Os resultados demonstram que a adição da zeólita na matriz apresenta melhora em comparação ao resultado obtido pela matriz sem aditivos (MB). A melhora se observa principalmente no aumento da resistência à flexão,  $\cong 11$  %. Na resistência à compressão, essa melhora foi pouco significativa:  $\cong 4$ % maior. No caso das crisotilas, somente a crisotila CB7 (MCB-7) apresenta melhora na resistência, em comparação à matriz MB  $\cong 9$  e  $23$  % de aumento nas resistências à flexão e compressão, respectivamente. As demais crisotilas avaliadas, CB5R-AB e CB5R pioram a resistência tanto na flexão quanto na compressão. Para as matrizes MCB5R-AB, em comparação à matriz MB, a resistência à flexão diminuiu cerca de  $\cong 20$  % e na resistência à compressão à queda na resistência foi ainda muito significativa:  $\cong 30$  % menor. Na matriz MCB5R, a queda na resistência foi pouco significativa, em comparação com a MB: a diminuição foi de  $\cong 10$  % na resistência à flexão e  $\cong 18$  % na compressão. Contudo, o pior efeito no que diz respeito à resistência foi observado pela presença de metais à

matriz, resultado que se observa na amostra MM, onde houve uma redução de  $\cong$  de 27 e 41 % nas resistências à flexão e compressão, respectivamente.

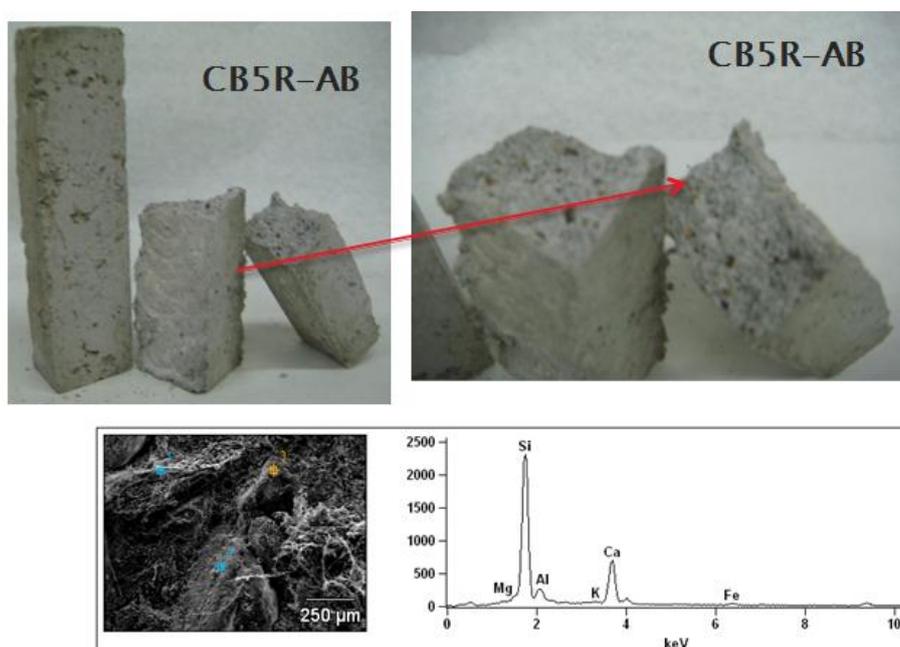
Quanto aos aditivos, esses resultados demonstram que aparentemente uma granulometria menor do material é preterida para obtenção de maior resistência na matriz. Isto se observa para as matrizes nas quais foram adicionadas zeólitas: MZ e crisotila CB-7. Comparando-se os resultados de resistência, tanto à flexão quanto na compressão, para as matrizes nas quais a crisotila em diferentes granulometrias foram adicionadas, observa-se com mais clareza a influência da morfologia do material adicionado. A amostra CB-7 foi aquela que obteve os melhores resultados, seguida pela amostra CB5R e CB5R-AB. Este último apontamento pode ser ilustrado pelas imagens das Figuras 32-34.



**Figuras 32.** Matrizes moldadas com crisotila CB5R (MCB5R), imagens e análise de MEV-EDS, varredura da amostra.

A Figura 32 demonstra que, após a ruptura das matrizes MCB5R, as fibras de crisotila ficaram aparentes a olho nu. A análise por EDS comprova a existência de Ca, principal elemento constituinte do cimento, e de Si e Mg, principais constituintes da crisotila.

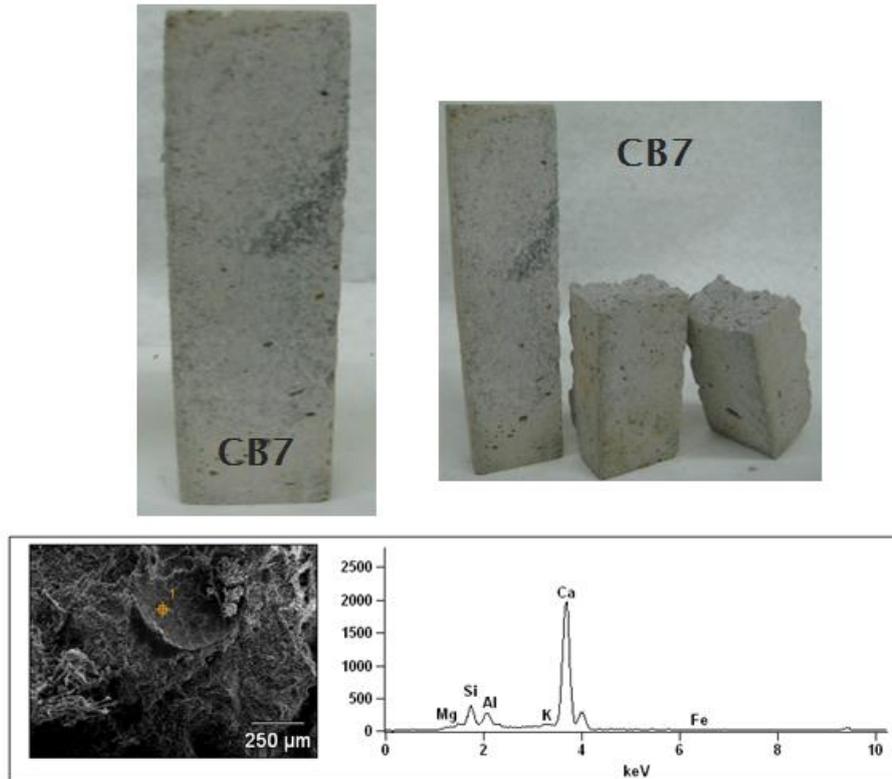
Resultado semelhante é apresentado na Figura 33. Porém, quando a crisotila CB5R-AB (amostra MCB5R-AB) é adicionada na pasta, resulta em uma matriz que apresenta poros bastante aparentes, vide Figura 33, na sua superfície. Após a ruptura, as fibras são menos visíveis a olho nu, diferindo do observado na Figura 32. Contudo, ainda é possível vê-las sem auxílio de microscópio.



**Figuras 33.** Matrizes moldadas com crisotila CB5R-AB (MC-AB): imagens e análise por MEV-EDS.

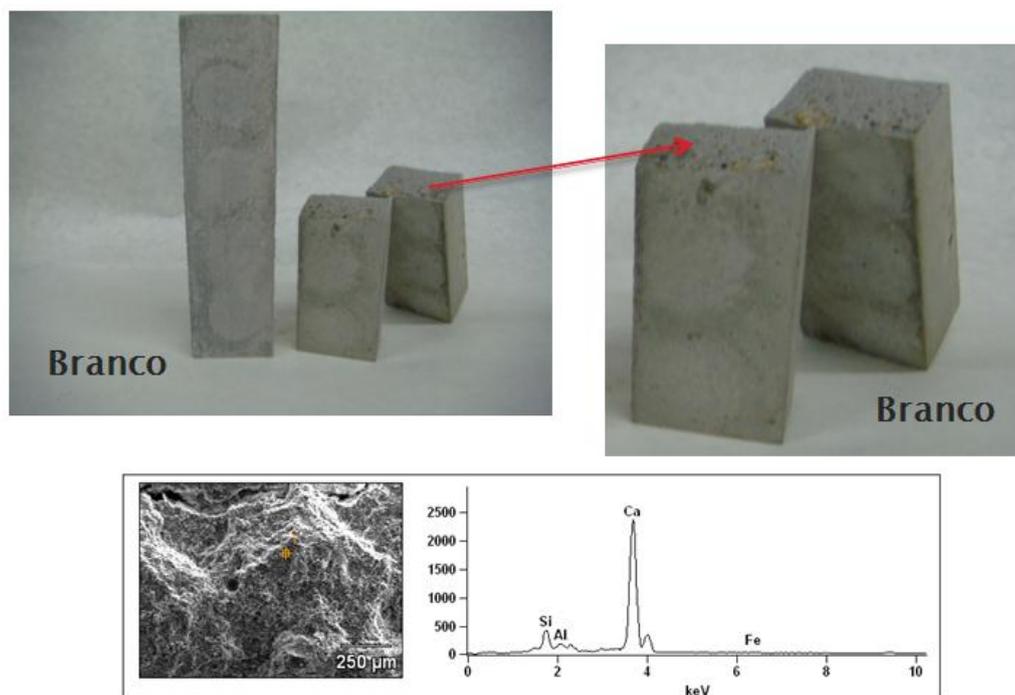
A Figura 34 apresenta imagens das matrizes moldadas com adição de crisotila CB7 (amostra MCB-7). Estas tem visualmente mais semelhança física

com a matriz MB. Não há poros aparentes na superfície externa da matriz e as fibras não são evidentes a olho nu na superfície da parte exposta após a ruptura.



**Figuras 34.** Matrizes moldadas com crisotila CB7 (MCB-7): imagens e análise de MEV-EDS.

Para termos de comparação, a Figura 35 apresenta as matrizes de argamassa moldadas sem aditivos (MB).



**Figuras 35.** Matrizes de argamassa, sem utilização de aditivos, MB.

Para todas as amostras de crisotila adicionada ao cimento, citando MCB5R, MCB5R-AB, MCB-7, e também para matrizes MR foram realizadas análises de EDS. Os resultados são apresentados na Tabela XVI.

**Tabela XVI.** Elementos que constituem as amostras sem crisotila (MB) e com crisotilas adicionadas, varredura da amostra.

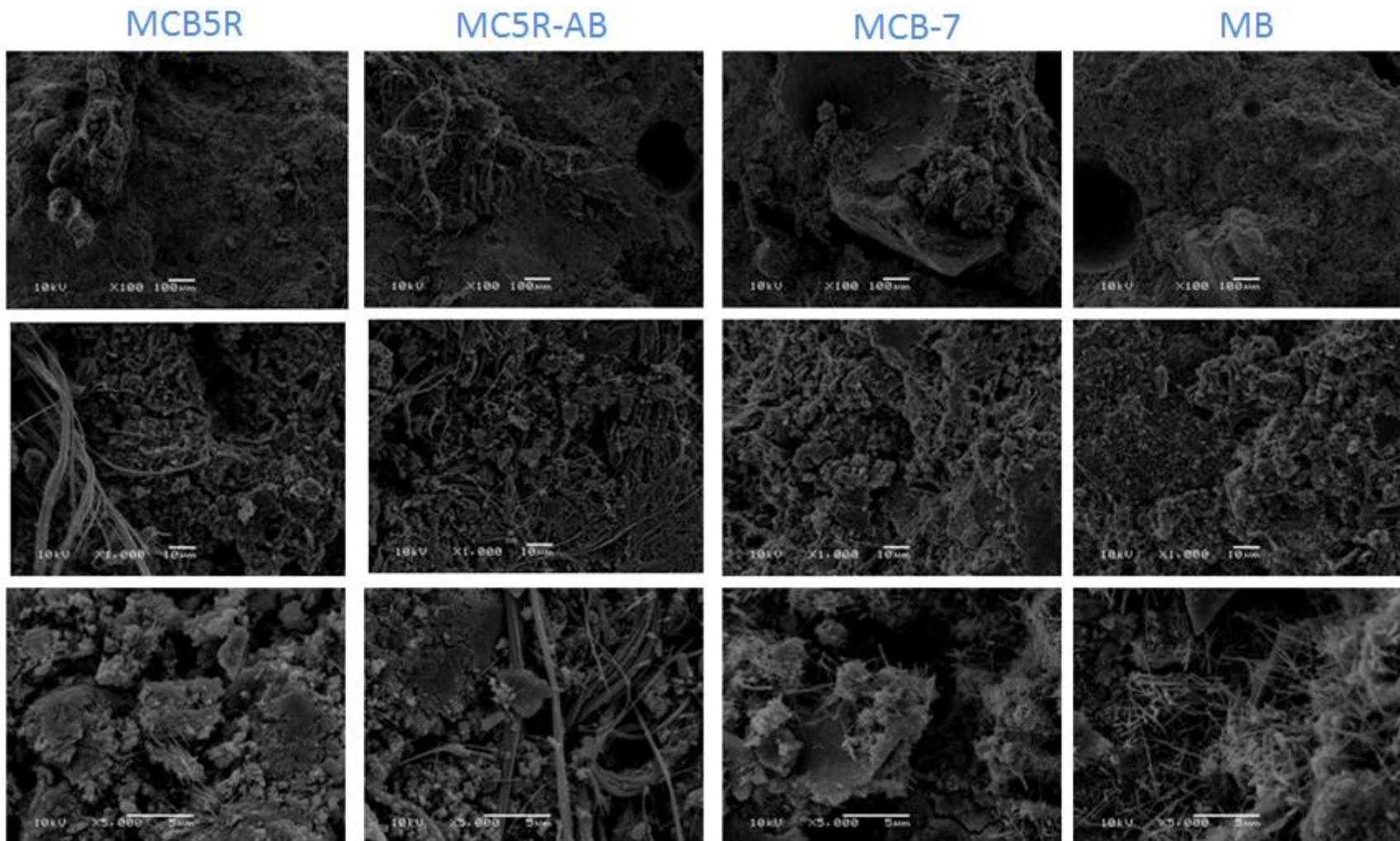
Amostra	Elemento (%)					
	Si	Mg	Ca	K	Fe	Al
MB	8.07	-	88.7	-	2.12	1.01
MCB5R	33.8	21.74	38.5	1.02	2.52	2.29
MCB5R-AB	43.4	10.8	30.7	0.84	2.11	9.34
MCB-7	8.31	0.60	88.29	1.08	0.66	1.06

A Tabela XVI apresenta um resultado bastante interessante: a constituição química das matrizes MB e MCB-7 é semelhante. Esse resultado

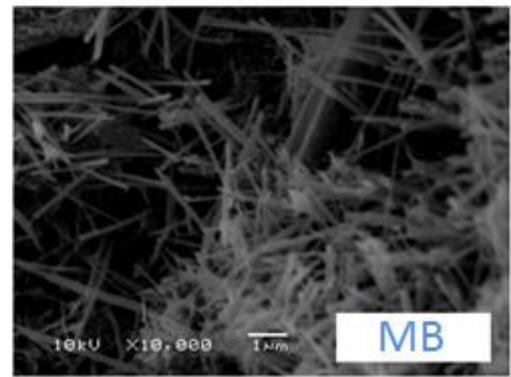
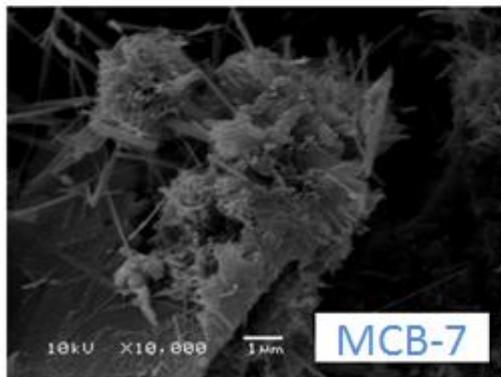
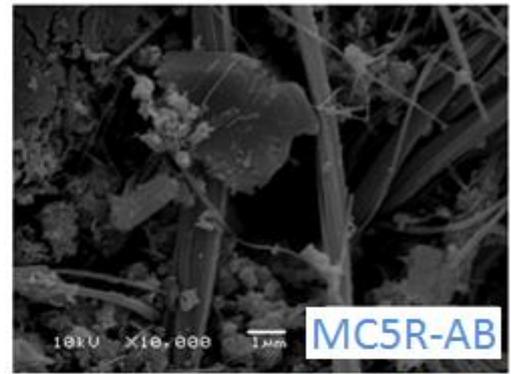
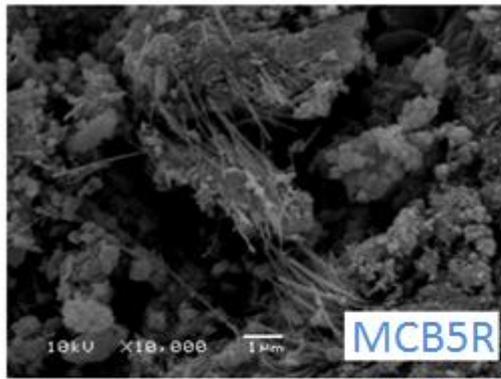
pode estar relacionado com a melhor resistência apresentada por esta última, em comparação às demais matrizes, nas quais as outras amostras de crisotila foram adicionadas, vide Tabela XV.

Em última análise, a Figura 36 apresenta a análise de MEV da parte interna das amostras nas quais as diferentes crisotilas foram. Da mesma forma, a MB foi incluída para fins de comparação.

Ainda na Figura 36, pode-se observar a formação dos cristais de etringita na matriz MB (formação evidente no aumento de 5000X). A formação destes mesmos cristais é observada na matriz MCB-7. Na Figura 37 esta formação é observada mais nitidamente. Com aumento de 10.000X, nota-se também que a amostra MB aparenta ter mais cristais de etringita do que a matriz MCB-7. Nas demais matrizes avaliadas por MEV, MCB5R e MCB5R-AB, não é observada a formação destes cristais até o aumento avaliado (10.000X).



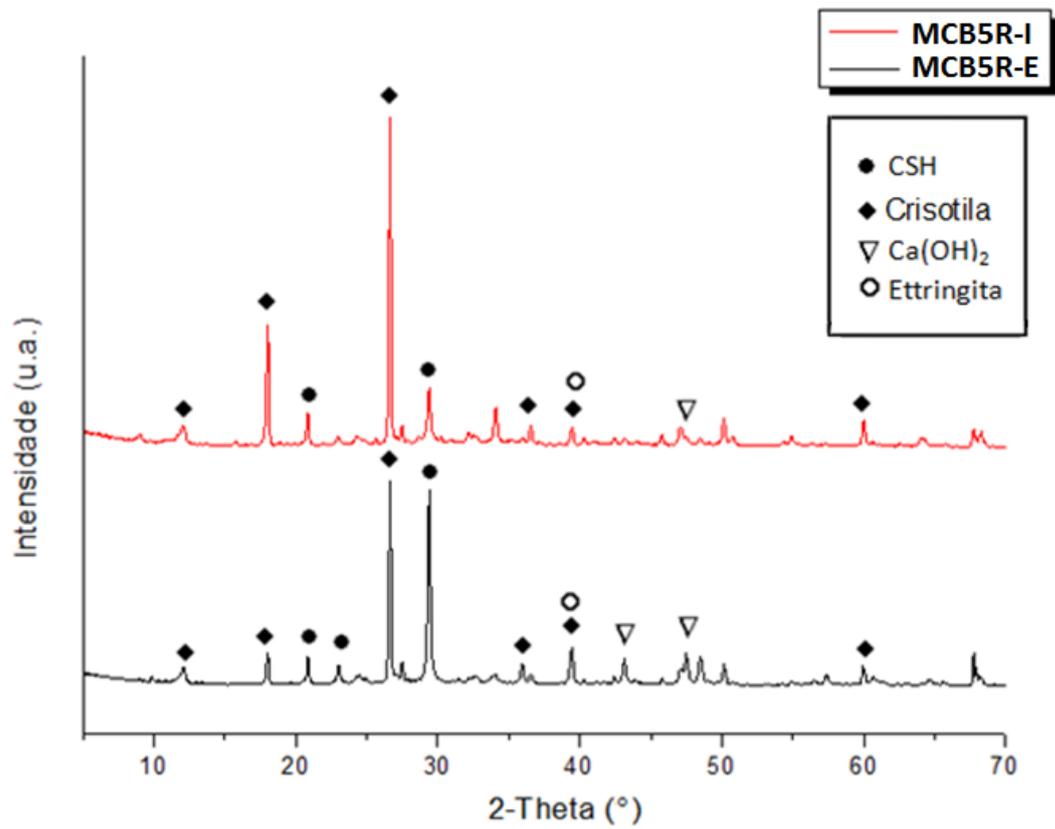
**Figura 36.** Micrografias das amostras MCB5R, MCB5R-AB, MCB-7 e MB. De cima para baixo, amostras com aumentos de: 100, 1000 e 5000  $\times$ .



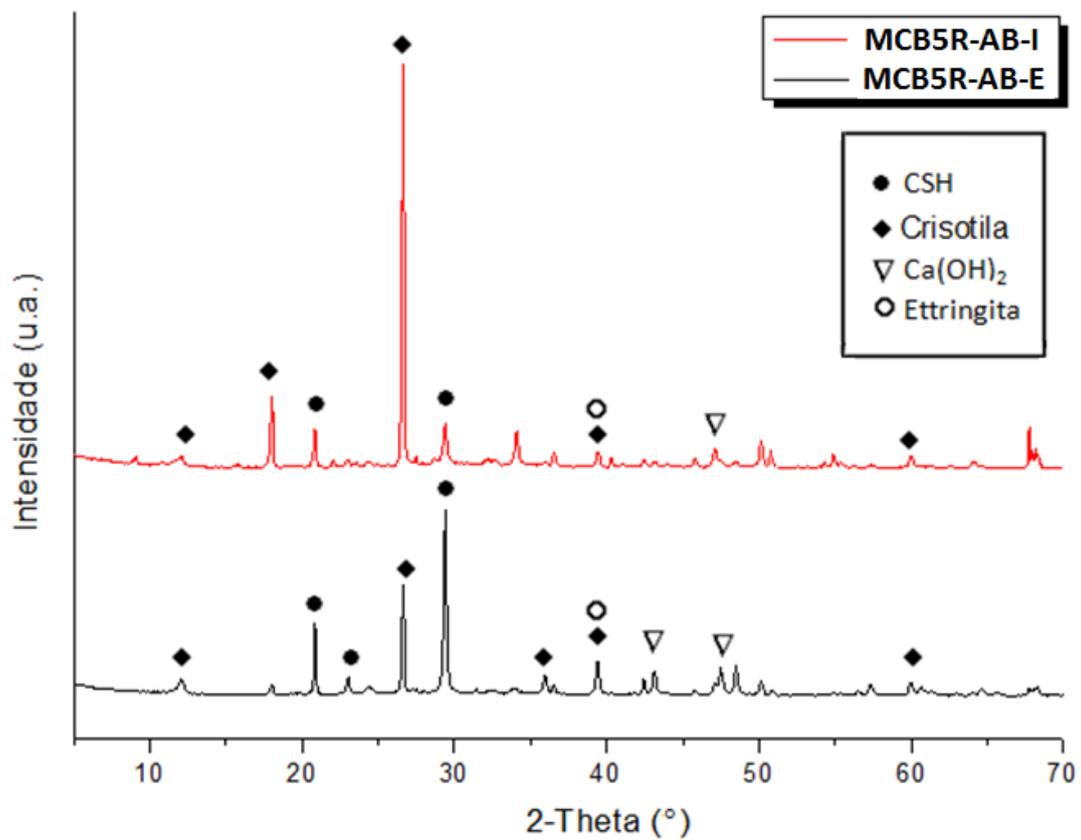
**Figura 37.** MEV das amostras MCB5R, MCB5R-AB, MCB-7 e MB.

Formação de cristais de etringita nas amostras MCB-7 e MB, aumento 10.000 ×.

As amostras foram ainda caracterizadas pela técnica de DRX. Nas Figuras 38-40, podemos observar sinais referentes à presença de crisotila e a de cimento.

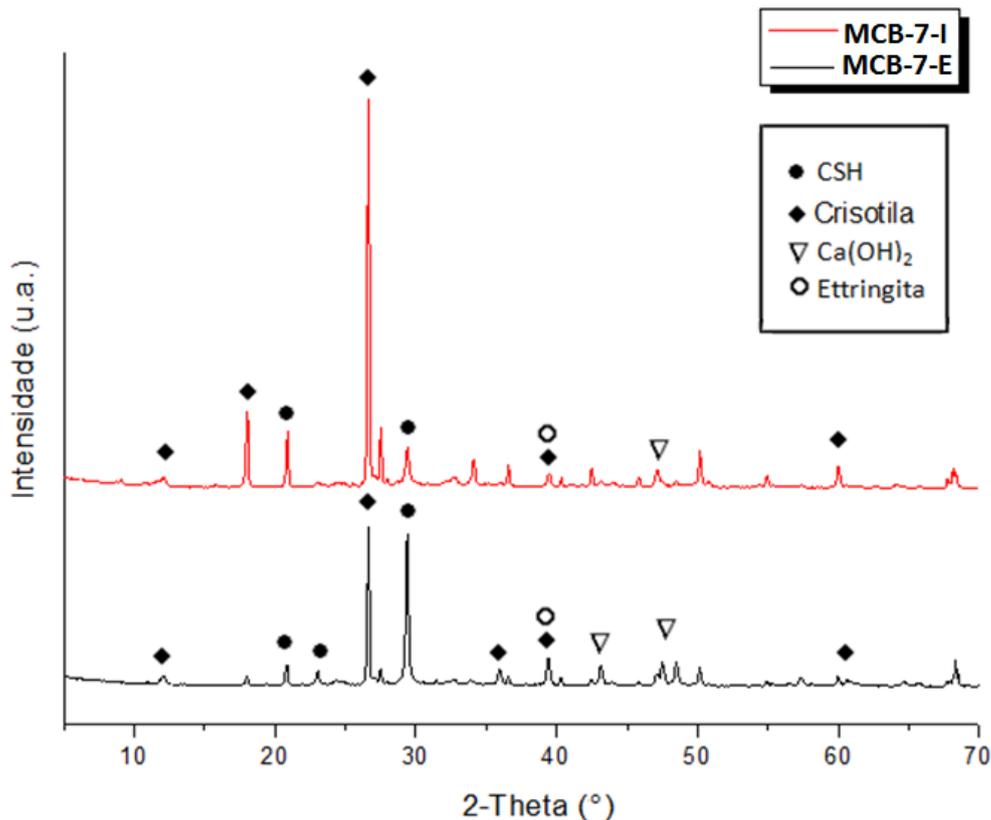


**Figura 38.** Difratoograma da parte externa e interna da amostra MCB5R, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.



**Figura 39.** Difratoograma da parte externa e interna da amostra MCB5R-AB, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.

A matriz de cimento com crisotila MCB5R-AB apresentou difratograma muito semelhante à matriz com crisotila MCB5R, Figura 38.



**Figura 40.** Difratograma da parte externa e interna da amostra MCB-7, em destaque picos referentes à crisotila e ao cimento.

De acordo com as Figuras 38-40, as três matrizes de cimento com as diferentes crisotilas apresentaram perfis de difratogramas semelhantes, tanto no que diz respeito a sua constituição na parte interna quando na parte externa. Os picos característicos do cimento tiveram uma intensidade maior na parte externa do que na parte interna, ( $2\theta \cong 30^\circ$ ), a crisotila por sua vez teve seu pico característico bastante intenso na parte interna e menos intenso na externa, ( $2\theta \cong 27^\circ$ ) [128-131].

Devido à caracterização das matrizes por DRX e MEV-EDS e a menor resistência, em relação à amostra MB, apresentada pelas amostras MCB5R e MCB5R-AB, apenas a amostra MCB-7 de crisotila foi escolhida para dar continuidade ao estudo.

Quanto à resistência, que é o fator fundamental para escolha da crisotila que avaliada com os metais, ao comparar-se a melhor amostra de crisotila, CB-7, com a amostra a qual a zeólita é adicionada, observa-se que na primeira a resistência obtida é maior tanto para a resistência à flexão quando na resistência à compressão. Desta forma, para continuidade do estudo, apenas a amostra de crisotila que obteve melhores resultados foi avaliada.

## **CAPÍTULO 7**

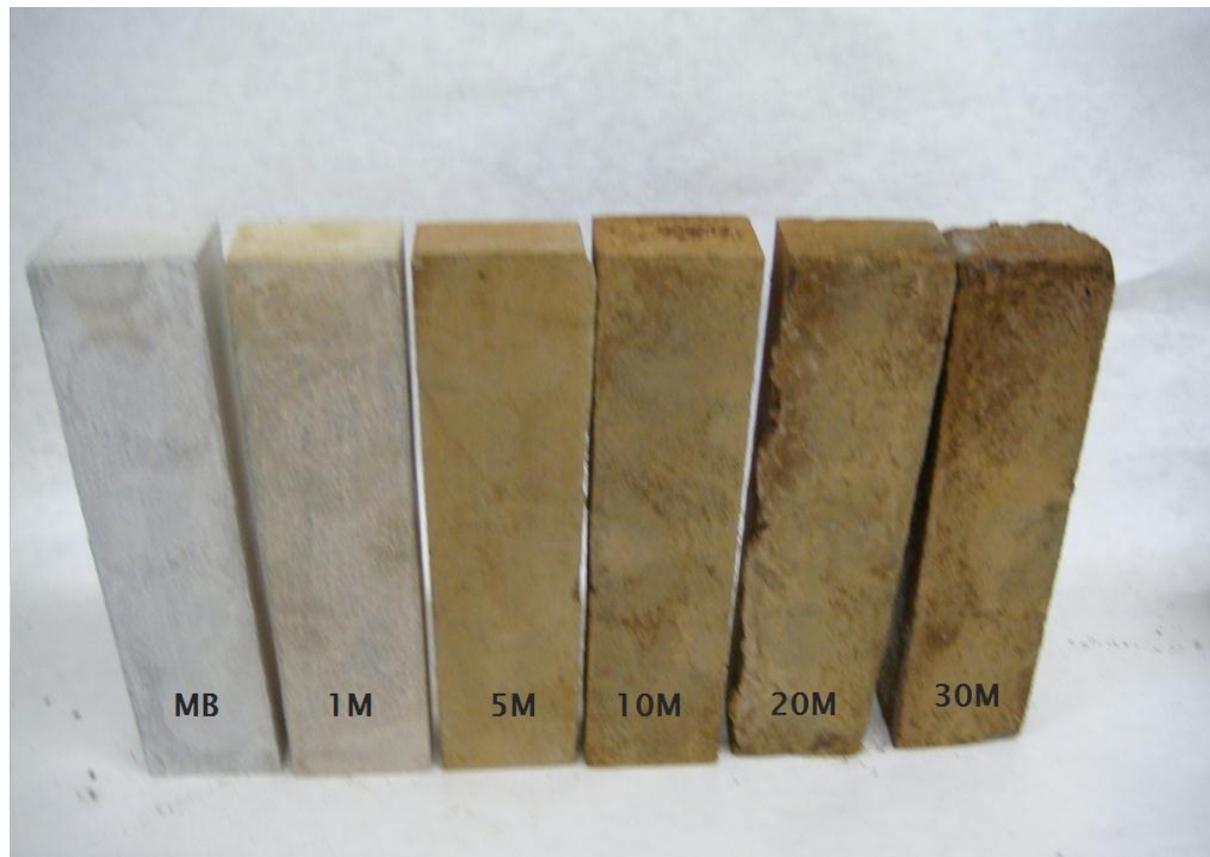
### **7. Avaliação do efeito dos metais, Ni, Cr e Mn, em matrizes à base de cimento – avaliação da capacidade pozolânica da crisotila**

Iniciou-se o estudo com avaliação dos metais Ni, Cr e Mn em adição às matrizes. Para tanto, uma solução de três metais (Ni, Cr e Mn) resultante de resíduos de aulas experimentais do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi reservada e posteriormente avaliada, sobre condições semelhantes do estudo iniciado com Pb.

Concomitantemente buscou-se avaliar a perda destes metais pelas matrizes de argamassa, estando expostas a meio externo agressivo (estudo de lixiviação). Nesta etapa utilizou-se soluções de pH 6, 7 e 8. Da mesma forma adiciona-se à pasta 10 % de crisotila CB7, por ser o aditivo que apresentou os melhores resultados nos ensaios de resistência avaliados. A moldagem das matrizes de argamassa foi realizada seguindo a norma para ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão (vide Capítulo 2). Determinamos seis teores de metais adicionados à argamassa, a saber: 1, 5, 10, 20, 30 e 50 %. As matrizes moldadas foram nomeadas: matriz sem metal adicionado (MB), matriz com 1 % de metal adicionado (1M), matriz com 5 % de metal adicionado (5M), matriz com 10 % de metal adicionado (10M), matriz com 20 % de metal adicionado (20M), matriz com 30 % de metal adicionado (30M) e matriz com 50% de metal adicionado (50M). À medida que se aumentou o teor de metal adicionado às matrizes se pode observar visualmente mudanças de coloração na pasta ainda durante e etapa de preparo e após a secagem das matrizes, conforme ilustrado na Figura 41.

Após a etapa de moldagem das matrizes (24 h), a retirada dos moldes e cura em câmara úmida foi realizada. As matrizes moldadas com 50 % de metais

ficaram quebradiças e despedaçaram ao serem retiradas de seus moldes (impossibilitando a realização do ensaio de resistência, para estas matrizes). Isto demonstrou que um valor muito elevado de metal torna inviável o processo. Este fator é de suma importância, pois se tem que garantir que os metais estejam retidos nas matrizes moldadas, da mesma forma que se quer achar uma resistência compatível para que a matriz moldada seja passível de aplicação.



**Figura 41.** Matrizes de argamassa, contendo teores de 0 a 30 % de metais, após a moldagem e cura em câmara úmida.

A diferença de coloração das matrizes com o aumento do teor de metal também é observada na parte externa da matriz, que é exposta após sua ruptura, Figura 42.



**Figura 42.** Faces externa e interna (após a ruptura) de matrizes de argamassa contendo 1 a 30 % de metal.

As imagens apresentadas pela Figura 42 demonstram o aspecto quebradiço das matrizes com teores de metal mais alto, 20M e 30M. Isto torna-se evidente ao moldarmos a matriz com 50% de metal, que ficou quebradiça, Figura 43. O excesso do teor do metal nas matrizes impossibilitou sua retirada do molde sem danificar a estrutura da mesma. Na imagem é nítida a presença de partes em pó no fundo do pote (local o qual o material foi transferido para conservação) e pedaços maiores, mas bastante quebradiços ao toque.



**Figura 43.** Matriz de argamassa com 50 % de metal ao ser retirada do molde após a cura em câmara úmida.

Para as demais matrizes avaliadas (1-30M), após a etapa de retirada dos moldes, as matrizes ficaram curando em câmara úmida por 28 dias, pois neste tempo obtivemos uma resistência, de acordo com o estudo do tempo de cura avaliado no estudo piloto.

Após o tempo de cura, as matrizes foram rompidas; o resultado da avaliação do efeito da adição dos metais na resistência das matrizes à base de cimento está apresentado na Tabela XVII.

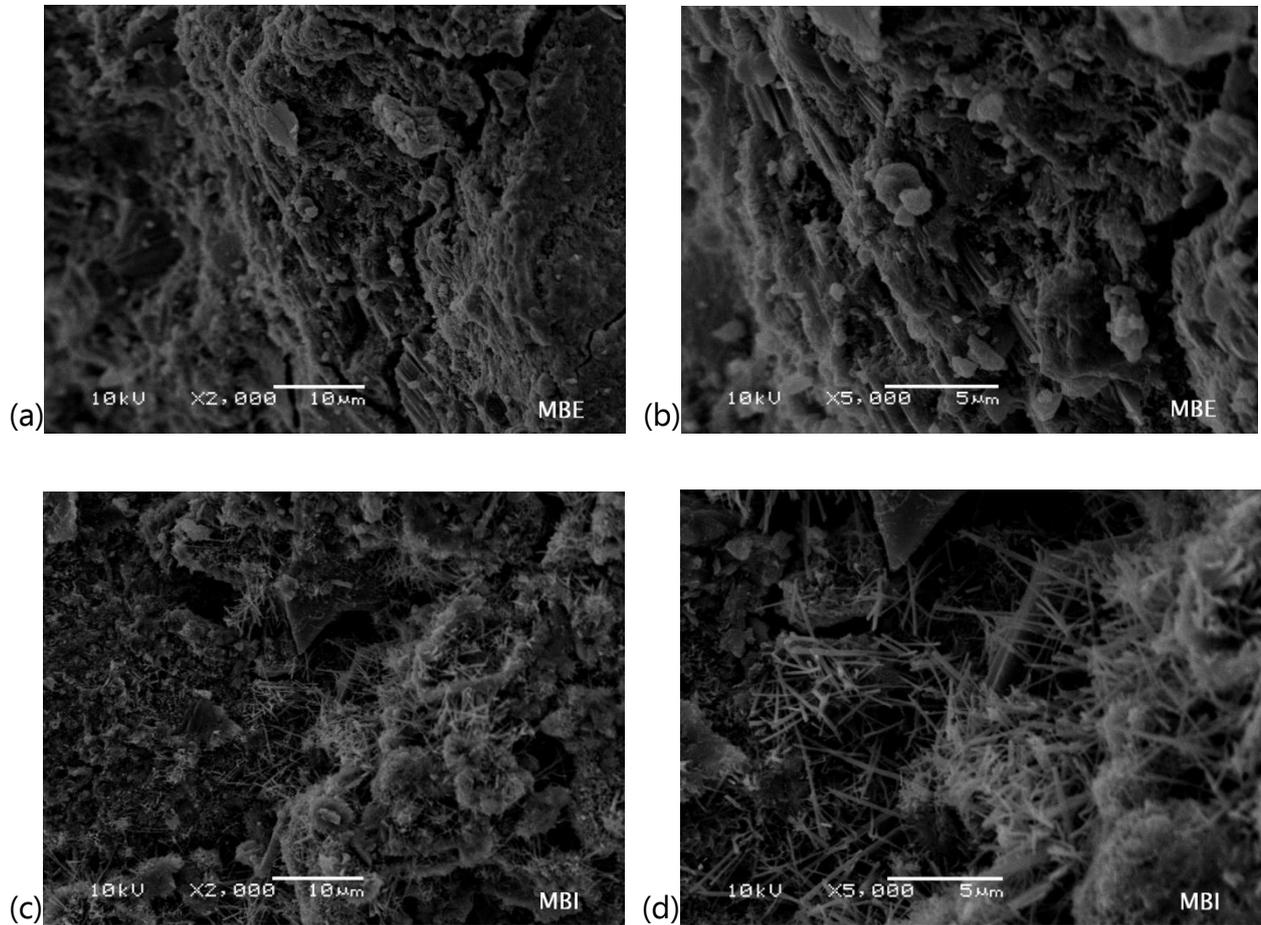
**Tabela XVII.** Resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão, das matrizes com metais adicionados à pasta,  $\sigma$  dos resultados.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	<b>Resistência à compressão (MPa)</b>
<b>MB</b>	2,05	45,6
<b>1M</b>	1,99	44,7
<b>5M</b>	1,85	40,5
<b>10M</b>	1,55	36,4
<b>20M</b>	1,44	30,3
<b>30M</b>	1,07	25,15

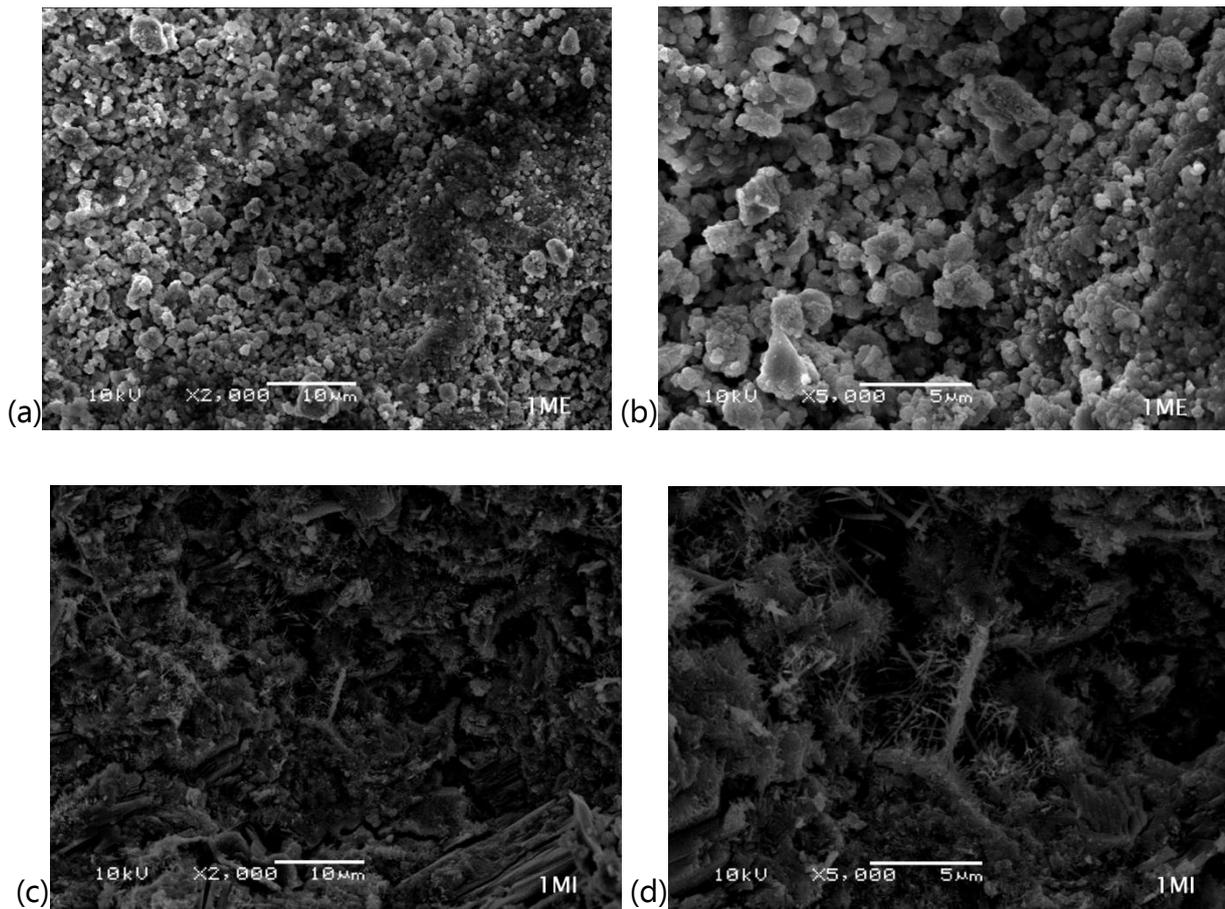
Na Tabela XVII pôde-se avaliar melhor o efeito que os metais Ni, Cr e Mn provocam quando adicionados às matrizes à base de cimento. No caso da amostra com menor teor de metal (1M) a queda na resistência é pequena,  $\cong 3$  % menor na resistência à flexão e cerca de 2 % menor na resistência à compressão. Porém, os resultados ainda ficam dentro do erro da técnica. Ao adicionarmos 5 vezes mais de metal, em relação ao valor inicial (amostra 5M), observamos uma queda na resistência à flexão e compressão maior, cerca de 15 % e 11 %, respectivamente. Notamos que todas as demais concentrações de metal mantém a mesma tendência: 10 % de metais adicionados provocam queda nas resistências à flexão e compressão de  $\cong 15$  e 11 %, respectivamente. O teor de 20 % de metais adicionados apresenta quedas nas resistências  $\cong 43$  e 33 %, respectivamente e finalmente, 30 % de metal adicionado, quedas nas resistências à flexão e compressão de 48 e 45 %, respectivamente. Esses resultados demonstram que a adição de Ni, Cr e Mn às matrizes a partir de 20 % provocam quedas nas resistências de quase 50 %, quando comparamos àquelas matrizes nas quais não houve adição de metal.

Imagens de MEV-EDS da parte externa e interna das matrizes são apresentadas nas Figuras 44-50. As letras E (externa) e I (interna) foram acrescentadas ao final da

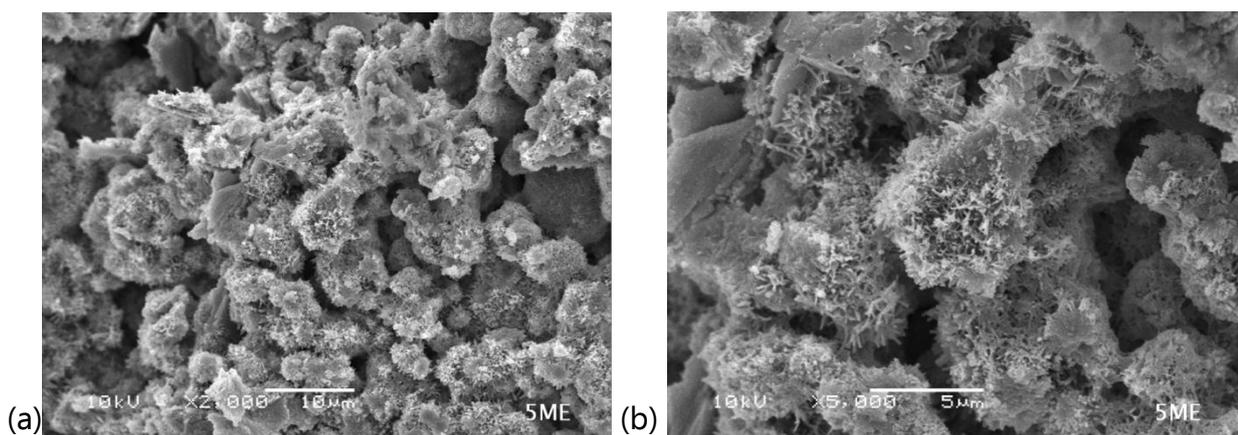
nomenclatura utilizada. Por exemplo, a amostra MBE significa que a análise foi realizada com a amostra retirada da parte externa da matriz da amostra branco; uma amostra 1MI é aquela que contém 1 % de metal à qual foi analisada a parte externa da matriz.

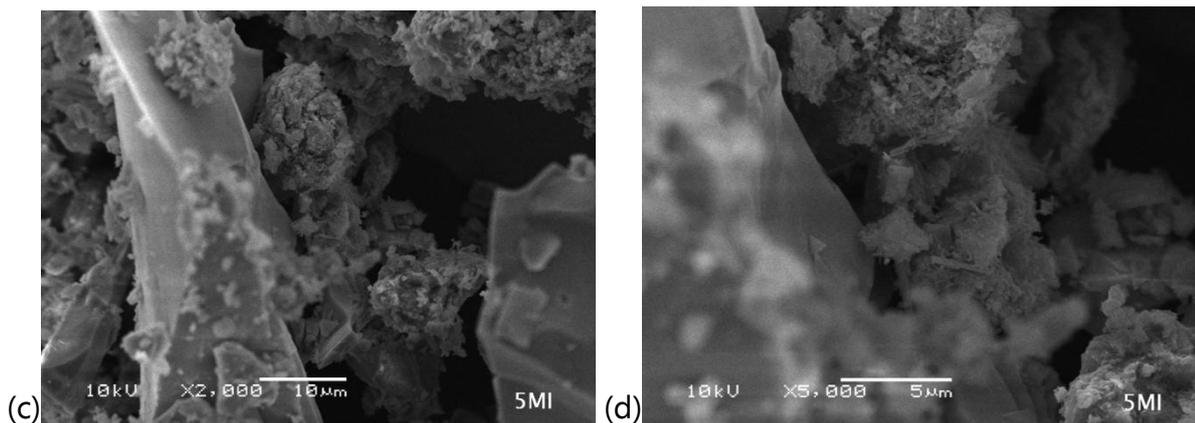


**Figura 44.** Amostra MB, em: (a) MBE, 2000 ×; (b) MBE, 5000 ×; (c) MBI, 2000 ×; (d) MBI, 5000 ×. E = externa; I = interna.

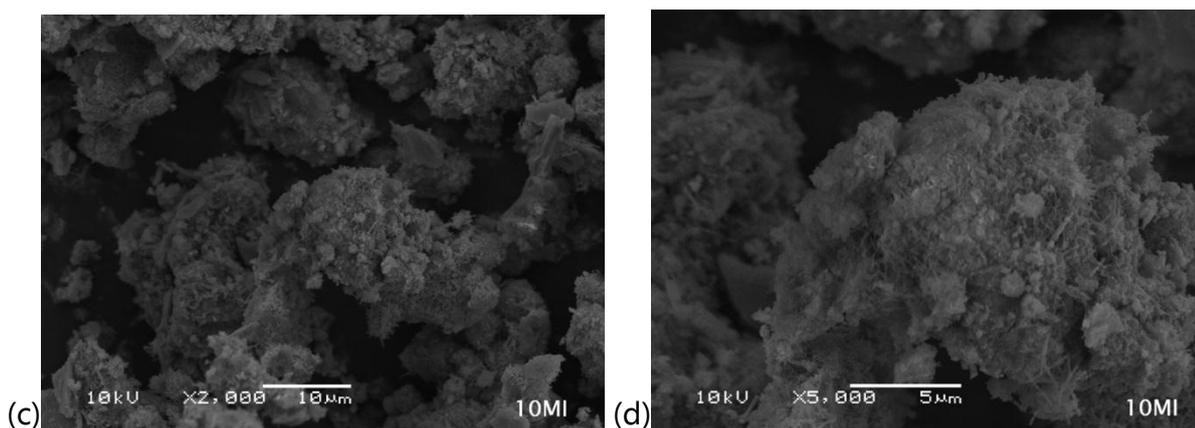
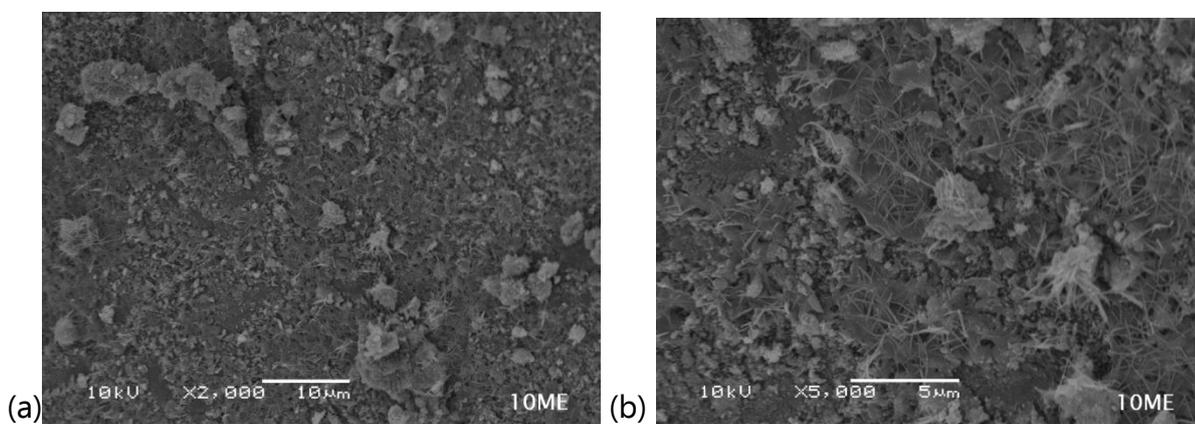


**Figura 45.** Amostra 1M, em :(a) 1ME, 2000 ×; (b) 1ME, 5000 ×; (c) 1MI, 2000 ×; (d) 1MI, 5000×. E = externa; I = interna.

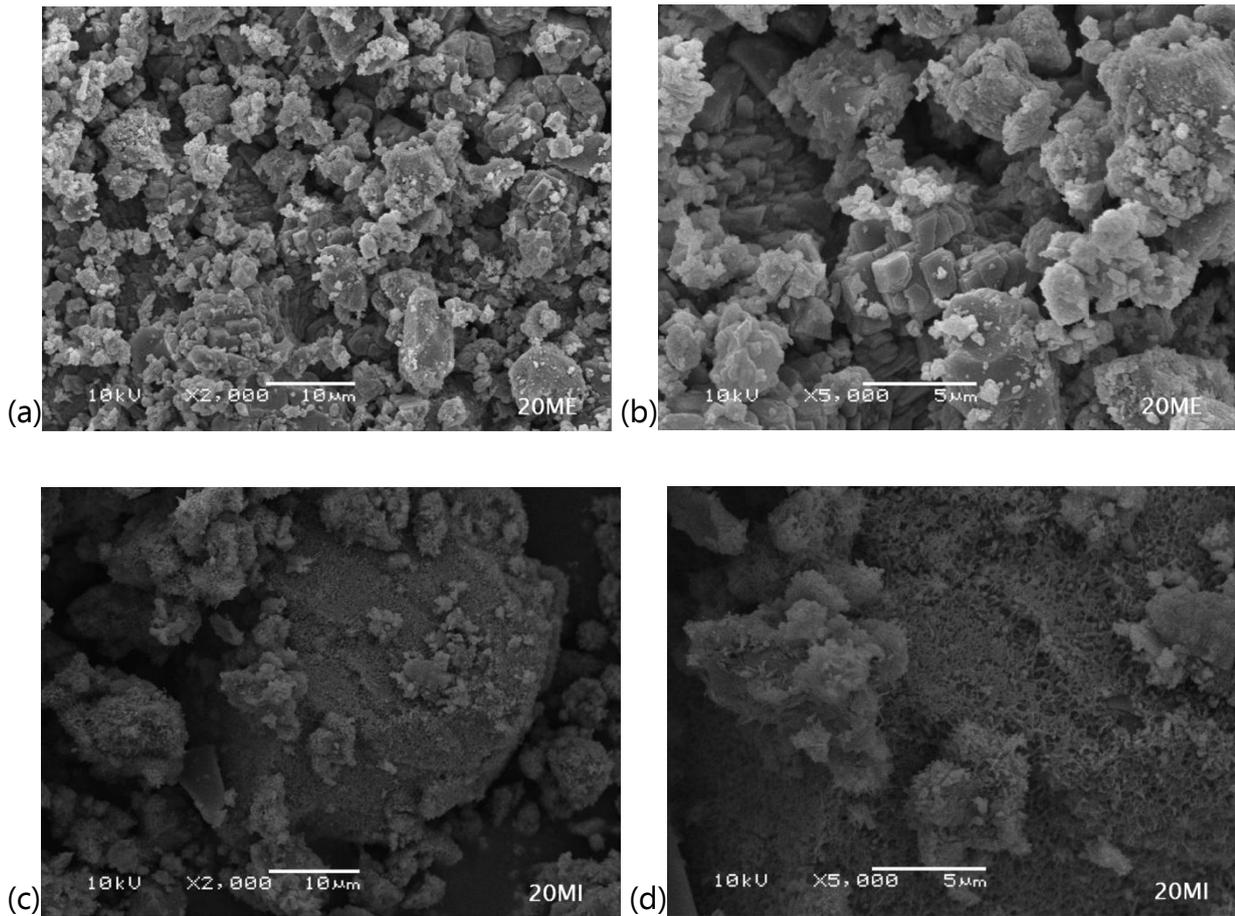




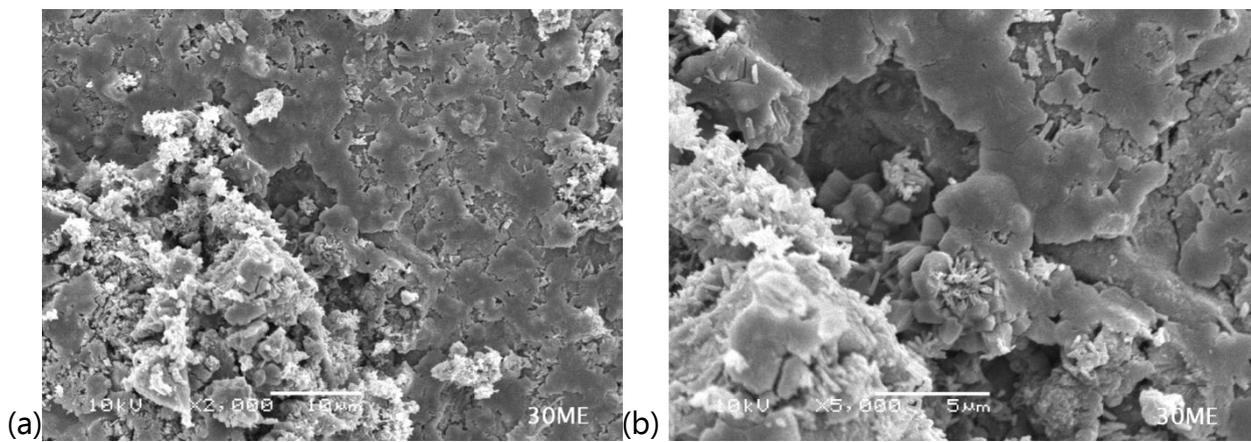
**Figura 46.** Amostra 5M, em: (a) 5ME, 2000 ×; (b) 5ME, 5000 ×; (c) 5MI, 2000 ×; (d) 5MI, 5000 ×. E = externa; I = interna.

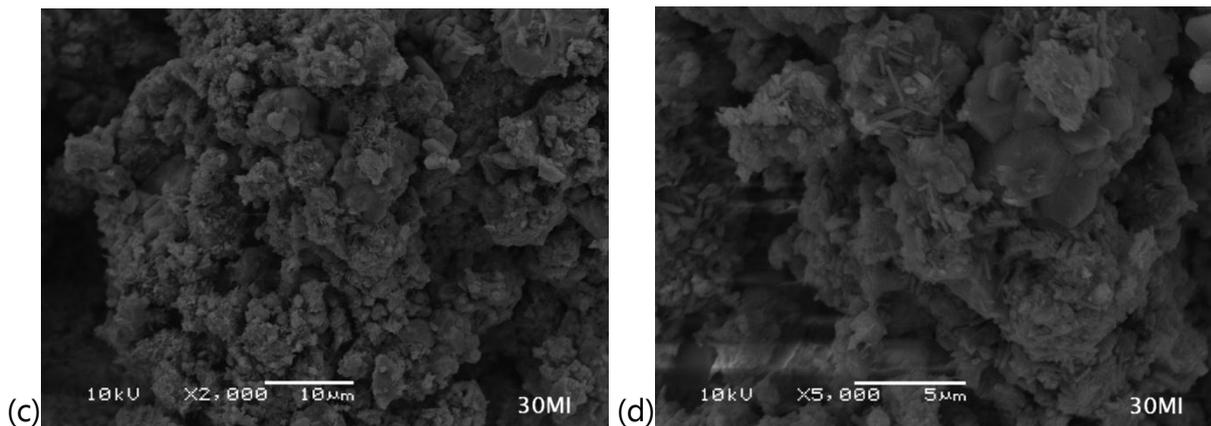


**Figura 47.** Amostra 10M, em: (a) 10ME, 2000 ×; (b) 10ME, 5000 ×; (c) 10MI, 2000 ×; (d) 10MI, 5000 ×. E = externa; I = interna.

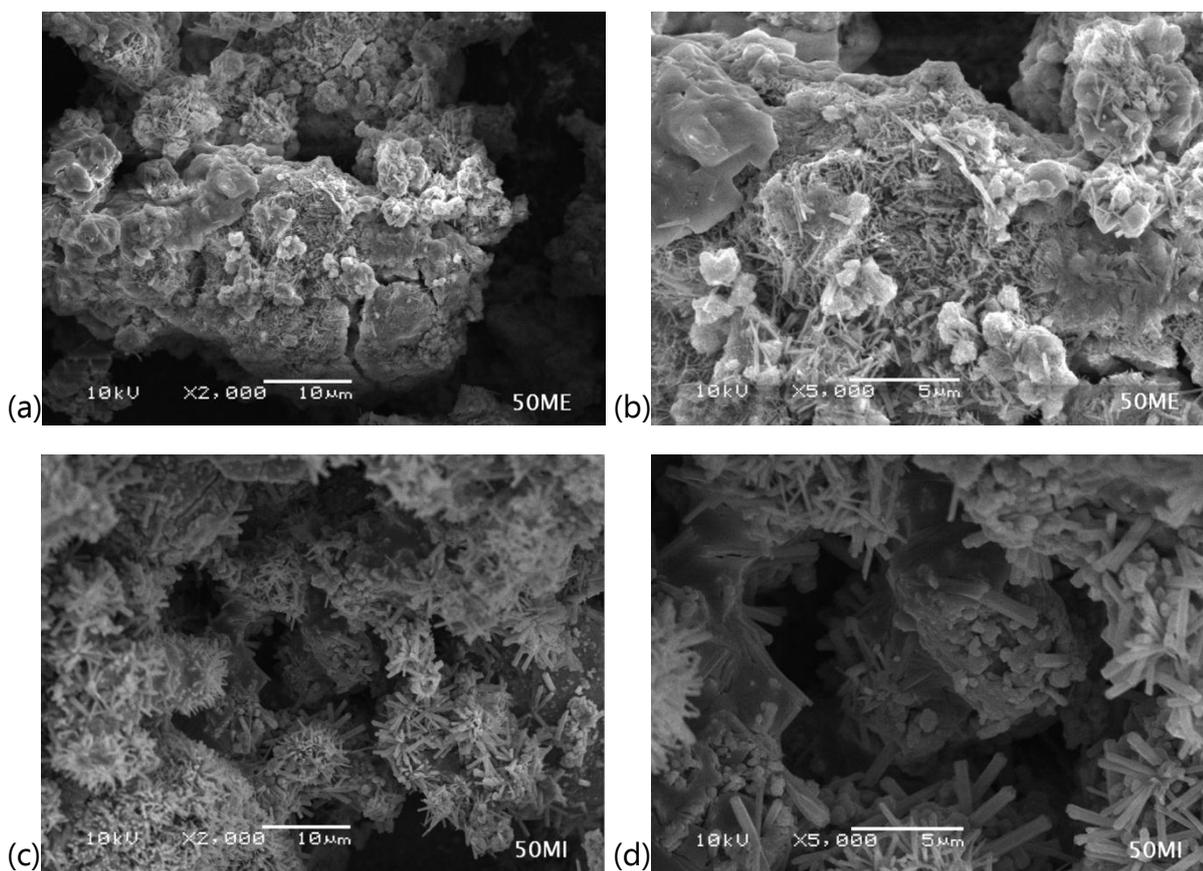


**Figura 48.** Amostra 20M, em: (a) 20ME, 2000 ×; (b) 20ME, 5000 ×; (c) 20MI, 2000 ×; (d) 20MI, 5000 ×. E = externa; I = interna.



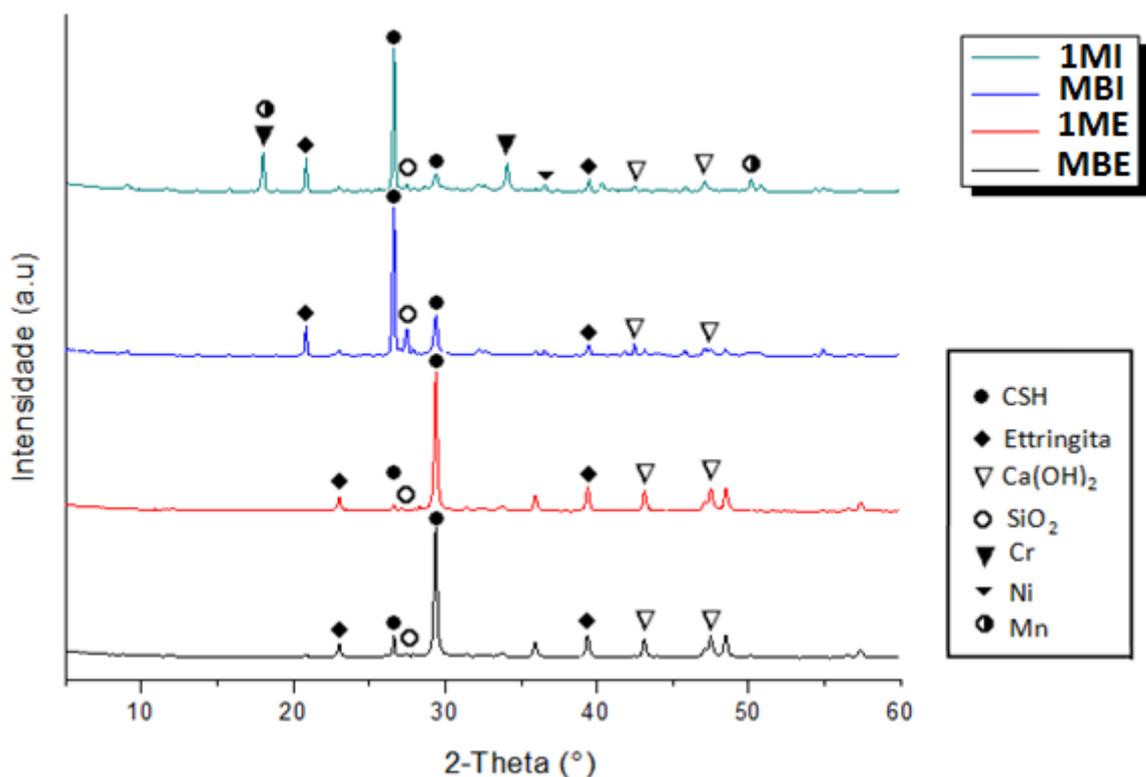


**Figura 49.** Amostra 30M, em: (a) 30ME, 2000 ×; (b) 30ME, 5000 ×; (c) 30MI, 2000 ×; (d) 30MI, 5000 ×. E = externa; I = interna.



**Figura 50.** Amostra 50M, em: (a) 50ME, 2000 ×; (b) 50ME, 5000 ×; (c) 50MI, 2000 ×; (d) 50MI, 5000 ×. E = externa; I = interna.

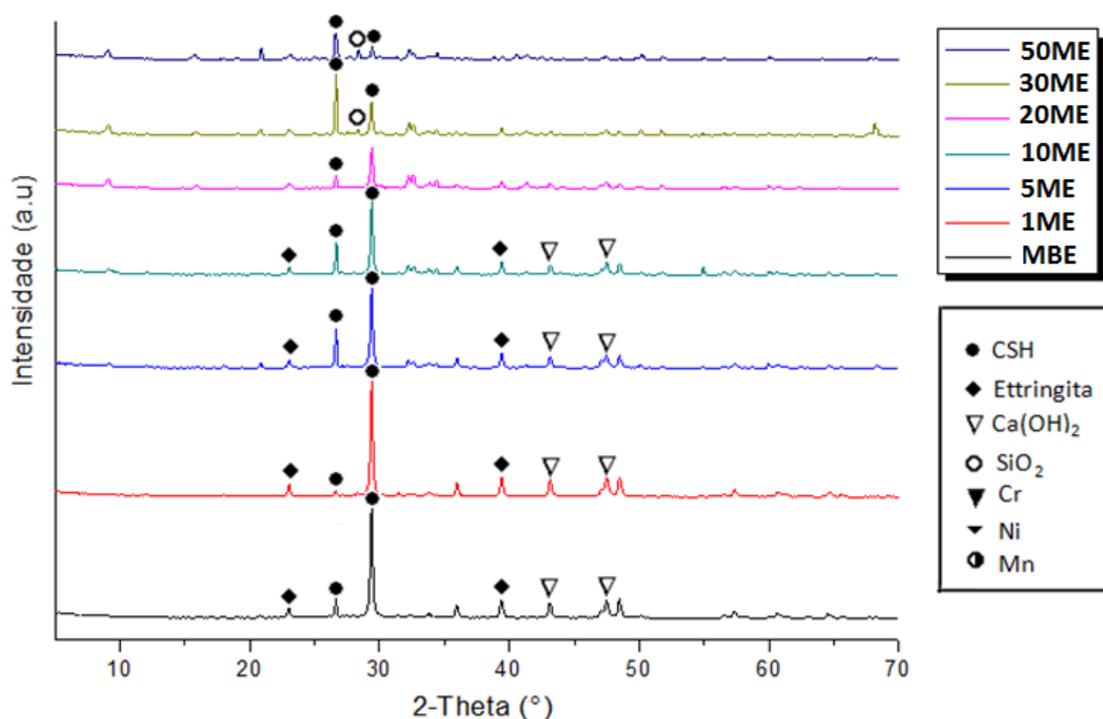
Ao observar-se as Figuras 44-50, com os diferentes teores de metal adicionados às matrizes, avaliando a morfologia da parte externa e interna de cada um deles, entende-se que a amostra que mais se assemelha a uma matriz sem metal adicionado é a 1M, tanto com relação à parte externa (MBE e 1ME), quando à parte interna (MBI e 1MI) destas matrizes. A semelhança da parte externa com a parte interna destas duas matrizes também se observa ao analisarmos os difratogramas das amostras MBE e 1ME, MBI e 1MI, apresentados na Figura 51.



**Figura 51.** Difratogramas das amostras MBE e 1ME, identificação dos picos.

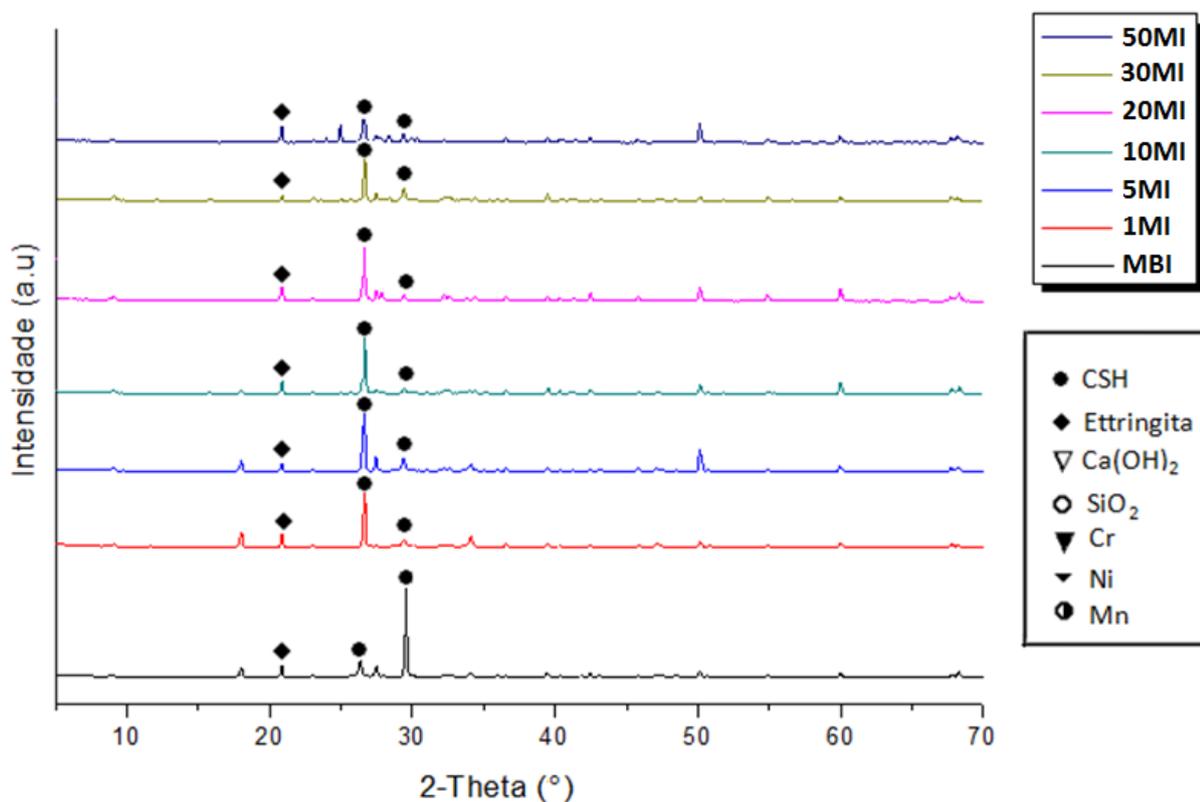
A análise por DRX para as amostras MB e 1M comprovam a semelhança na constituição da parte externa (MBE e 1ME) e interna (MBI e 1MI) de cada uma das matrizes. O perfil de ambas as partes externas (MBE e 1ME) são muito semelhantes. Igualmente observa-se a semelhança nos perfis das partes internas (MBI e 1MI). Na amostra 1MI também se pode observar a presença de alguns sinais que podem ser atribuídos à presença dos metais nesta amostra, como sinal de  $2\theta \cong 18$ , que pode ser atribuído as

presenças de  $\text{CaCrO}_4$  <sup>[132-134]</sup> e  $\text{CaMnO}_x$  <sup>[135-138]</sup>. Em  $2\theta \cong 48$ , observamos  $\text{NiMgNiO}_2$  <sup>[136, 138-141]</sup>. A intensidade de alguns picos, mais especificamente os referentes à fase silicato de cálcio hidratado C-S-H, sofrem uma mudança de intensidade quando comparamos a fase externa com a interna. Essa mudança de intensidade dos picos referentes aos principais componentes que constituem o cimento é notado também quando comparamos a matriz sem metais (MBE) com as demais matrizes com diferentes teores de metal (1ME, 5ME, 10ME, 20ME, 30ME e 50ME), em relação a parte externa, Figura 53. Vemos que picos referentes às fases C-S-H, ettringita,  $\text{Ca(OH)}_2$ , sofrem uma diminuição de intensidade, à medida que o teor de metal das matrizes aumenta. Essa diminuição pode ser atribuída à diminuição de cristalinidade da amostra, que se traduz na redução de intensidade do sinal. Nota-se que não aparecem muitos picos referentes aos metais adicionados. A ausência desses sinais no difratograma pode ser um indício que esses componentes encontram-se localizados mais na superfície do grão, uma vez que a técnica de DRX não é capaz de detectar a superfície mais externa do material.



**Figura 52.** Difratomogramas das amostras MBE, 1ME, 5ME, 10ME, 20ME, 30ME e 50ME.

O comportamento observado pela análise de DRX da Figura 52, na parte externa nas matrizes é também característico da parte interna destas matrizes com metal adicionado (MBI e 1MI-50MI), Figura 53. Nas matrizes MBI, notam-se que os sinais correspondentes aos  $\text{Ca(OH)}_2$ , que apareciam próximos a  $2\theta=48-50^\circ$  não aparecem na parte interna das matrizes. Outra mudança que se observa foi referente ao sinal correspondente à fase C-S-H: praticamente o sinal desaparece em  $2\theta\cong 30^\circ$  e fica um pouco mais intenso do que o observado nos difratogramas das Figuras 51 e 52 em  $2\theta\cong 26^\circ$ ; com exceção da amostra MBI, na qual o sinal mais intenso da fase C-S-H permanece em  $2\theta\cong 30^\circ$ .



**Figura 53.** Difratomogramas das amostras MBI, 1MI, 5MI, 10MI, 20MI, 30MI e 50MI.

As amostras da parte externa e interna de cada matriz foram também submetidas à análise de MEV-EDS (varredura da amostra), para uma análise semi-quantitativa dos elementos constituintes de cada amostra. O resultado é apresentado na Tabela XVIII.

**Tabela XVIII.** MEV-EDS, razão M/Si dos elementos constituintes das amostras avaliadas (M = K, Ca, Cr, Mn, Ni, Al e Fe), varredura da amostra.

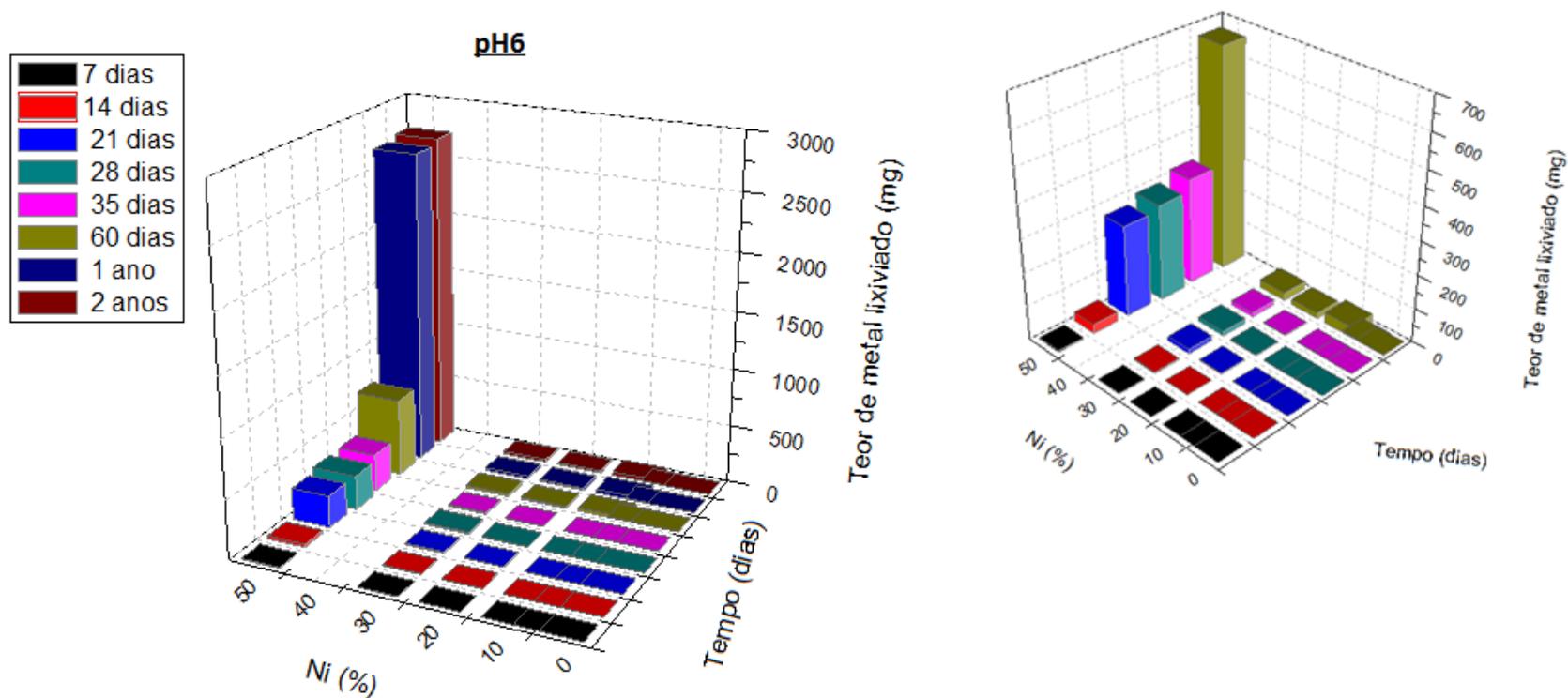
Amostras	Razão M/Si						
	K	Ca	Cr	Mn	Ni	Al	Fe
MBE	-	12,2	-	-	-	0,157	0,323
MBI	-	11,5	-	-	-	0,135	0,261
1ME	0,395	10,64	0	0,025	0	0,193	0,297
1MI	0,186	7,47	0,17	0,096	0	0,174	0,234
5ME	0,530	10,54	0,032	0,007	0,036	0,093	0,376
5MI	0,073	6,56	0,101	0,735	0,042	0,31	0,354
10ME	0,307	8,86	0,028	0,701	0,077	0,125	0,211
10MI	0,248	6,34	0,643	0,781	0,916	0,155	0,325
20ME	1,38	8,91	0,364	0,826	0,079	0,034	0,201
20MI	0,546	8,85	1,14	2,87	1,11	0,237	0,198
30ME	0,260	7,95	0,801	0,836	1,22	0,142	0,427
30MI	0,384	9,59	2,45	2,85	1,69	0,232	0,393
50ME	0	8,24	0,970	0,971	1,25	0,085	0,196
50MI	0,691	9,11	2,97	3,86	3,70	0,093	0,150

Os resultados apresentados na Tabela XVIII sugerem que com o aumento do teor de metal há uma diminuição do teor de outros elementos constituintes da matriz como Ca e Al, que por sua vez são os principais metais constituintes do cimento. Desta forma, comparando a matriz MBI e a matriz 50MI, há uma diminuição do teor de Ca de  $\cong 21\%$  na parte interna e  $\cong 32\%$  na parte externa. Comportamento semelhante é observado para o

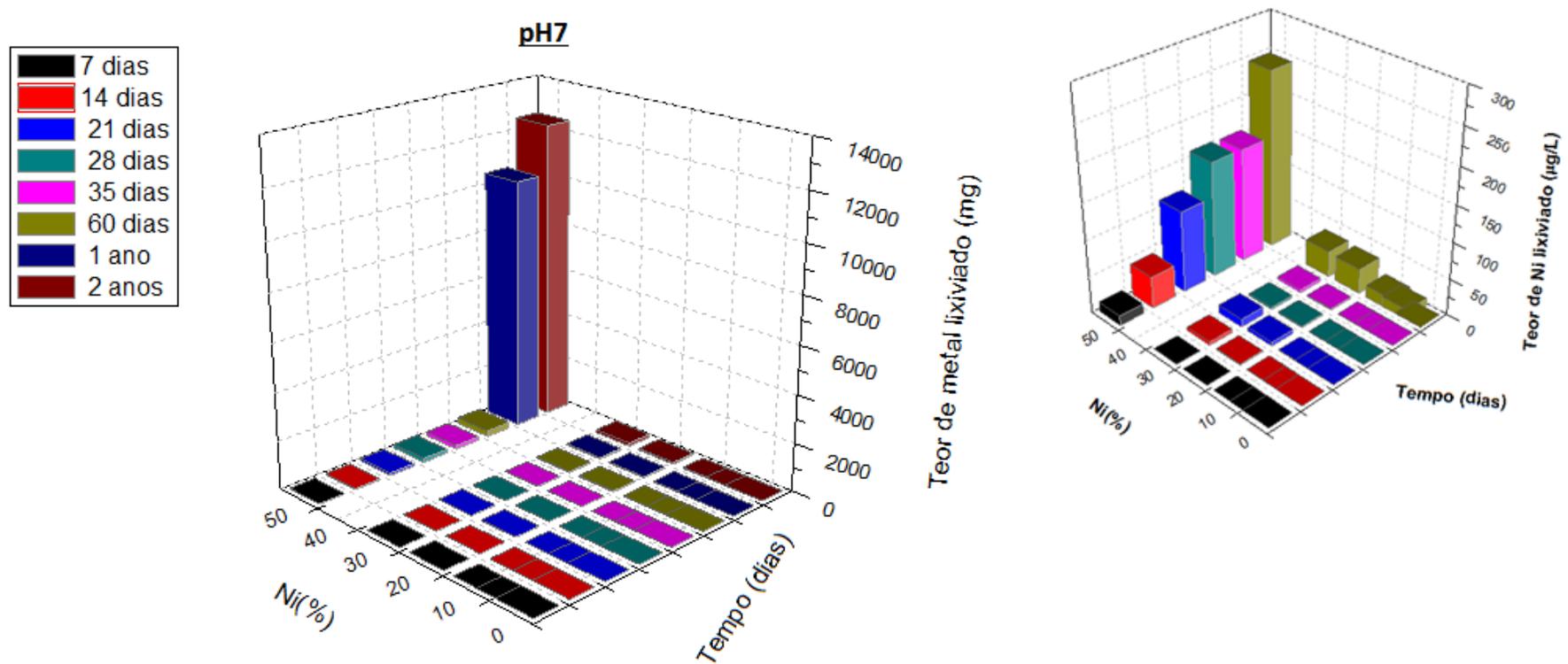
Al. Comparando as partes interna e externa de todas as matrizes as quais os metais foram adicionados. Observa-se que os teores medidos destes metais são, de forma geral, superiores na parte interna em relação aos teores medidos na parte externa do bloco. Sugerindo que os metais avaliados se concentram na parte interna e não na superfície das mesmas.

Após a retirada destas matrizes de seus moldes, as mesmas foram colocadas nas soluções de pH 6 a 8, por períodos de 7, 14, 21, 28, 35 e 60 dias, 1 e 2 anos. Após a exposição inicial foram retiradas alíquotas para quantificação dos metais lixiviados por ICP OES. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras que seguem, sendo divididos por metais, a fim de facilitar a discussão dos mesmos.

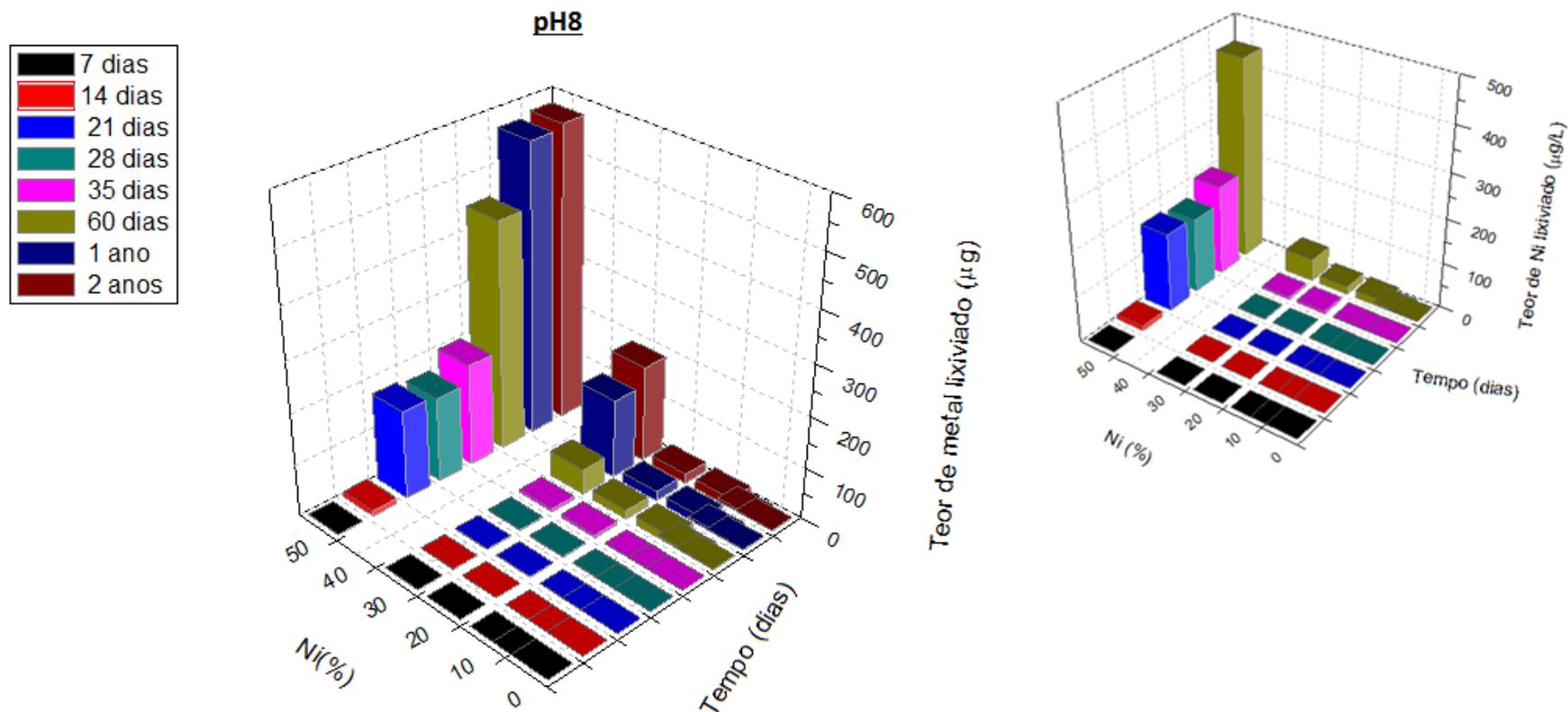
O estudo referente à lixiviação de Ni das matrizes ao longo do tempo é apresentado nas Figuras 54-56, para os valores de pH 6, 7 e 8, respectivamente.



**Figura 54.** Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

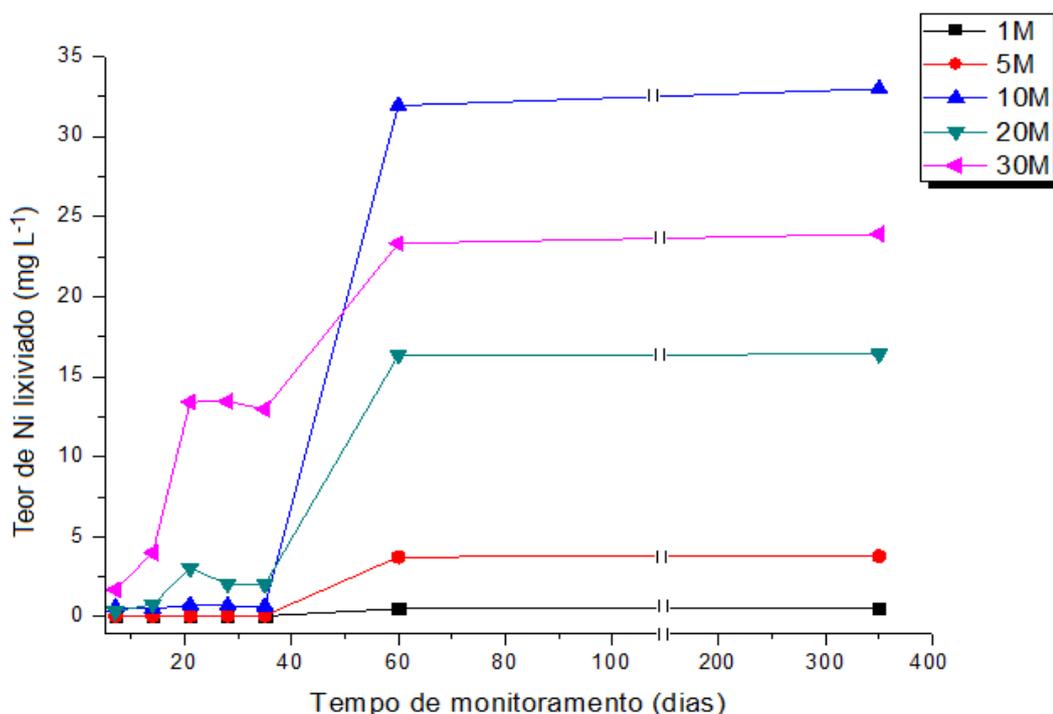


**Figura 55.** Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.



**Figura 56.** Teor de Ni lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

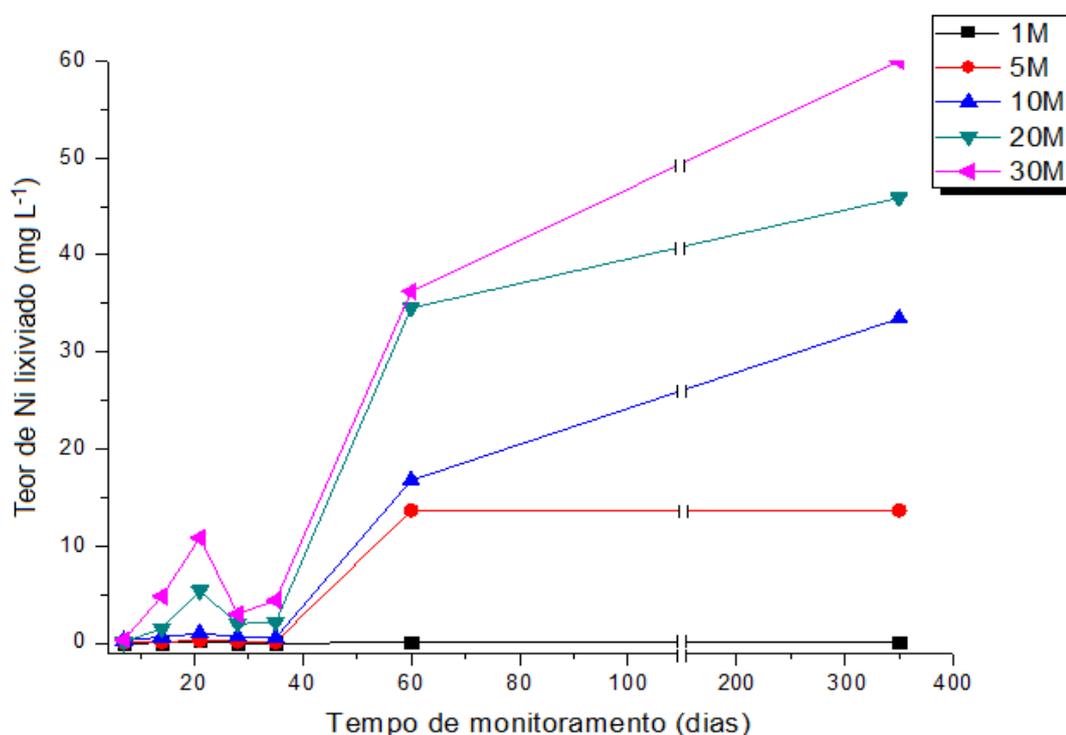
Através das análises de ICP OES, da Figura 54, observam-se que matrizes expostas a um meio externo de pH igual a 6 apresentaram os maiores valores de metal lixiviado ao longo do tempo. Observa-se, porém, que até 30 % de metal adicionado à pasta, os teores de metal lixiviado são baixos ( $< 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ou seja, em um primeiro momento, uma matriz confeccionada com esse teor de Ni consegue imobilizar grande parte do metal adicionado a ela. Diferindo da matriz confeccionada com 50 % de Ni, nesse caso, o metal lixiviou bastante com o passar do tempo, atingindo o valor de  $2.680 \text{ mg L}^{-1}$  após um ano de exposição da matriz ao meio externo agressivo e de  $2.721 \text{ mg L}^{-1}$  após 2 anos de exposição. Essas afirmações podem ser evidenciadas na Figura 57.



**Figura 57.** Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 6.

Através da Figura 57 também é possível observar a tendência a um patamar em relação ao teor de Ni lixiviado, para todos os teores de Ni adicionado às matrizes na faixa de 1M-30M, após 60 dias de exposição ao pH 6.

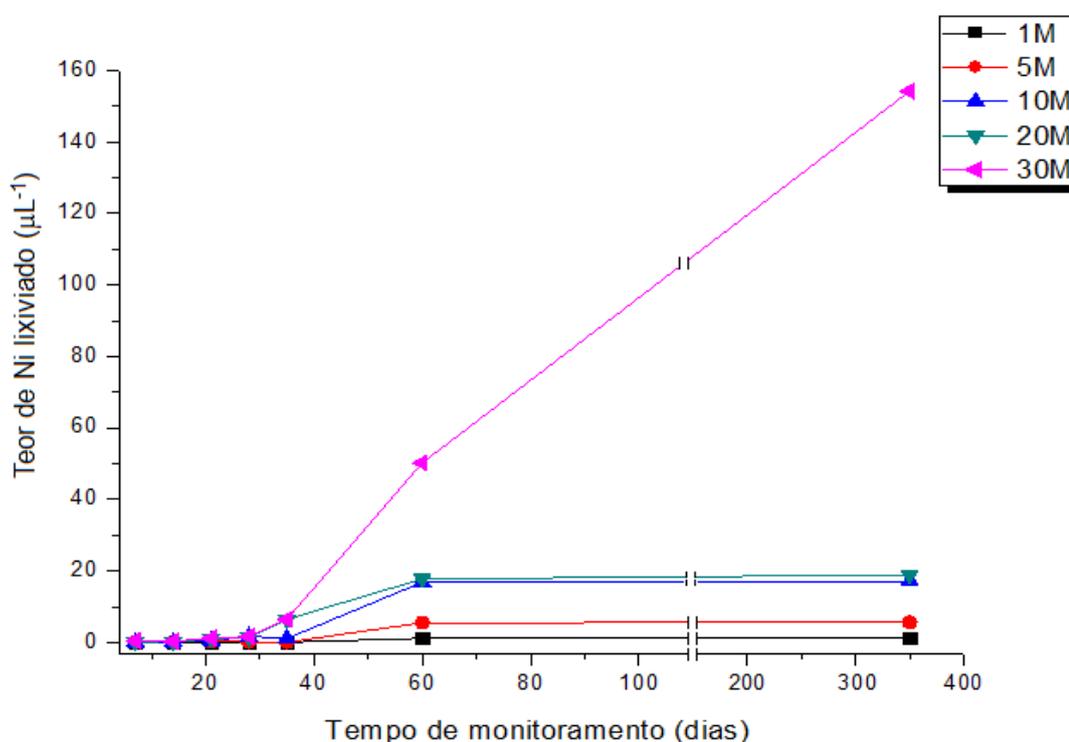
Para matrizes expostas a pH 7, Figura 55, observam-se teores menores de lixiviação de Ni. No entanto, analogamente ao que ocorre com matrizes expostas a pH 6, com o passar do tempo, o teor de metal lixiviado aumenta. De forma geral pode-se observar que o fator tempo é diretamente proporcional ao teor de Ni lixiviado. Para matrizes expostas a pH 7, e com 50 % de metal adicionado à mesma, o teor de Ni lixiviado chega a 10.510 mg L<sup>-1</sup> e 12.500 mg L<sup>-1</sup> após 1 e 2 anos de exposição, respectivamente, Figura 58.



**Figura 58.** Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7.

Através da Figura 58 também é possível observar a tendência a um patamar em relação ao teor de Ni lixiviado, correlacionado ao teor de Ni adicionado às matrizes. Porém apenas para matrizes com até com até 5 % de metal (5M); após 60 dias de exposição ao pH 7. Para matrizes a partir de 10 % de metal, 10M-30M, não é observada tendência a patamar, em relação ao teor de metal lixiviado, para monitoramento constante durante de 1 ano.

Matrizes expostas a um meio externo de pH 8, Figura 56, apresentaram os melhores resultados quando ao teor de Ni lixiviado da matriz, que, neste caso, ficaram na ordem de grandeza de  $\mu\text{g}$ . Contudo, para teores de Ni, adicionado às matrizes, maiores do que 30 % há uma lixiviação maior, principalmente depois de 1 e 2 anos do início do estudo. Para a matriz expostas a pH 8 e confeccionada com 50 % de metal o valor chega a  $567,9 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $576,54 \mu\text{g L}^{-1}$  para 1 e 2 anos de exposição ao meio externo agressivo, respectivamente, Figura 59.



**Figura 59.** Análise de ICP OES: teor de Ni lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8.

Na Figura 59 se observa a tendência a um patamar, em relação ao teor de Ni lixiviado correlacionado ao teor de Ni adicionado às matrizes. Este comportamento é visto apenas na faixa de 1M-20M, após 60 dias de exposição ao pH 8. Para a matriz 30M, não se observa tendência a uma patamar, para período de até 1 ano de monitoramento.

O teor máximo de Ni lixiviado em cada matriz, ao final de 2 anos de monitoramento, para pH 6, 7 e 8 foi correlacionado com o teor de metal adicionado nas matrizes. Os resultados são apresentados na Tabela XIX.

**Tabela XIX.** Correlação entre teor de Ni adicionado nas matrizes com o teor de Ni máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.

Teor de Ni adicionado (%)	Teor de Ni lixiviado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
	pH 6	pH 7	pH 8
1	0,50	0,05	1,15
5	3,80	13,9	5,90
10	33,0	33,9	17,9
20	16,5	75,2	18,8
30	25,0	135	189
50	2700	12500	576

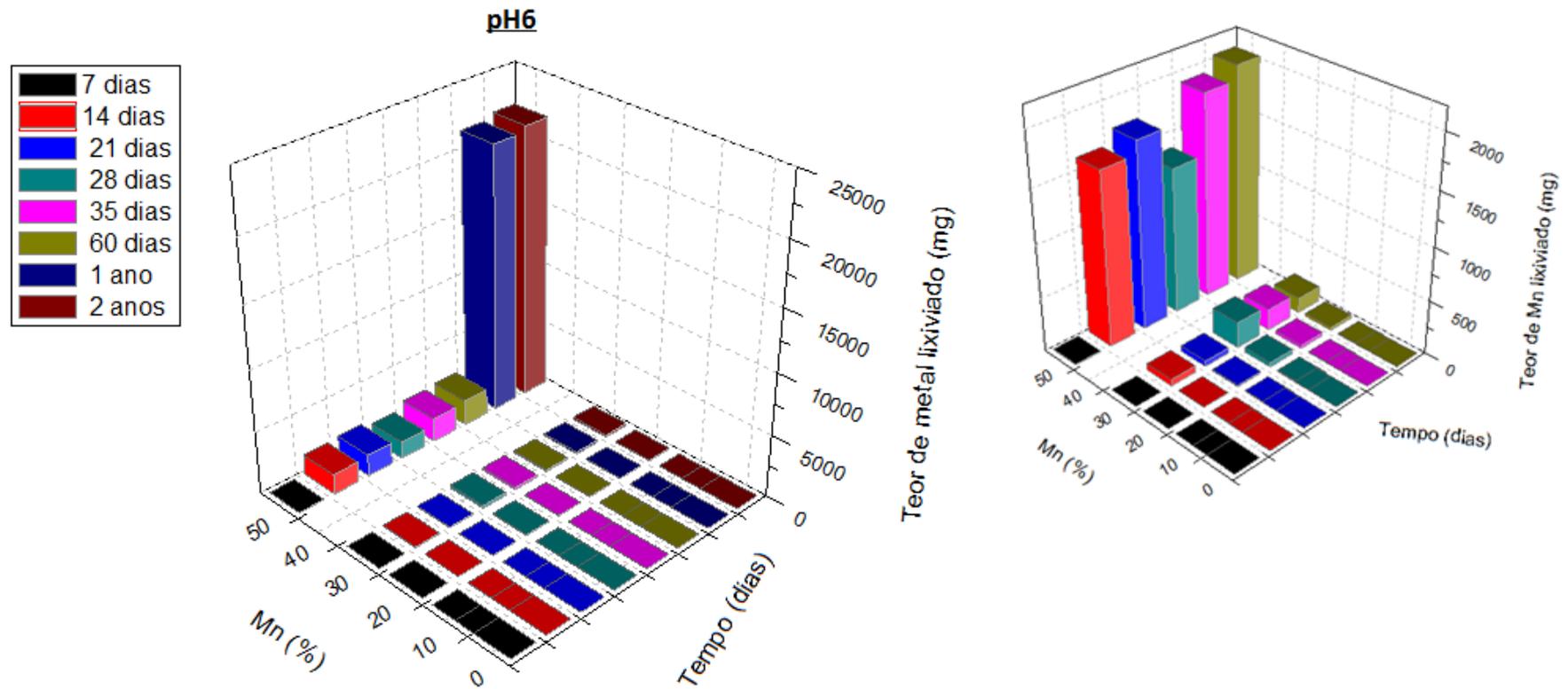
A Portaria 518/04 não estabelece um valor máximo permitido de Ni na água potável. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) é recomendado o valor máximo de 0,07 mg/L de Ni na água potável. Portanto, de acordo com a OMS, o teor máximo de Ni que poderia ser adicionado as matrizes é 20 % deste metal; sendo o pH 8 o meio com menor lixiviação.

Em relação ao pH 8, entende-se que o estudo deste pH é de grande importância, visto que de forma geral matrizes à base de cimento tendem a se manter em pH mais elevado, devido à basicidade da pasta. Nos valores de pH avaliados para Ni o pH 8 foi aquele que obteve o menor teor de metal lixiviado. Quando ao teor de metal adicionado à pasta, observa-se que 20 % de Ni adicionado seria a quantidade máxima recomendada para utilização. Nessas condições tem-se menor comprometimento da estrutura da matriz em relação à resistência; quando comparada a teor de 50% de Ni adicionado, o qual

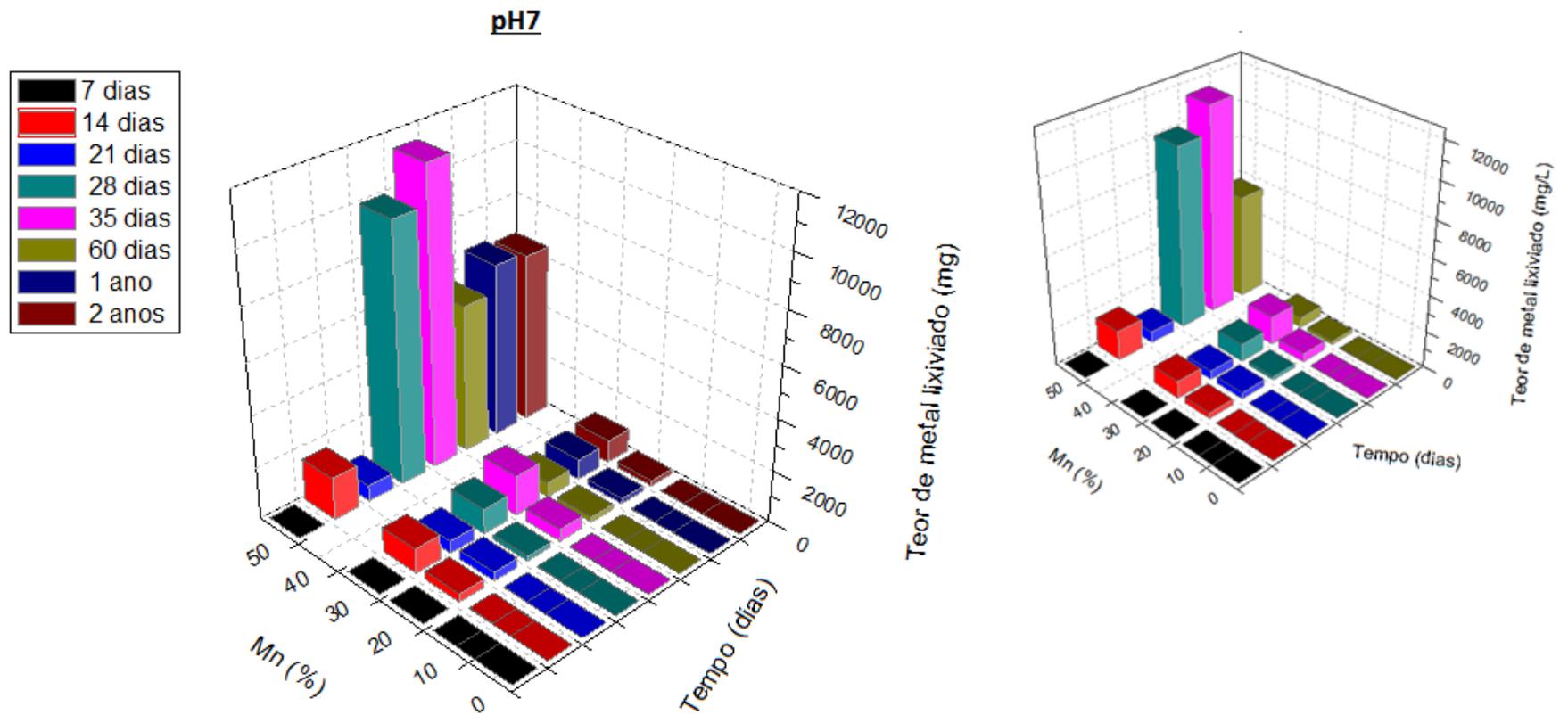
resultou em uma matriz quebradiça, vide Figura 43; e baixo teor de metal lixiviado. Contudo, deve-se lembrar que essa lixiviação é contínua ao longo do tempo. Portanto, correlacionando estes resultados com os apresentados na Tabela XIX, teores de Ni na faixa de 1-10 % são os mais indicados para uma imobilização a longos períodos, pois tendem a um patamar após 60 dias de monitoramento.

Cabe salientar que, a princípio, o fato de haver lixiviação pode vir a deixar dúvidas sobre a eficiência da técnica. Porém, deve-se ressaltar que o descarte de metais ocorre muitas vezes sem qualquer tipo de controle, entrando em contato direto com o meio ambiente tendo muitas vezes como destino final os rios e solos e desta forma os lençóis freáticos. Sendo assim, a tentativa de diminuir, ou melhor, minimizar os perigos que esses metais oferecem é válida.

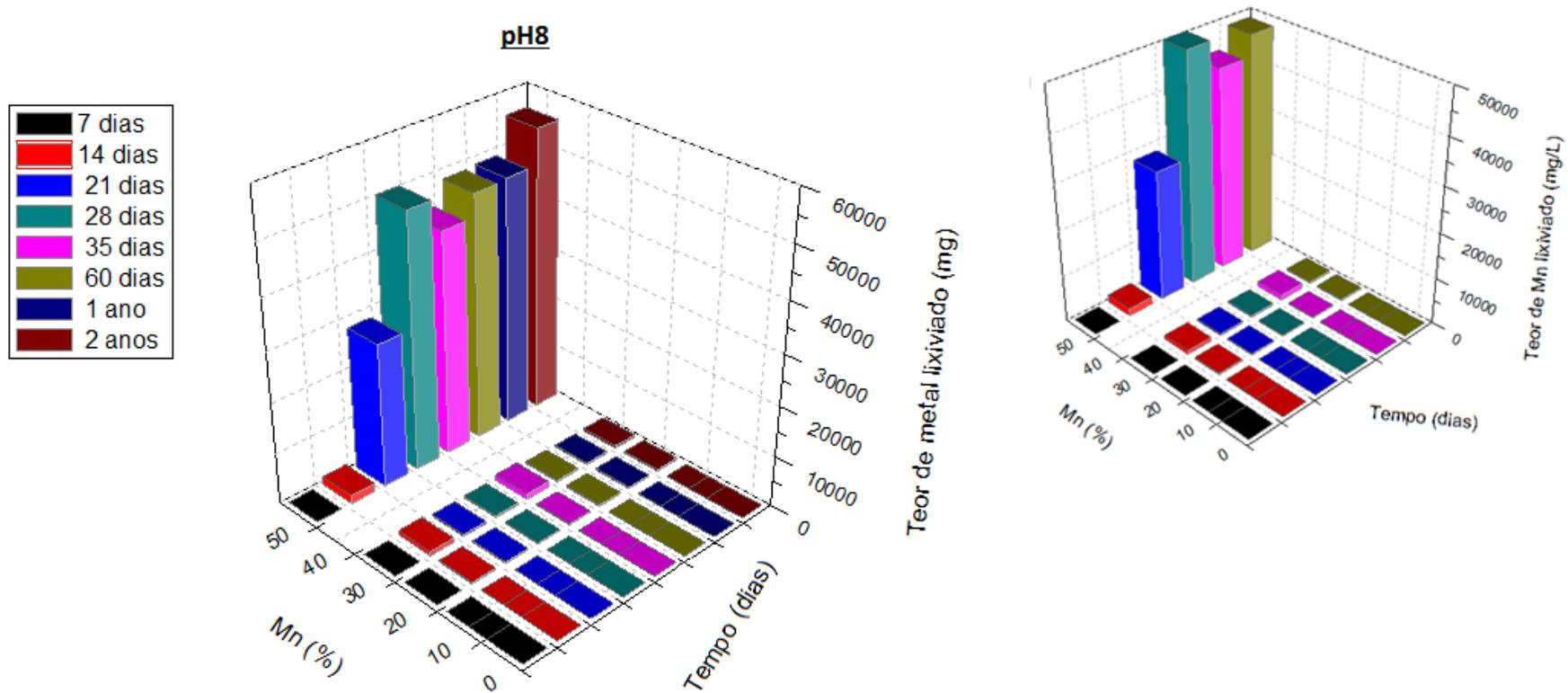
O estudo referente à lixiviação de Mn das matrizes ao longo do tempo é apresentado nas Figuras 60-62, para os valores de pH 6, 7 e 8, respectivamente.



**Figura 60.** Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

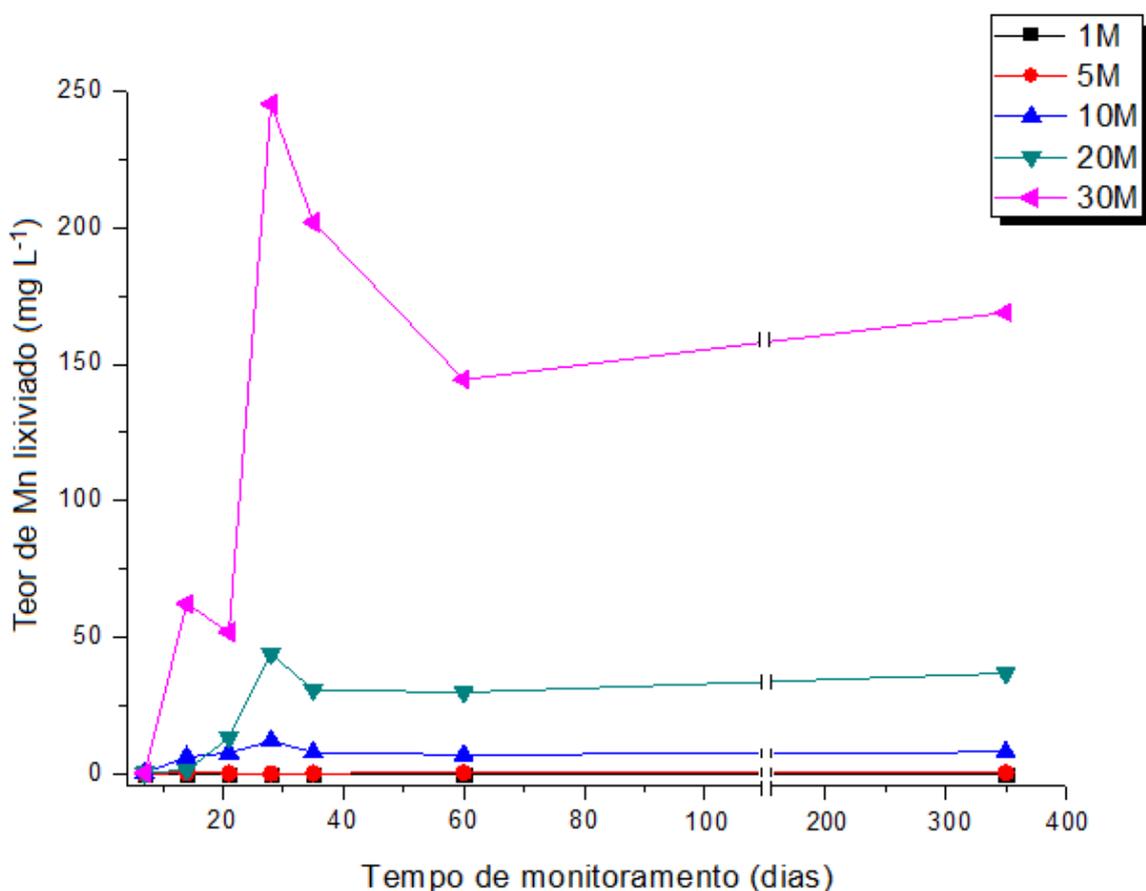


**Figura 61.** Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP PES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.



**Figura 62.** Teor de Mn lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

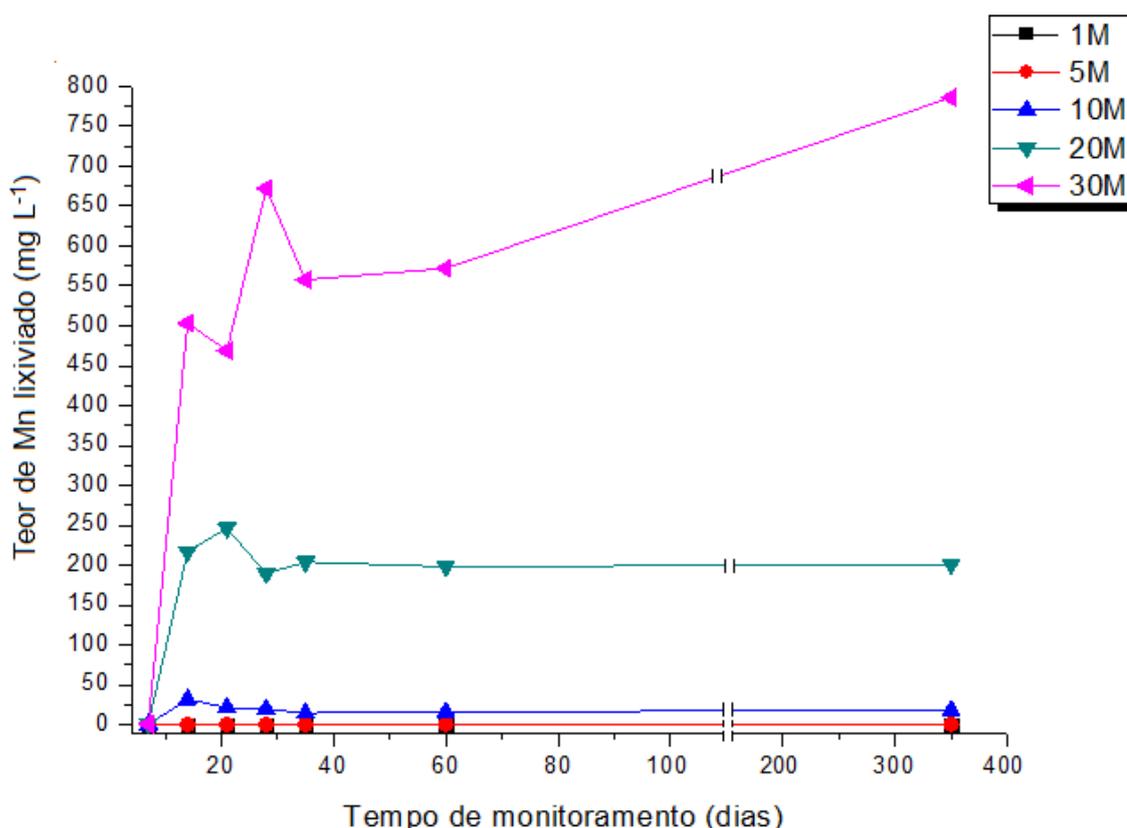
Em relação ao Mn para pH 6, de acordo com a Figura 60, há lixiviação elevada; principalmente quando se faz uso de uma pasta com 50 % deste metal. Elevada lixiviação também é observada para um teor de 30 % de Mn adicionado a matriz, com um máximo em torno de 187 mg L<sup>-1</sup> para dois anos de exposição da matriz ao meio externo agressivo. Portanto, uma utilização de grandes quantidades de Mn na moldagem da matriz é totalmente desaconselhada, visto os altíssimos valores de metal lixiviados. Porém, se utilizarmos valores baixos na moldagem das matrizes, na faixa de 1-10 %, é possível imobilizar o metal na pasta, mesmo estando exposto a pH 6. A lixiviação monitorada ao longo de primeiro ano é apresentada na Figura 63, onde se pode observar como ocorre a lixiviação ao longo deste período.



**Figura 63.** Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 6.

Através da Figura 63 é possível observar a tendência a um patamar, para matrizes com até 20 % de metal (20M) adicionado à mesma; após 35 dias de exposição ao pH 6. Para matrizes com 30 % de metal adicionado, não foi possível observar a tendência a um patamar, durante o período de monitoramento igual a 1 ano.

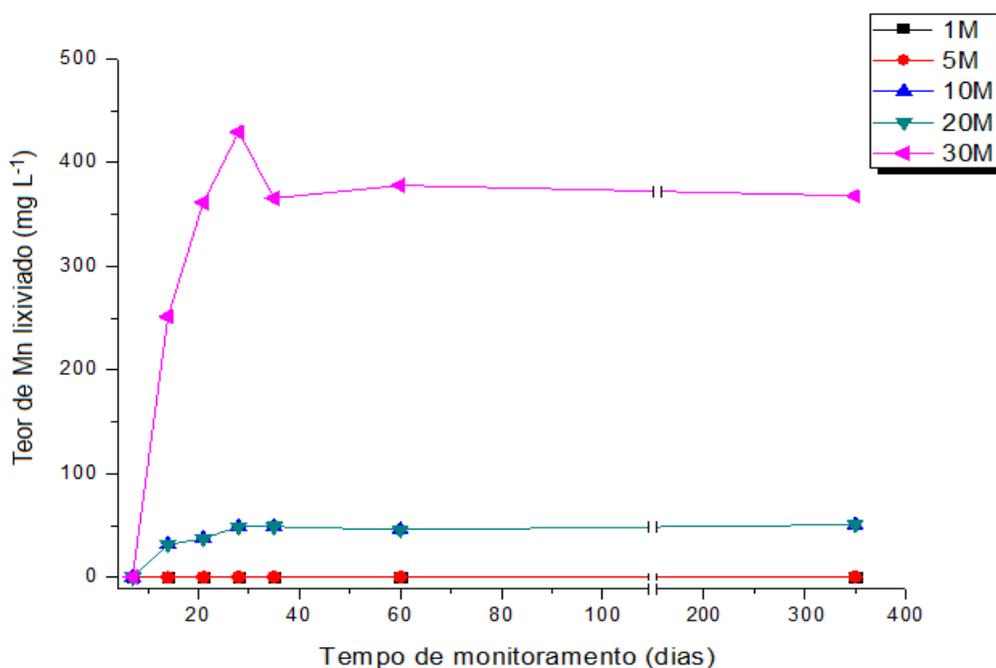
As matrizes expostas a pH 7 demonstram novamente o dano que o excesso de metal causa à estrutura da pasta, Figura 61. Embora o meio seja menos agressivo ao compararmos com o pH 6, o teor de Mn lixiviado ainda é elevado. Para pH 7 verifica-se novamente que para teores inferiores a 10 % de Mn adicionado a matriz, é possível manter o metal inertizado na matriz, com teores de lixiviação na faixa de ppb. Este resultado é mais claramente observado na Figura 64, onde se correlaciona o teor de metal adicionado com o valor de metal lixiviado ao longo de 1 ano de monitoramento, pH7.



**Figura 64.** Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7.

Na Figura 64 também é possível observar a tendência a um patamar, novamente para matrizes na faixa de 1M-20M, após 35 dias de exposição ao pH 7. Para a matriz 30M, não se observa tendência a uma patamar, para período de até 1 ano de monitoramento.

Em relação a Figura 63, para exposição a um meio externo de pH 8, novamente observa-se que ao adicionarmos à pasta teores de Mn maior do que 30 %; o nível de lixiviação deste metal é elevado. Da mesma forma ao que foi comentado para o Mn em matrizes expostas a pH 6 e 7, teores inferiores a 10 % não causam uma elevada lixiviação de Mn para o meio externo. Na literatura, teores de Mn lixiviados para o meio são cerca de 10 vezes menores em comparação aos obtidos neste estudo, porém naquele se trabalhou com uma solução de água potável, não sendo comentado se houve algum controle do pH durante o estudo<sup>[60]</sup>. O perfil de lixiviação de Mn ao longo de 1 ano de exposição das matrizes ao meio externo é apresentando na Figura 65. Na imagem é possível correlacionar à relação de Mn lixiviado com o teor de Mn adicionado à matriz.



**Figura 65.** Análise de ICP OES: teor de Mn lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8.

Na Figura 65 é possível observar a tendência a um patamar em relação ao teor de Mn lixiviado, para todos os teores de Mn adicionado (1M-30M); após 35 dias de exposição ao pH 8. A lixiviação foi monitorada constantemente ao longo de 1 ano.

O teor máximo de Mn lixiviado em cada matriz, ao final de 2 anos de monitoramento, para pH 6, 7 e 8 foi correlacionado com o teor de metal adicionado às matrizes. Os resultados são apresentados na Tabela XX.

**Tabela XX.** Correlação entre teor de Mn adicionado nas matrizes com o teor de Mn máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.

Teor de Mn adicionado (%)	Teor de Mn lixiviado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
	pH 6	pH 7	pH 8
1	0,12	0,20	0,16
5	0,37	0,36	0,69
10	8,13	18,9	59,8
20	40,2	201	356
30	187	878	487
50	2199	6576	5587

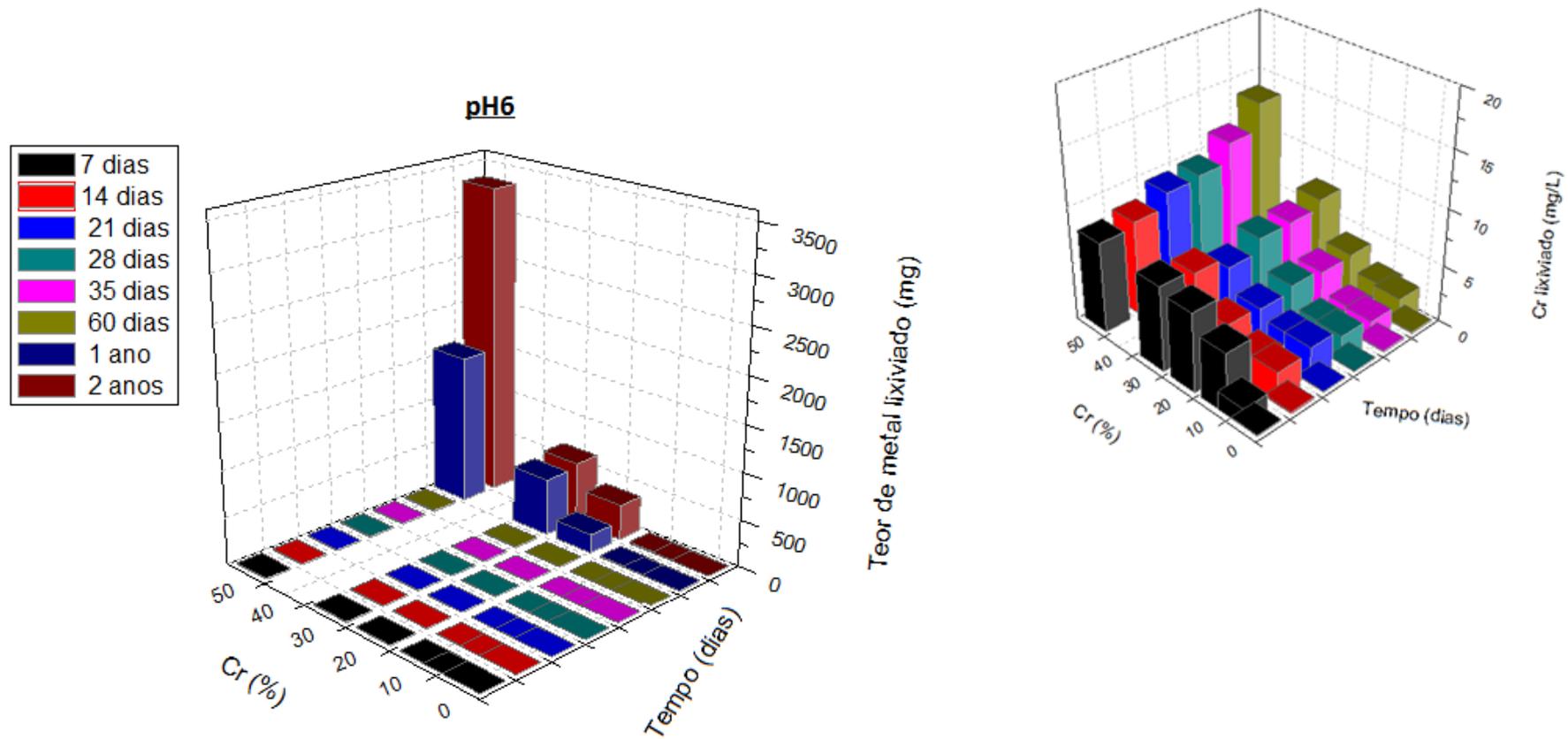
A Portaria 518/04 estabelece como sendo de 0,1 mg/L o padrão máximo de aceitação de consumo humano de Mn em água potável. Portanto, segundo esta portaria, o teor máximo de Mn que poderia ser adicionado as matrizes é de 1 % de metal; sendo o pH 6 deste estudo aquele no qual há menor lixiviação deste metal.

Como observação geral compreende-se que o Mn apresentou um teor de lixiviação muito elevado ao longo do tempo, independente do meio ao qual a matriz esteve exposta. O nível de Mn lixiviado das matrizes de argamassa se apresentou na faixa de ppm (quando o teor de metal adicionado a matriz foi maior do que 30 %), ainda nas primeiras medidas,

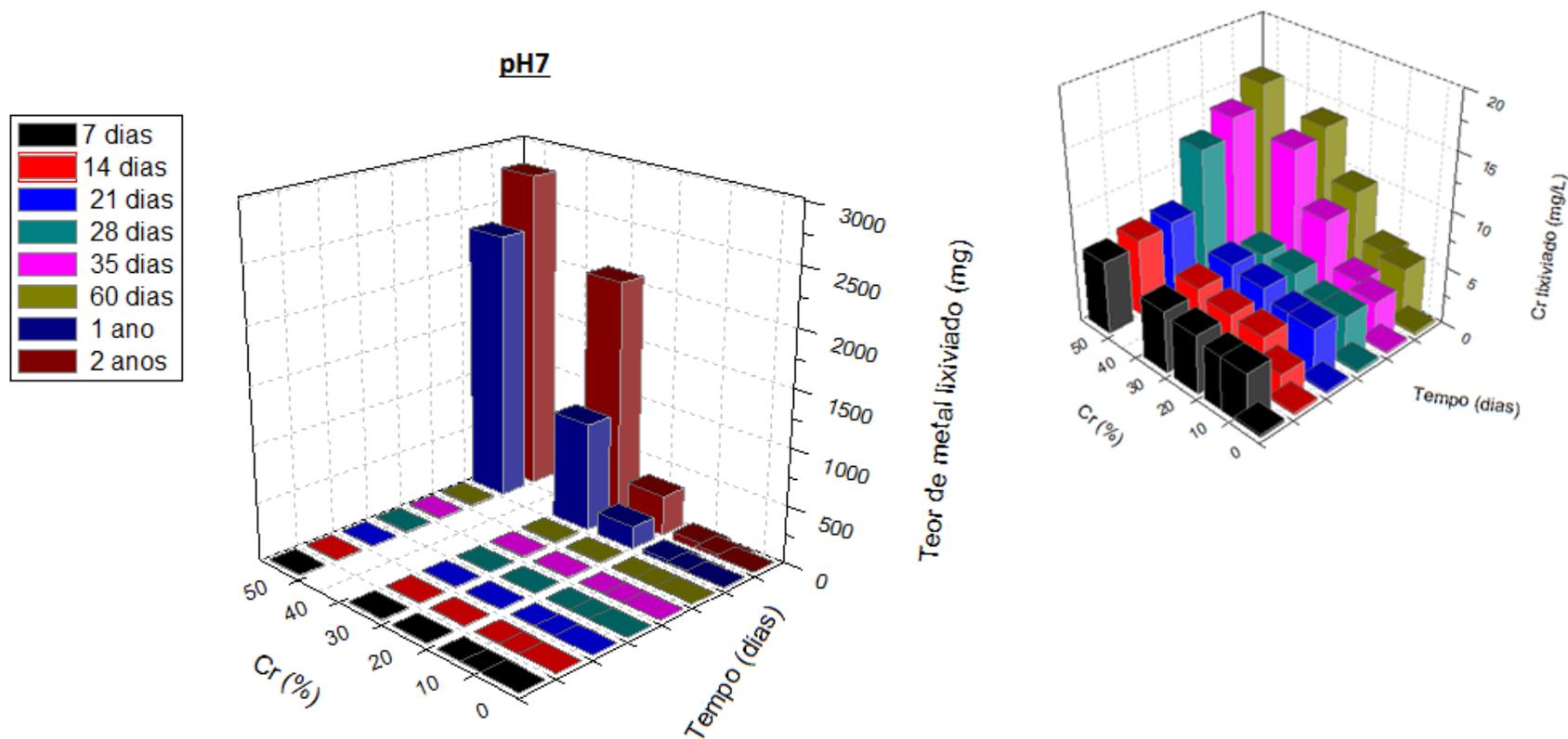
a partir de 14 dias de exposição ao meio externo agressivo, para todos os pH avaliados. Comparativamente, o Ni atingiu valores de lixiviação na faixa ppm para pH 6 e 7 e nestes, quando o teor de metal adicionado à pasta foi maior do que 30, e com tempo de exposição muito longos (1 e 2 anos). Esses valores altos de lixiviação são observados em outros encontrados na literatura para o Mn <sup>[16]</sup>.

Ainda em relação ao Mn, nota-se que apenas o meio externo eleva consideravelmente a lixiviação deste metal. Fato que é agravado quando se soma a um alto teor de metal adicionado à matriz. Acabando por prejudicar a estrutura da mesma e tornando mais fracas as interações que se estabelecem entre os componentes que formam a pasta. Ressalta-se que o metal é um componente externo, sem função aparente na matriz, no que diz respeito de melhora na estrutura/resistência da mesma. Desta forma, quanto menor a quantidade deste componente na pasta, menores serão as modificações que ele causa.

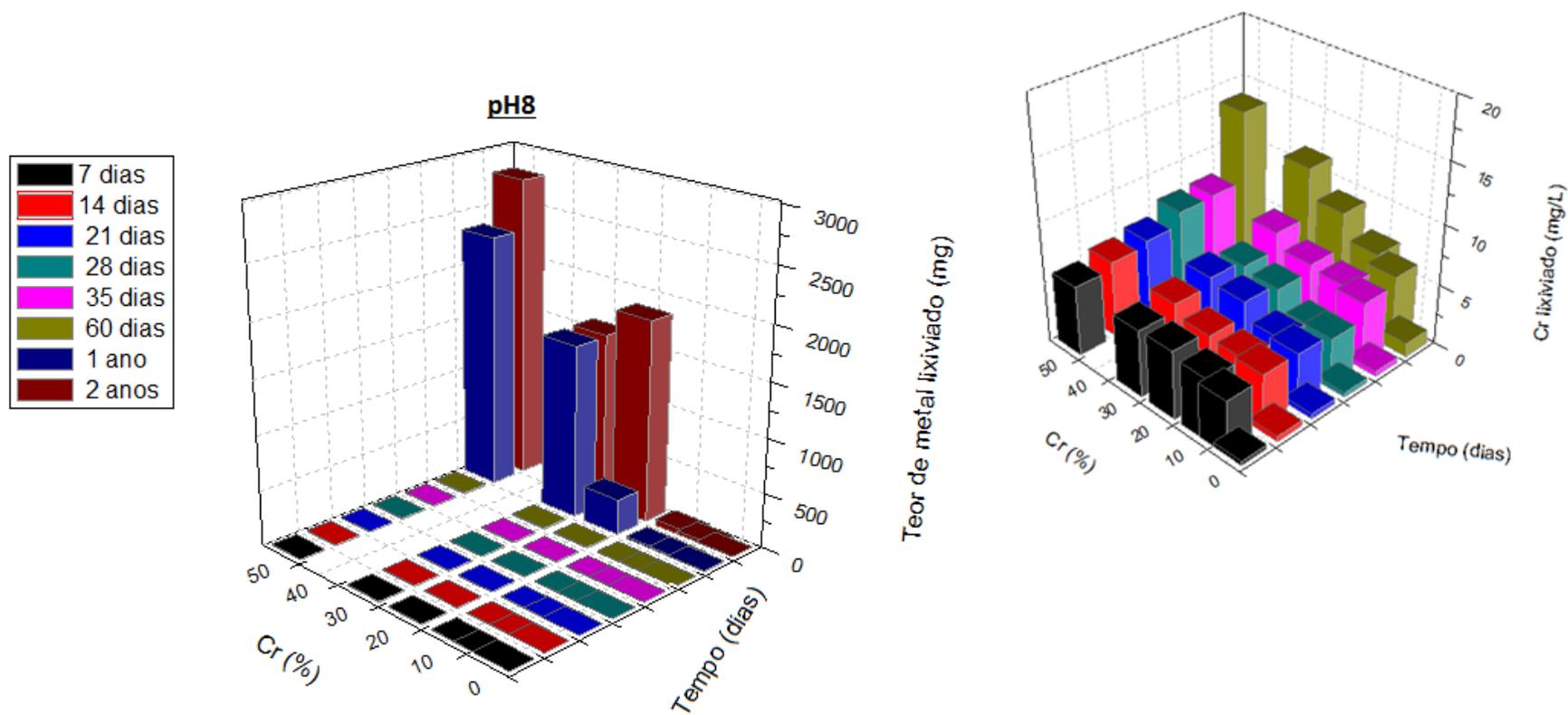
O estudo referente à lixiviação de Cr das matrizes ao longo do tempo é apresentado nas Figuras 66-68, para os valores de pH 6, 7 e 8, respectivamente.



**Figura 66.** Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 6. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.



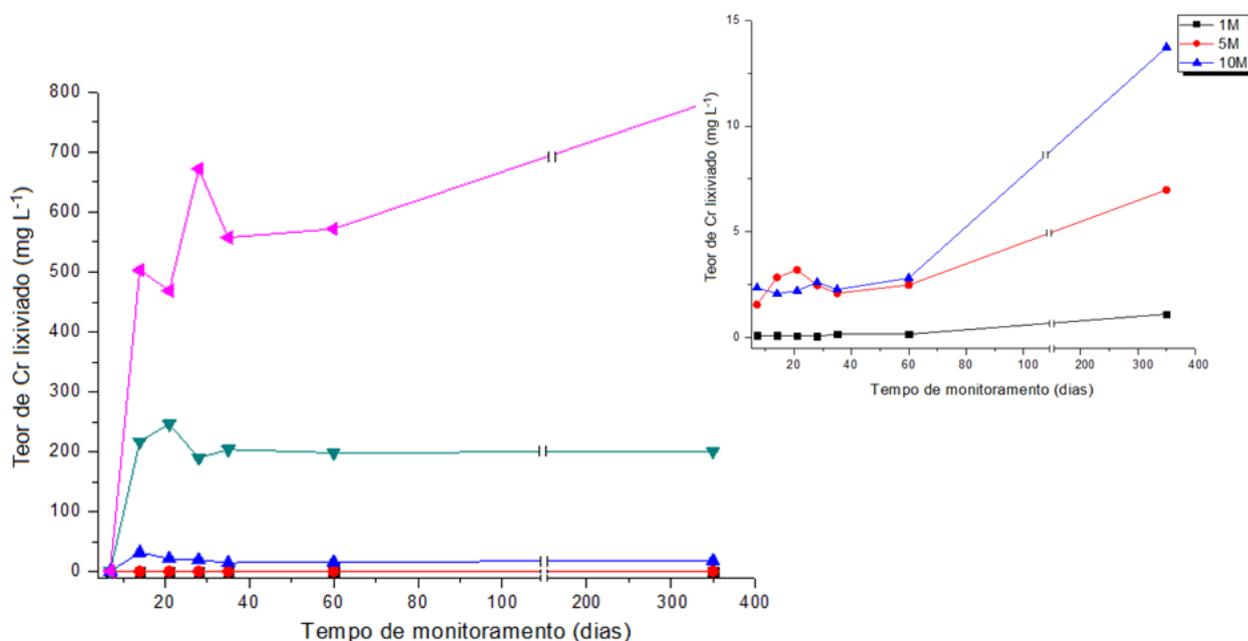
**Figura 67.** Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por OCP OES, em pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.



**Figura 68.** Teor de Cr lixiviado ao longo do tempo, monitoramento por ICP OES, em pH 8. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

A análise dos dados demonstrou que Cr, ao contrário dos outros metais analisados (Ni e Mn) apresentou um valor de lixiviação constante durante todo o período avaliado; para todos os pH estudados. É evidente que este fator se agrava mais quando temos um teor maior deste metal adicionado à matriz. Porém, observa-se que a matriz mostra-se pouco eficiente no que diz respeito à imobilização deste metal. Para todos os pHs, os valores do metal lixiviados foram semelhantes.

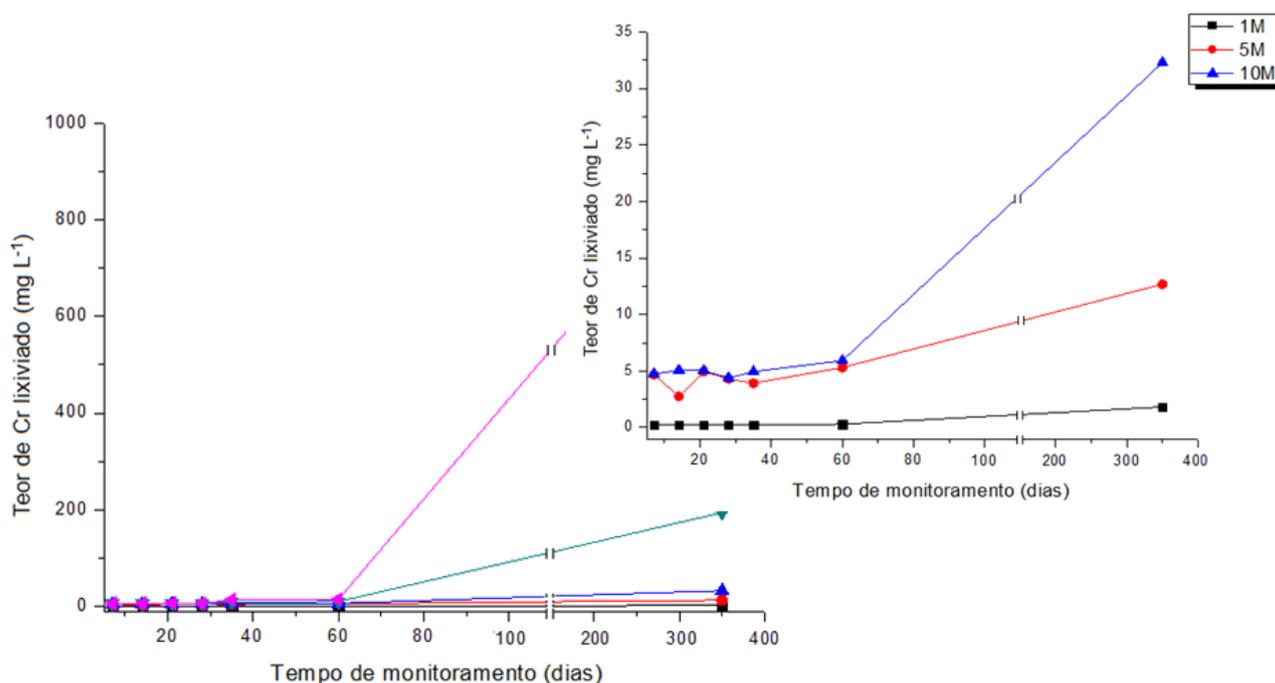
Através da Figura 66 observa-se uma lixiviação constante de Cr ao longo de 2 anos do estudo, para pH 6. O monitoramento periódico de teor de Cr lixiviado ao longo de 1 no de estudo é apresentado na Figura 69.



**Figura 69.** Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.

Em relação à Figura 69, observa-se, através do detalhe da imagem, que não há tendência a um patamar em relação ao teor de Cr lixiviado correlacionado com o teor de Cr adicionado à matriz; para pH 6, ao longo de monitoramento constante realizado por período de 1 ano.

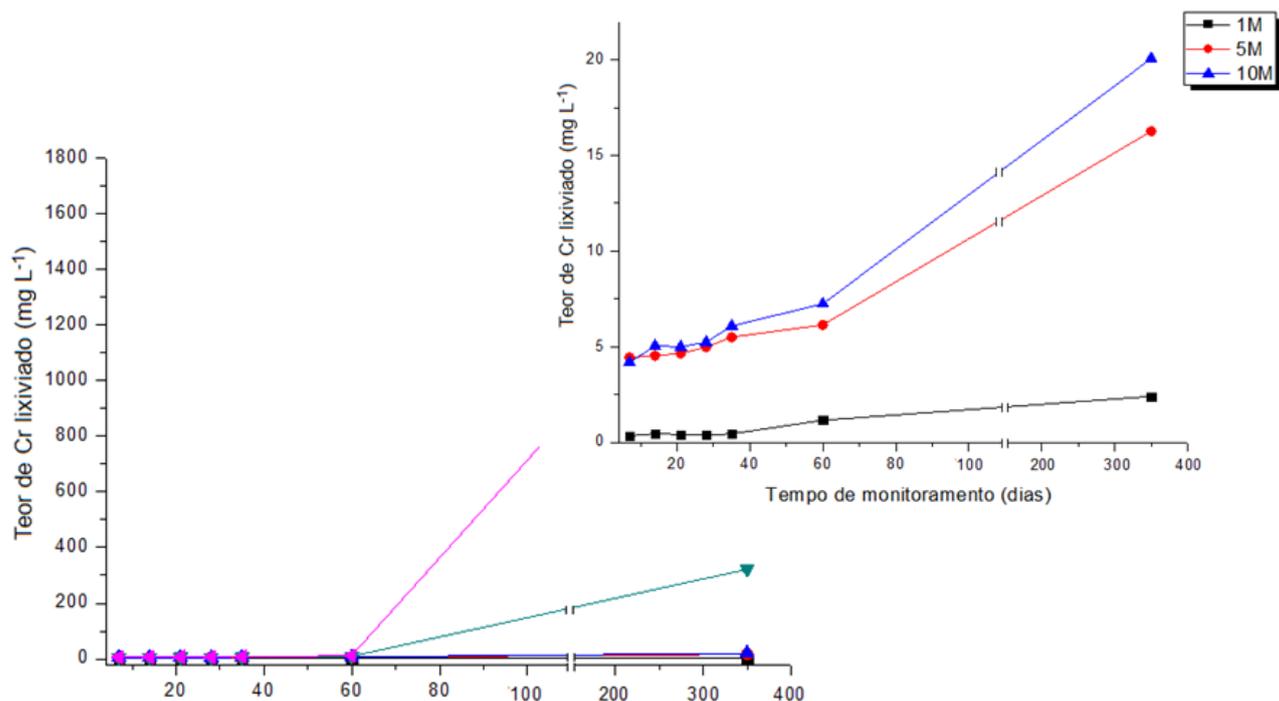
Através da Figura 67 observa-se, analogamente ao observado para pH 6, uma lixiviação constante de Cr ao longo de 2 anos do estudo, para pH 7. O monitoramento periódico do teor de Cr lixiviado ao longo de 1 no de estudo, para pH 7, é apresentado na Figura 70.



**Figura 70.** Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 7, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.

Em relação à Figura 70, observa-se, através do detalhe da imagem, que não há tendência a um patamar em relação ao teor de Cr lixiviado correlacionado com o teor de Cr adicionado à matriz, para pH 7, ao longo de monitoramento constante realizado por período de 1 ano. Resultado semelhante ao observado para Cr em pH 6.

Na Figura 68 observa-se uma lixiviação constante de Cr ao longo de 2 anos do estudo, para pH 8. Semelhante ao anteriormente observada para pH 6 e 7. O monitoramento periódico de teor de Cr lixiviado ao longo de 1 no de estudo, para pH 8, é apresentado na Figura 71.



**Figura 71.** Teor de Cr lixiviado ao longo de um ano de monitoramento, para matrizes 1M-30M, pH 8, monitoramento por ICP OES. No detalhe matrizes 1M-10M.

Em relação à Figura 71, observa-se, através do detalhe da imagem, que não há tendência a um patamar em relação ao teor de Cr lixiviado correlacionado com o teor de Cr adicionado à matriz, para pH 7, ao longo de monitoramento constante realizado por período de 1 ano. Resultado semelhante ao observado para Cr para pH 6 e 7.

O teor máximo de Cr lixiviado em cada matriz, ao final de 2 anos de monitoramento, para pH 6, 7 e 8 foi correlacionado com o teor de metal adicionado às matrizes. Os resultados são apresentados na Tabela XXI.

**Tabela XXI.** Correlação entre teor de Cr adicionado nas matrizes com o teor de Cr máximo lixiviado, ao final de 2 anos de monitoramento por ICP OES.

Teor de Cr adicionado (%)	Teor de Cr lixiviado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
	pH 6	pH 7	pH 8
1	1,67	2,18	3,12
5	7,32	30,26	32,22
10	16,98	61,38	54,52
20	375	347	1857
30	650	2090	1998
50	3341	2799	2574

A Portaria 518/04 estabelece como sendo de 0,05 mg/L o padrão máximo de aceitação de consumo humano de Cr em água potável. Portanto, segundo esta portaria, nenhum dos teores de Cr avaliados para neste estudo poderia ser adicionado as matrizes, independente do pH ao qual a matriz foi exposta.

Portanto, o efeito deste metal na matriz é tão prejudicial que o meio externo toma um fator secundário no que diz respeito a sua imobilização. A princípio, o único teor de metal considerado aceitável seria  $\leq 1$  %. Os teores de metal lixiviado são semelhantes a outros estudos <sup>[141]</sup>. Porém, outros trabalhos encontraram uma lixiviação praticamente nula para Cr, quando 2.6 % deste metal foi adicionado à pasta <sup>[26]</sup>. Contudo, a dificuldade de imobilização deste metal também se encontra descrita na literatura: tecnologias de estabilização/solidificação sem utilização de aditivos são ineficientes para imobilização deste metal <sup>[35]</sup>.

É importante salientar que o teor de Cr ao ser comparado ao teor de Mn lixiviado é inferior; para teores inferiores a 5 %. Porém, cabe ressaltar a periculosidade deste metal, e a observação que a adição de 5 % de Cr já elevaria a quantidade deste metal lixiviado em 20 vezes em comparação à adição de 1% de Cr às matrizes.

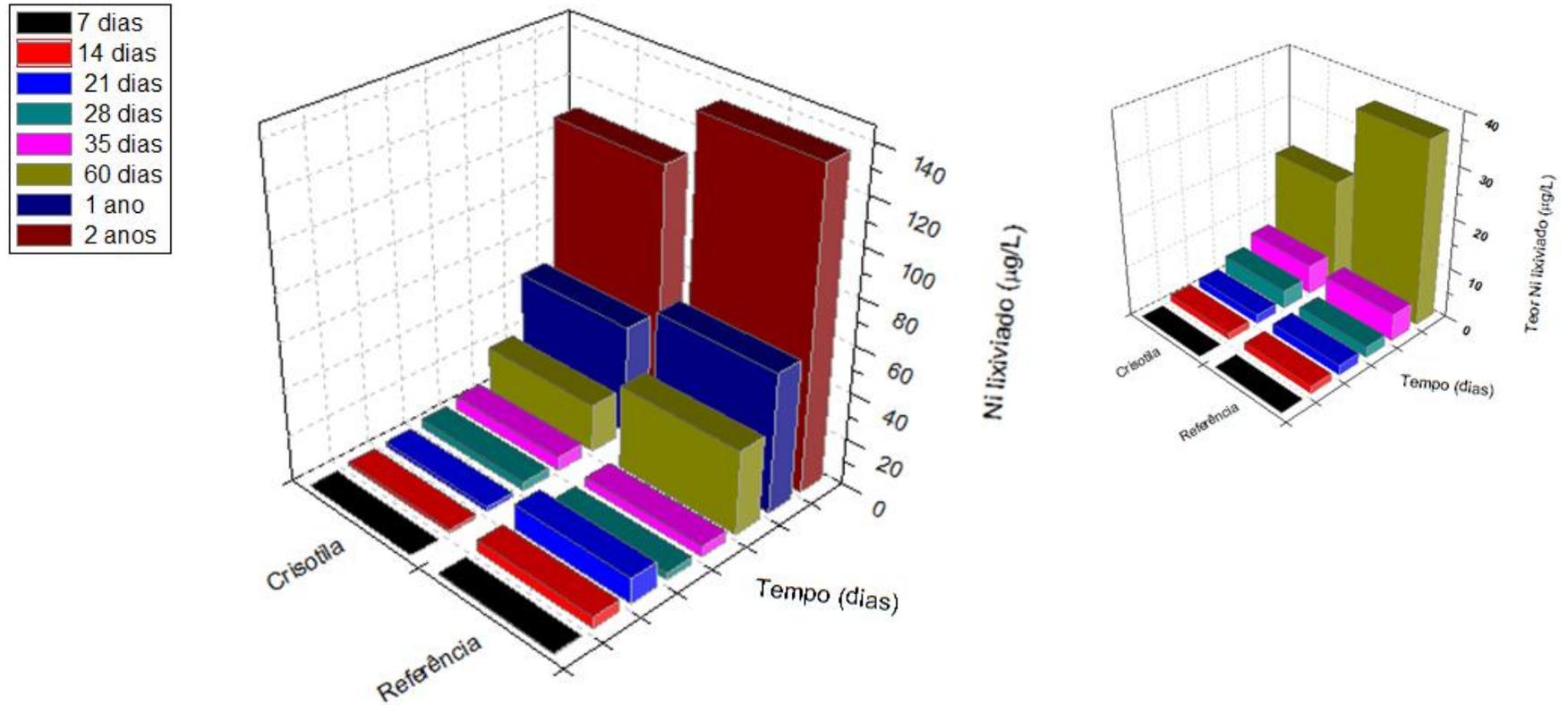
Dos metais estudados, Ni apresentou menor teor lixiviado, quando comparado a Mn e Cr. Outros estudos apresentam também valores baixos de lixiviação de Ni, apontando que as técnicas de solidificação/estabilização são bastante eficientes na imobilização deste metal <sup>[16, 142]</sup>. O Mn, embora tenha uma periculosidade menor em comparação com os outros metais avaliados no estudo, apresenta uma lixiviação alta, o que indica que para segurança da utilização da técnica para este metal, um teor de metal menor do que 10 % é o mais aconselhado. A ação destes metais, principalmente do Cr, que a princípio tem um comportamento diferenciado, quando comparado a Ni e Mn, em períodos de tempo mais longos não demonstrou melhora, nem tendência a atingir um patamar, o que sugere que a técnica é ineficiente para este metal, ao menos sem ajuda de algum material que possa auxiliar na sua estabilização.

O estudo seguiu com a avaliação do efeito da crisotila CB7, como material com potencial capacidade pozolânica e sua influência para maior estabilização ou não, dos metais avaliados neste estudo.

## **CAPÍTULO 8**

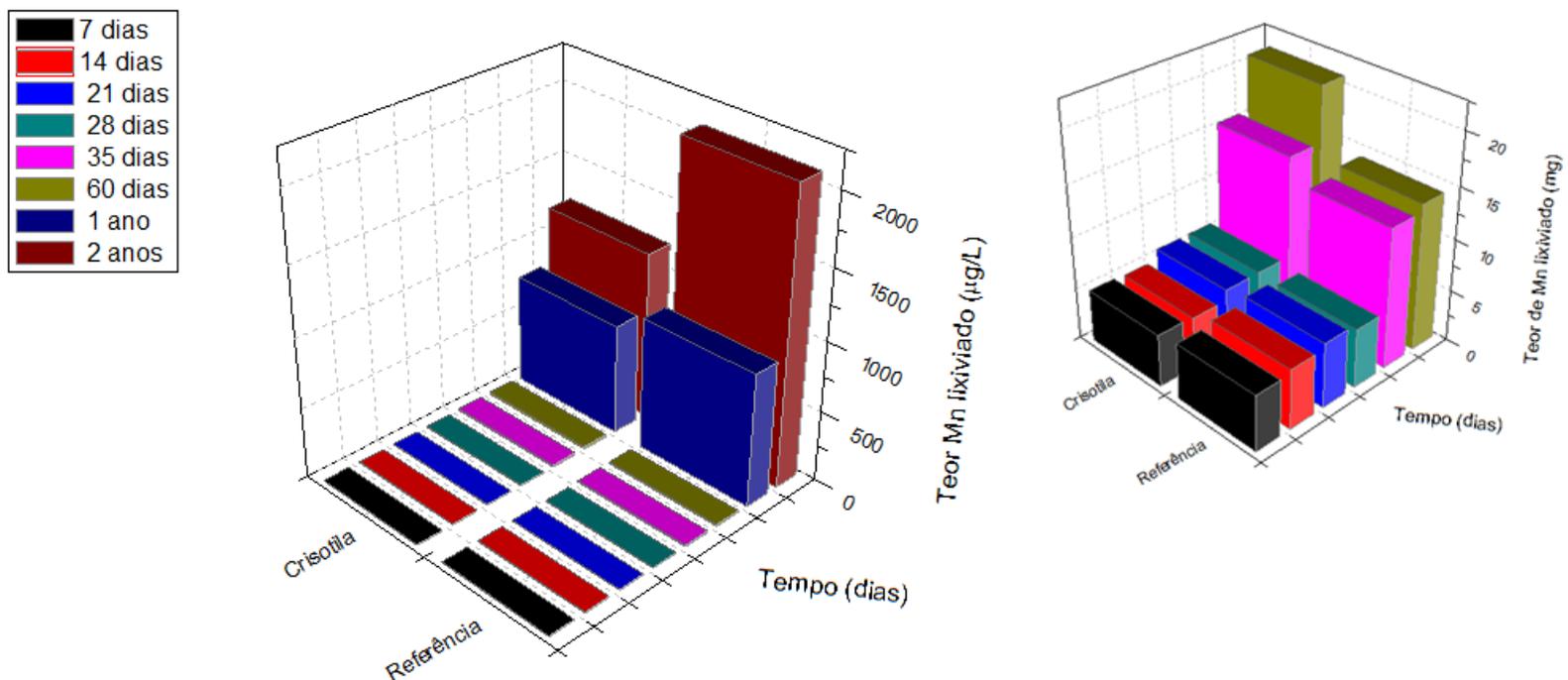
### **8. Adição da crisotila CB7 como às matrizes com metais presentes em sua constituição, avaliação da capacidade pozolânica do material**

Nesta etapa crisotila CB7 (MCB7) foi utilizada, pois conforme foi apresentado na Tabela XV (Capítulo 5), dos materiais com essa finalidade, foi aquele que conferiu melhor resistência às matrizes. Desta forma, estabeleceu-se um teor de metal de 30 %, intermediário entre os teores adicionados a pasta, e pH 7 para os ensaios, as amostras foram coletadas nas mesmas idades que os demais testes. A matriz de 30 % de metal, sem a presença de crisotila, foi tratada aqui como referência. Para o Ni, os resultados são expostos na Figura 72.

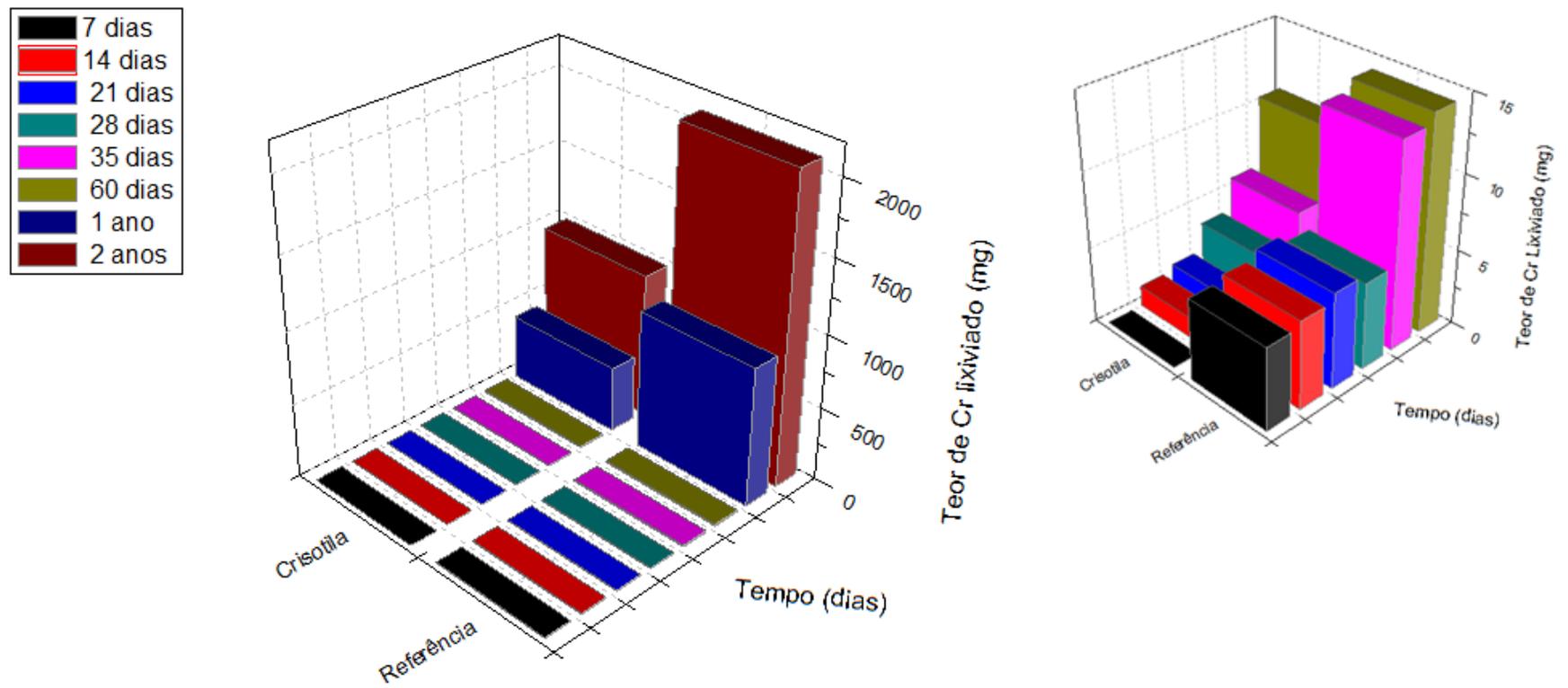


**Figura 72.** Lixiviação de Ni, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30 % de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotilas, pH 7. No detalhe região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

Na Figura 72, observa-se redução do teor de Ni lixiviado, em torno de 20 % em comparação a Referência, principalmente quando se avaliam períodos maiores que 60 dias. A crisotila para o Ni, a princípio, demonstrou auxiliar na retenção do metal por parte da matriz. Comportamento similar ocorreu com as amostras de Mn e Cr nas primeiras idades, porém esta melhora, ou seja, diminuição do teor de Ni lixiviado, não se manteve com o passar do tempo. Estes resultados podem ser acompanhados nas Figuras 73 e 74, para o Mn e o Cr, respectivamente.



**Figura 73.** Lixiviação de Mn, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30% de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotila, pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.



**Figura 74.** Lixiviação de Cr, monitoramento por ICP OES, em amostras com 30% de metal, sem crisotila adicionada à pasta (Referência) e com crisotila, pH 7. No detalhe a região compreendendo a lixiviação do metal até 60 dias de exposição da matriz ao meio externo.

Tanto Mn quanto Cr apresentaram redução do teor de metal lixiviado após adição da crisotila ao longo do tempo, independente da idade na qual é realizada a medida, indicando que a crisotila CB7 demonstra possuir efeito de contenção dos metais. Para o Mn, o efeito da crisotila na matriz é menor ao longo do tempo em relação ao teor deste metal lixiviado. Para este metal os valores ficaram próximos aos valores obtidos pela matriz referência. Porém, para o Cr, o efeito da adição de CB7 é notório, principalmente quando se avalia um tempo longo de exposição, 2 anos por exemplo, onde esse valor é quase 50 % menor do que o obtido pela matriz referência.

Embora o efeito da adição de CB7 às matrizes seja maior ao longo do tempo, todos os resultados apontam para uma redução dos teores de Ni Mn e Cr lixiviados, independente do metal imobilizado. Porém, embora haja melhora na retenção dos metais, deve-se observar se essa melhora compensa a queda na resistência à compressão da pasta que ocorre com o passar do tempo, conforme foi observado no estudo piloto. A resistência é fundamental, pois é ela, juntamente com o teor de metal estabilizado, que possibilita indicar uma utilização para as matrizes, ou seja, para a aplicabilidade da técnica que está sendo pesquisada. Na literatura observa-se que a introdução de um novo material com possível capacidade pozolânica provoca mudanças que se traduzem em aumento de resistência nas matrizes. Conforme citado anteriormente, inúmeros estudos demonstram melhoras de resistência da argamassa e do concreto quando se adicionam materiais pozolânicos [36-37, 40-41, 44-48, 143-144].

Verificamos, através de nossas avaliações, uma redução dos teores de Ni, Mn e Cr lixiviados ao acrescentarmos a crisotila CB7. As reduções dos teores destes metais lixiviados podem ser atribuídas ao potencial pozolânico do material avaliado. A capacidade pozolânica pode ser avaliada por diferentes métodos. Nos ensaios descritos abaixo, descreve-se os dois métodos escolhidos para realizar esta avaliação.

Juntamente com o estudo de estabilidade dos metais foi realizado um estudo de estabilização com material com possível capacidade pozolânica. Para tanto, a crisotila CB7 foi homogeneizada e moída em moinho de bolas horizontal por 1 hora, com jarros de capacidade de 1000 mL. Após a moagem, a crisotila CB7 foi peneirado em peneirada de 45  $\mu\text{m}$ .

A amostra de crisotila CB7 moída foi analisada por Porosimetria de nitrogênio, para obtenção de dados de área específica e tamanho e volume de poro, Tabela XXII. O cimento utilizado neste ensaio foi analisado da mesma forma, para fins comparativos.

**Tabela XXII.** Dados de Porosimetria de nitrogênio para as amostras de crisotila e cimento, utilizados para o ensaio de pozolanicidade.

Dados	Amostras	
	Cimento	Crisotila CB7
Superfície Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3.125	14.529
Diâmetro médio de poro ( $\mu\text{m}$ )	19.2	7.59

Após a moagem, o valor obtido de superfície específica pela crisotila é de 14.529  $\text{m}^2/\text{g}$ , cerca de 4,5 vezes maior do que a superfície específica do cimento. Para os ensaios com crisotila CB7 a massa específica ( $\delta_{\text{CB7}}$ ) da mesma foi também calculada, segunda a NBR 6474, como mencionado na parte experimental. O cálculo foi realizado em duplicata, a crisotila apresentou massa específica de  $\delta_{\text{cb7}} = 2,5766\text{g}/\text{cm}^3$  e  $\delta_{\text{cb7}} = 2,5771\text{ g}/\text{cm}^3$ , para o primeiro e o segundo ensaio, respectivamente.

O índice pozolânicidade da crisotila foi calculado em um primeiro momento comparação ao cimento, NBR 5752.

Para realização do ensaio seguindo a NBR 5752, a areia foi peneirada nas peneiras de malhas # 0,15, # 0,30, # 0,60, # 1,2 e # 2,4. Para os ensaios o primeiro traço (Traço A) foi utilizado apenas cimento, para o segundo traço (Traço B), 35 % do volume de cimento foi substituído pelo potencial material pozolânico, ou seja, crisotila CB7. O cálculo da quantidade de água utilizada em cada ensaio deve obedecer à norma. Para tal, o espalhamento da mistura, cimento + areia + água deve ser de 215( $\pm$  5)mm em ensaio de água de consistência. Observamos que para o Traço B, quando 35 % do cimento foram substituídos pela crisotila CB7, a relação a/c não se manteve. Por este motivo, realizamos o Traço C, onde mantivemos fixa a relação água/cimento, pois para este ensaio ser válido deve-se atingir a consistência necessária. Porém, para manter fixa esta relação, o Traço C requereu um volume de água maior do que aquele adicionado aos Traços A e B. Essa maior demanda de água provavelmente é devido ao fato da crisotila após a moagem se apresentar como um material mais fino do que o cimento, conforme observamos através dados de Porosimetria de nitrogênio. Porém, a etapa de moagem é importante para que o material avaliado seja fino o suficiente para ser reativo.

Para este ensaio foram calculadas, segundo a NBR utilizada, as quantidades\* de cimento, areia e aditivo, quando utilizado, da seguinte forma, detalhada na Figura 75.

<b><u>TRAÇO A<sup>1</sup></u></b>	<b><u>TRAÇO B<sup>2</sup></u></b>	<b><u>TRAÇO C<sup>3</sup></u></b>
Cimento: 312g	Cimento: 202g	Cimento: 202g
Areia: 936g	Areia: 936g	Areia: 936g
Aditivo: sem aditivo	Aditivo: 91,8g	Aditivo: 91,8g
Água/cimento: 0,526	Água / (cimento+ crisotila) : 0,526	Água/ (cimento+ crisotila): 0,601

\*Quantidades necessárias para moldagem de três corpos de prova.

**Figura 75.** Quantidade de material utilizado para a moldagem de cada traço utilizado nesta etapa do estudo. Onde:

<sup>1</sup>X=quantidade de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 (± 5)mm em ensaio de água de consistência.

<sup>2</sup>X= massa de água necessário para manter a mesma relação água/(cimento+ crisotila) estabelecida no Traço A. Adição de crisotila seguindo com cálculo de  $\rho$ .

<sup>3</sup>X= massa de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 (± 5)mm em ensaio de água de consistência.

Após a moldagem e cura, que seguiram as NBR's apresentadas no Capítulo 2 as matrizes foram rompidos em idade de 7 dias. Os resultados de resistência à compressão são apresentados na Tabela XXIII.

**Tabela XXIII.** Resistência à compressão ( $\text{kgf cm}^{-2}$ ) das matrizes moldados a partir dos Traços A, B e C,  $\sigma$  dos resultados.

Código das Matrizes	Resistência à Compressão ( $\text{kgf cm}^{-2}$ )		
	Traço A	Traço B	Traço C
C13, C14, C3	13,65	11,30	7,74
C12, C10, C3	12,45	13,93	8,90
C2, C11, C15	20,40	9,85	9,98
C9, C4, C8	15,32	13,16	12,33
C5, C16, C11	17,85	15,85	12,43
<b>Média</b>	<b>15,93</b>	<b>12,82</b>	<b>10,30</b>

Segundo os resultados de resistência à compressão, obtidos nos ensaios e apresentados na Tabela XXIII, a adição da crisotila não apresentou melhora na resistência destes materiais, diferentemente do que se esperava considerando-se os resultados de resistência obtidos no Capítulo 5. Devido a esta contradição realiza-se um ensaio adicional onde se avalia o potencial pozolânico da crisotilas. Este ensaio segue a NBR 5751. O princípio deste ensaio considera que o material pozolânico deve reagir com o hidróxido de cálcio, pois a principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de reagir e se combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Assim, quando se considera o

cimento Portland, o hidróxido de cálcio é liberado pela hidratação dos silicatos reage com a pozolana (neste caso a crisotila CB7 que está sendo avaliada), resultando em uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, que são os produtos mais estáveis do cimento Portland e responsáveis pela resistência e durabilidade das argamassas e concretos (OLIVEIRA et al., 2004). Logo, se o material possui capacidade pozolânica, após a moldagem com o hidróxido de cálcio a matriz deve desenvolver resistência, que pode ser medida pela ruptura das matrizes; após a cura. A quantidade de hidróxido de cálcio, areia e aditivo utilizado para moldagem do Traço D, detalhado na Figura 76.

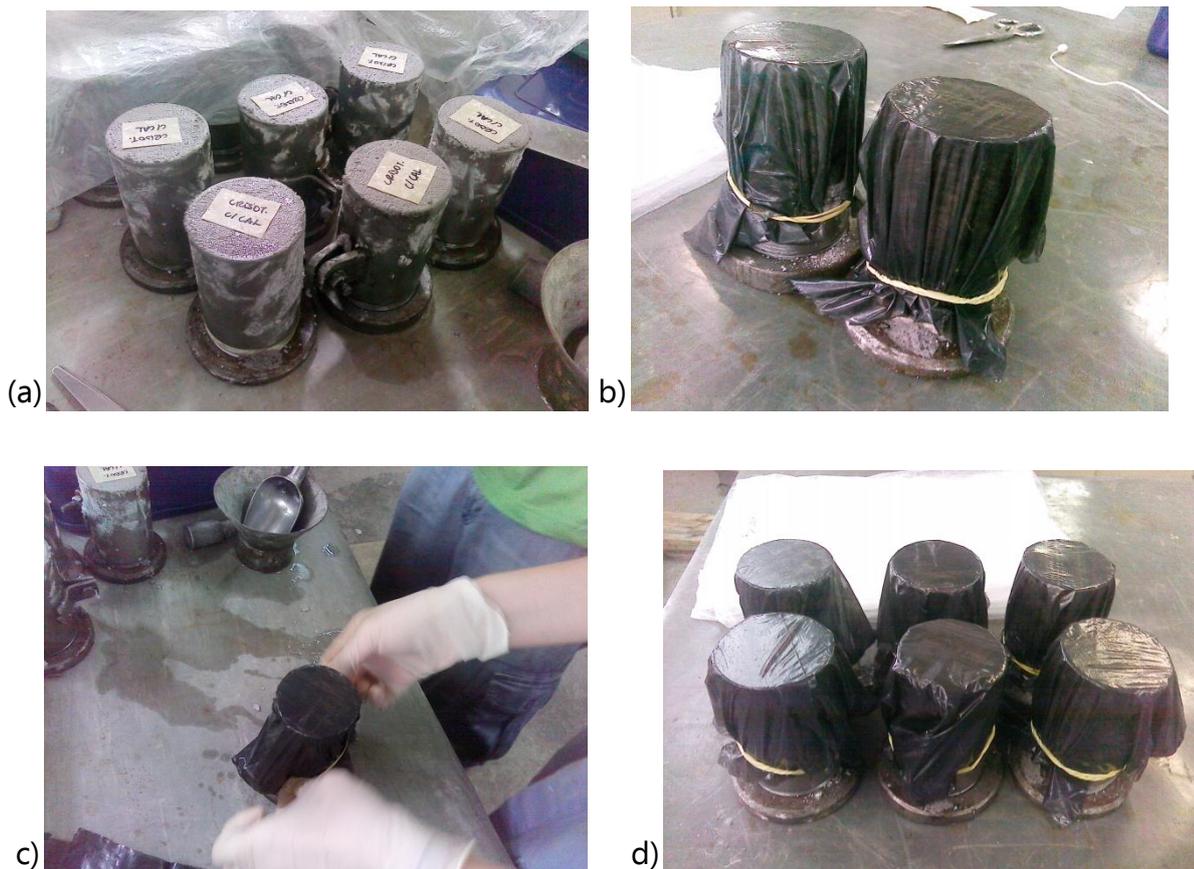
<b><u>TRAÇO D<sup>1</sup></u></b>
Cimento: 104g
Areia: 936g
Aditivo: 234g
Água = x, até atingir a consistência da NBR-5758
$\rho_{cal} = 2,29\text{g/cm}^3$

\*Quantidades necessárias para moldagem de matrizes.

**Figura 76.** Quantidade de material utilizado para a moldagem do Traço D utilizado nesta etapa do estudo. Onde:

<sup>1</sup>X=quantidade de água necessária para atingir a consistência com espalhamento de 215 ( $\pm$  5)mm em ensaio de água de consistência.

Após a moldagem das matrizes para este ensaio, as mesmas são isoladas do ambiente externo para evitar a carbonatação e para que a única reação possível do material pozolânico seja a reação com o hidróxido de cálcio utilizado no ensaio, Figura 77.



**Figura 77.** Matrizes com cal, moldadas e isoladas do ambiente externo.

Após a moldagem, as matrizes foram mantidas em câmara climatizada, temperatura de  $55 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 7 dias. Após este período se iniciou-se a retirada dos moldes, onde se verificou que no ensaio a crisotila não desenvolveu resistência, tendo resistência ao risco menor que o giz. As matrizes apresentaram retração, com descolamento das paredes da fôrma, e ainda apresentavam-se bastante úmidas, demonstrando que não houve consumo de água nas reações esperadas. Ou seja, não houve reação pozolânica com a crisotila CB7. A Figura 78 ilustra estes resultados.



**Figura 78.** Matrizes após a retirada do molde (a), menos resistente que o giz (b); nas imagens (c),(d),(e),(f),(g) e (h): não desenvolveram resistência no ensaio de atividade pozolânica.

Os resultados da medida de pozolanicidade, através do ensaio de atividade pozolânica, corroboram com os resultados de resistência obtidos com a moldagem de argamassa com aditivo crisotila CB7, ou seja, a crisotila avaliada não possui atividade pozolânica e não provoca aumento da resistência ao ser adicionada a argamassa.

Porém, segundo a análise dos dados de teor de metal lixiviado, observamos que a crisotila agiu na matriz de forma a diminuir o teor de metal; provavelmente estabelecendo alguma interação química com estes, fazendo com que os mesmos aumentem sua estabilidade na pasta.

## 9. CONCLUSÕES

Na presente tese, consegue-se observar que a solidificação/estabilização de metais em matrizes de argamassa é possível. O estudo piloto demonstrou que o metal Pb é passível de imobilização em matrizes de argamassa. Em contrapartida, a presença de Pb acaba por afetar a resistência das matrizes de argamassa moldadas em nossos experimentos. O estudo do mecanismo pelo qual Pb age na pasta demonstrou que a queda na resistência não se deve há maior incorporação de água pela pasta, mas sim pela troca que ocorre com Ca, um dos principais constituintes do cimento e o principal responsável pela sua resistência. O estudo aponta também para sensibilidade das matrizes de argamassa ao meio qual a mesma se encontra exposta. Porém, um meio externo próximo à neutralidade aparentemente não influencia de forma tão danosa à resistência da matriz. Cabe salientar que as aplicações da tecnologia de solidificação/estabilização podem priorizar a utilização em ambientes onde não haja possibilidade de acúmulo de água ou outros líquidos os quais potencializam a lixiviação.

Os estudos com os demais metais, Cr, Ni e Mn, indicam que um teor muito alto de metal, acima de 20 %, inviabiliza a técnica, gerando matrizes quebradiças e sem resistência adequada, com valores de resistência em torno de 50 % menores do que a matriz sem metal em sua constituição. A adição de metal à matriz de argamassa, independente da concentração do mesmo age de forma a diminuir a resistência da matriz. O aumento do teor de metal nas matrizes corrobora com a diminuição do teor de Ca e Al nas matrizes, fator que certamente influencia a queda na resistência observada.

Avaliando-se estas mesmas matrizes exposta a meio externo agressivo observa-se uma maior dificuldade na estabilização de Cr. Em relação aos outros metais estudados, o Ni aparentemente foi estabilizado nas matrizes de argamassa de forma mais eficiente. Para o Mn observa-se uma dificuldade em sua imobilização, fazendo com que seja sugerido em

caso da utilização da técnica para possível passivação deste resíduo um teor menor do que 10 % deste metal. Quanto aos mecanismos pelos quais essa lixiviação ocorre, ainda é necessário um estudo mais aprofundado, porém a redução de Ca e Al nas matrizes, dão indícios de possível troca de elementos, semelhante ao que ocorre com Pb.

Em relação à utilização de crisotila CB7, foi observado que a crisotila auxilia na redução de lixiviação dos metais das matrizes. Ao se avaliar os mecanismos pelos quais esta melhora se dá, as análises apontaram que a crisotila não é um material pozolânico, e provavelmente atua na pasta se ligando física- ou quimicamente aos metais adicionados a mesma, visto que sua utilização diminui o teor de metal lixiviado.

Em última análise, a técnica de solidificação/estabilização é eficiente, principalmente para Ni e para Mn (com baixos teores de metal adicionado). Em relação ao Cr, a técnica não se mostrou eficaz para sua imobilização. O uso de crisotila CB7 para auxiliar na redução à lixiviação dos metais é eficiente. Porém, o material não possui capacidade pozolânica, sugerindo que esta atue de outra forma na matriz.

## 10. BIBLIOGRAFIA

- [1] Disponível em <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>, acessado em junho de **2012**.
- [2] Disponível em <http://www.sciencedirect.com/>, acessado em 22 de fevereiro de **2013**.
- [3] A. Basile; S. Sorbo; T. Pisani; L. Paoli; S. Munzi; S. Loppi; *Environmental Pollution*. **2012**, 166, 208.
- [4] H. Ellgehausen; J. A. Guth; H. O. Esser. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **1980**, 4, 134.
- [5] Richard N; Collins; Andrew S. Kinsela. *Chemosphere*. **2010**, 79, 763.
- [6] María J. Salazar; Judith H. Rodriguez; Gastón L. Nieto; María L. Pignata. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 233-234, 244.
- [7] Larissa Schneidera; Lauren Belgerb; Joanna Burgerc; Richard C. Vogta. *Science of the Total Environment*. **2009**, 407, 1048.
- [8] Lauren Belger; Bruce R. Forsberg. *Science of the Total Environment*. **2006**, 367, 451.
- [9] Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?ano=todos&codlegitipo=3>, acessado em dezembro de **2012**.
- [10] Jinhui Li; Xinhai Li; Qiyang Hu; Zhixing Wang; Junchao Zheng; Ling Wu; Lianxin Zhang. *Hydrometallurgy*. **2009**, 99, 7.
- [11] C.A. Nogueira; F. Delmas. *Hydrometallurgy*. **1999**, 52, 267.
- [12] Vânia G. Lacerda; Aparecida B. Mageste; Igor J. B. Santos; Luis H. M. da Silva; Maria do C. H. da Silva. *Journal of Power Sources*. **2009**, 193, 908.
- [13] Denise C. R. Espinosa; Andréa M. Bernardes; Jorge A. S. Tenório. *Journal of Power Sources*. **2004**, 135, 311.

- [14] Disponível em [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm), acessado em dezembro de **2012**.
- [15] Disponível em [http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmlu/default.php?p\\_secao=98](http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmlu/default.php?p_secao=98), acessado em dezembro de **2012**.
- [16] Zbigniew Giergiczny; Anna Król. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 160, 247.
- [17] Petra Scanferla; Giorgio Ferrari; Roberto Pelay; Annamaria V. Ghirardini; Gabriele Zanetto; Giovanni Libralato. *Journal of Soild and Sediments*. **2009**, 9, 229.
- [18] I. N. Sora; R. Pelosato; D. Bottab; G. Dotelli. *Journal of the European Ceramic Society*. **2002**, 22, 1463.
- [19] F. Sanchez; A.C. Garrabrants; C. Vandecasteele; P. Moszkowicz; D.S. Kosson. *Journal of Hazardous Materials*. **2003**, B96, 229.
- [20] Marwa S. Al-Ansary; Abir Al-Tabbaa. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, 141, 410.
- [21] Jian Zhang; Paul L. Bishop. *Journal of Hazardous Materials*. **2002**, B92, 199.
- [22] R. Malviya; R. Chaudhary. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, B137, 207.
- [23] M. S. Al-Ansary; A. Al-Tabbaa; *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, 141, 410.
- [24] C. Shi; A. F. Jiménez. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, B137, 1656.
- [25] J. J. Gaitero; I. Campillo; A. Guerrero. *Cement and concrete Research*. **2008**, 38, 1112.
- [26] A. Palomo; M. Palacios. *Cement and Concrete Research*. **2003**, 33, 289.

- [27] M. F. M. Zain; M.N. Islam; S.S. Radin; S.G. Yap. *Cement & Concrete Composites*. **2004**, *26*, 845.
- [28] S. Asavapisit; W. Nanthamontry; C. Polprasert. *Cement and Concrete Research I*. **2001**, *31*, 1147.
- [29] G. Qian; Y. Cao, P. Chui; J. Tay. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *129*, 274.
- [30] A. K. Karamalidis; E. A. Voudrias. *Environmental Engineering Science*. **2009**, *26*, 81.
- [31] Qijun Yu; S. Nagataki; Jinmei Lin; T. Saeki, M. Hisada. *Cement and Concrete Research*. **2005**, *35*, 1056.
- [32] C. Y. Yin; W. S. W. Ali; Y. P. Lim. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, *150*, 413.
- [33] M. A.R. Silva; L. Mater; M. M. S.Sierra; A. X. R. Corrêa; R. Sperb; C. M. Radetski. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, *147*, 986.
- [34] C. Y. Yin; H. B. Mahmud; M. G. Shaaban. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *137*, 1758.
- [35] C. Jing; S. Liu; G. P. Korfiatis; X. Meng. *Chemosphere*. **2006**, *64*, 379.
- [36] M. Erdem; A. Özverdi. *Hidrometallurgy*. **2011**, *105*, 270.
- [37] D. D. Tomasevic; M. B. Dalmacija; M. D. Prica; B. D. Dalmacija; D. V. Kerkez; M. R. B. Tomim; S. D. Roncevic. *Chemosphere*. **2013**, article *IN PRESS*.
- [38] S. A. Leonard; J. A. Stegemann. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, *174*, 484.
- [39] S. A. Leonard; J. A. Stegemann. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, *174*, 463.
- [40] F. Colangelo; R. Cioffi; F. Montagnaro; L. Santoro. *Waste Management*. **2012**, *32*, 1179.
- [41] Y. L. Galiano; C. F. Pereira; J. Vale. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, *185*, 373.

- [42] Disponível em <http://www.homenews.com.br/article.php?sid=3735>, acessado em novembro de **2012**.
- [43] Disponível em <http://www.via6.com/topico/29396/petrobras-vai-produzir-petroleo-sintetico-a-partir-do-gas>, acessado em novembro de 2012.
- [44] J. J. Gaitero; I. Campillo; A. Guerrero. *Cement and concrete Research*. **2008**, *38*, 1112.
- [45] H. Lindgreen; M. Geiker; H. Kroyer; N. Springer; J. Skibsted. *Cement and Concrete Composites*. **2008**, *30*, 686.
- [46] L. Kaiping, C. Hewei, Z. Jing'en; *Cement and Concrete Research*. *34* ( 2004) 1981.
- [47] T. Feric, R. Krstulovic, J. Peric & P. Krolo, *Cement and Concrete Composites*, *19* (1997) 301.
- [48] Th. Perraki, G. Kakali, F. Kontoleon. *Microporous and Mesoporous Materials* *61* (2003) 205.
- [49] Disponível em <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>, acessado em julho de **2013**.
- [50] G. Kakali; T. Perraki; S. Tsivilis; E. Badogiannis. *Applied Clay Science*. **2001**, *20*, 73.
- [51] Th. Perraki; G. Kakali; E. Kontori. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2005**, *82*, 109.
- [52] R. D. Spence; A. J. Mattus. *Journal of Environmental Management*. **2004**, *70*, 189.
- [53] P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro, *Concreto Estrutura, Propriedades e Materiais*, São Paulo, editora Pini, **1994**.
- [54] T. Perraki; G. Kakali; F. Kontoleon. *Cement & Concrete Composites*. **2003**, *61*, 205.

- [55] T. Perraki; E. Kontori; S. Tsvilis; G. Kakali. *Cement & Concrete Composites*. **2010**, *32*, 128.
- [56] Yan Fu; Jian Ding; J. J. Beaudoin. *Advanced Cem Bas Materials*. **1996**, *37*, 127.
- [57] J. N. Diet; P. Moszkowicz; D. Sorrentino. *Waste and Management*. **1998**, *18*, 17.
- [58] Disponível em <http://www.patentesonline.com.br/processo-para-producao-de-clinquer-de-cimento-21754.html>, acessado em 18/02/2011.
- [59] Dongjin Lee. *Chemosphere*. **2007**, *66*, 1727.
- [60] S. Srivastava; R. Chaudhary; D. Khale. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, *153*, 1103.
- [61] X. C. Qiao; C.S. Poon; C. R. Cheeseman. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, *B130*, 238.
- [62] Disponível em [http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas\\_e\\_baterias/baterias\\_recarregaveis.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas_e_baterias/baterias_recarregaveis.html), acessado em dezembro de **2012**.
- [63] M. T. Brown; B. Foos. *Human and Ecological Risk Assessment*. **2009**, *15*, 923.
- [64] T. K. Naiya; A. K. Bhattacharya; S. K. Das. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**, *333*, 14.
- [65] M. Sprynskyy. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, *30*, 1377.
- [66] H. Yang; Y. Xiao; K. Liu, Y. Yang; Q. Feng. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2007**, *301*, 341.
- [67] M. Bardosova; S. G. Romanov; C. M. S. Torres; N. Gaponik; A. Eychemüller; Y. A. Kumzerov; J. S. Bendall. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2008**, *107*, 212.
- [68] P. Sabatino; L. Casella; A. Granata; M. Iafisco, I. G. Lesci; E. Monzani; N. Roverti. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**, *314*, 389.

- [69] K. Liu; Q. Feng; Y. Yang; G. Zhang; L. Ou, Y. Lu. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2007**, 353, 1534.
- [70] D. M. Berntein; J. A. Hoskins. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. **2006**, 45, 252.
- [71] M. Halma; A. Bail, F. Wypych; S. Nagagaki. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2006**, 243, 44.
- [72] F. Wypych; W. H. Schreiner; E. J. Richard. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2004**, 267, 167.
- [73] M. G. da Fonseca; E. C. da Silva Filho; R. S. de A. Machado Júnior; L. N. H. Arakaki; J. G. P. Espínola; S. F. Oliveira; C. Airoidi. *Colloids and Surface A*. **2003**, 277, 85.
- [74] L. Wang; A. Lu, C. Wang; X. Zheng; D. Zhao, R. Liu. *Journal of Colloids and Surfaces Interface Science*. **2006**, 295, 436.
- [75] M. G. da Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoidi. *Journal of Colloidal and Interface Science*. **2001**, 240, 533.
- [76] E. Gazzano; E. Foresti; I. G. Lesci; M. Tomatis; C. Roganti; B. Fubini; N. Roveri; D. Ghino. *Toxicology and Applied Pharmacology*. **2005**, 206, 356.
- [77] S. Habaue; T. Hirasa; Y. Akagi, K. Yamashita; M. Kajiwara. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymer and Materials*. **2006**, 16, 155.
- [78] G. Falini; E. Foresti; I. G. Lesci; B. Lunelli; P. Sabaino; N. Roveri. *Chemical European Journal*. **2006**, 12, 1968.
- [79] P. Sabatino; L. Casella; A. Granata; M. Iafisco; I. G. Monzani; N. Roveri. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**, 314, 389.
- [80] K. Liu; Q. Feng; Y. Yang; G. Zhang; L. Ou, Y. Lu. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2007**, 353, 1534.
- [81] F. Canpolat; K. Yilmaz; M. M. Köse; M. Sömer; M. A. Yurdusev. *Cement and Concrete Research*. **2004**, 34, 731.

- [82] Th. Perraki; G. Kakali; F. Kontoleon. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2003**, 61, 205.
- [83] G. N. Greaves; F. Meneau; G. Sankar. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **2003**, 99, 98.
- [84] Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Cimento\\_Portland](http://pt.wikipedia.org/wiki/Cimento_Portland), acessado em janeiro de **2013**.
- [85] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-5732.
- [86] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-5738.
- [87] H.N. Atahan; O.N. Oktar; M.A. Tasdemir. *Construction and Building Materials*. **2009**, 23, 1196.
- [88] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-13279.
- [89] Cordeiro, L de N. Pinheiro, dissertação, **2009**.
- [90] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-5751.
- [91] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-6474.
- [92] Associação brasileira de normas técnicas, NBR-5739.
- [93] Disponível em <http://www.iza-online.org/>, acessado em janeiro de **2013**.
- [94] Disponível em <http://www.sama.com.br/es/index.html>, acessado em junho de **2013**.
- [95] Disponível em [http://www.recife.pe.gov.br/pr/servicospublicos/emlurb/cadernoencargos/pavimentacao\\_MoldagemCuradeCorpos-de-provaCilindricos.pdf](http://www.recife.pe.gov.br/pr/servicospublicos/emlurb/cadernoencargos/pavimentacao_MoldagemCuradeCorpos-de-provaCilindricos.pdf), acessado em fevereiro de **2011**.
- [96] E. E. Hekal; E. A. Kishar; M. R. Mohamed; M.K. Mahmoud; B. A. Mohamed. *Housing and Building National Research Center*. **2012**, 8, 153.

- [97] J. H. Park; N. Bolan; M. Megharaj; R. Naidu. *Science of the total Environment*. **2011**, 409, 853.
- [98] A Jang; In S Kim. *Minerals Engineering*. **2000**, 13, 1659.
- [99] Associação brasileira de normas técnicas, NBR 1004/1987.
- [100] N.N Greenwood; A. Easrnsham. Chemistry of the elements. Frist Edition, Pergamon Press Ltda, **1984**.
- [101] R. Chester; M. Nimmo; G.R. Fones; S. Keyse; J. Zhang. *Atmospheric Environment*. **2000**, 34, 3875.
- [102] J. Yang; B. Xiao. *Construct. Build. Mater*. **2008**, 22, 2299.
- [103] I. Elkhadiri; f. Puertas. *Construct. Build. Mater*. **2008**, 22, 1331.
- [104] Q.Y. Chen; M. Tyrer; C.D. Hills; X.M. Yang; P. Carey. *Waste Manage*. **2009**, 29, 390.
- [105] M. Pei; Z. Wang; W. Li; J. Zhang; Q. Pan; X. Qin. *Construct. Build. Mater*. **2008**, 22, 2382.
- [106] M. Cyr; P. Lawrence; E. Ringot. *Cement Concr. Res*. **2005**, 35, 719.
- [107] C. Lampris; J.Á. Stegemann; C.R. Cheeseman. *Waste Manage*. 2009, 302, 1067.
- [108] M. Katsioti; N. Katsiotis; G. Rouni; D. Bakirtzis; M. Loizidou. *Cem. Concr. Compos*. **2008**, 30, 543.
- [109] N. Marinoni; A. Pavese; M. Voltolini; M. Merlini. *Cement and Concrete Composites*. **2008**, 30, 700.
- [110] D. Lee. *Chemistry*. **2007**, 66, 1727.
- [111] C. E. Halim; R. Amal; D. Beydoum; J.A. Scott; G. Low. *Cement and Concrete Research*. **2004**, 34, 1093.
- [112] M.L.D. Gougar; B.E. Scheetz; D.M. Roy. *Waste Management*. **1996**, 16, 295.
- [113] M. Katsioti. *Building Materials*. **2011**, 23, 1011.
- [114] B. Lothenbach. *Cement and Concrete Research*. **2008**, 38, 848.
- [115] Y. Tezuka. Guia de utilização de cimentos hidráulicos, São Paulo, **1988**.

- [116] A. Leemann; B. Lothenbach. *Cement and Concrete Research*. **2008**, *38*, 1162.
- [117] R. Dewil; J. Baeyens; L. Appels. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, *144*, 703.
- [118] C.E. Halima; S.A. Short; J.A. Scott; R. Amal; G. Low. *Journal of Hazardous Materials*. **2005**, *A125*, 45.
- [119] E.J. Reardon; R. Fagan. *Applied Geochemistry*. **2000**, *15*, 327.
- [120] J. Duchesne; E.J. Reardon. *Cement and Concrete Research*. **1995**, *25*, 1043.
- [121] W. Stumm; J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry Equilibria and Rates in Natural Waters*, Wiley, **1996**.
- [122] G. E. Subotic; B. Despotovic; L. J. A. In *Zeolites: Facts, Figures, Future. Studies in Surface Science and Catalyst*; Jacobs, P. A, (Edt.) Amsterdam: Elsevier, **1989**.
- [123] Brek; D. W.: *Zeolite Molecular Sieves*, London: Wiley, **1984**.
- [124] D. I. Petkowicz. Dissertação **2009**.
- [125] M. G. Fonseca; A. S. Oliveira; C. Airoidi. *Journal of Colloidal and Interface Science*. **2001**, *240*, 533.
- [126] L. Wang; A. Lu; C. Wang; X. Zheng. D. Zhao; R. Liu. *Journal of Colloids and Interface Science*. **2006**, *295*, 436.
- [127] E. Mendelovici; R. L. Frost. *Journal of Colloids and Interface Science*. **2005**, *289*, 597.
- [128] Jonatas S. Romano; Flávio A. Rodrigues. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, *154*, 1075.
- [129] Kedsarin Pimraksa; Prinya Chindaprasirt; Tanwalak Huanjit; Clarence Tang; Tsugio Sato. *Journal of Cleaner Production*. **2013**, *41*, 31.
- [130] Luciano Senff; João A. Labrincha; Victor M. Ferreira; Dachamir Hotza; Wellington L. Repette. *Construction and Building Materials*. **2009**, *23*, 2487.

- [131] D. Geysen; C. Vandecasteele; M. Jaspers; G. Waters. *Journal of Hazardous Materials*. **2004**, *B107*, 131.
- [132] N. Jain; M. Garg. *Construction and Building Materials*. **2008**, *22*, 1851.
- [133] S. Wang; C. Vipulanandan. *Cement and Concrete Research*. **2000**, *30*, 385.
- [134] A. Estoková; L. Palascáková; E. Singovszká; M. Holub. *Procedia Engineering*. **2012**, *42*, 123.
- [135] R. J. Goguel; D. A. John. *Cement and Concrete Research*. **1993**, *23*, 283.
- [136] P. Bezdicka; T. Grygar; B. Klápste; J. Vondrák. *Electrochimica Acta*. **1999**, *45*, 913.
- [137] J.O. Ogunbileje; V. M. Sadagoparamanujam; J.I. Anetor; E.O. Farombi; O.M. Akinosun; A.O. Okorodudu. *Chemosphere*. **2013**, *90*, 2743.
- [138] Danielle Polidorio Intima; Elisabeth de Oliveira; Pedro Vitoriano Oliveira. *Spectrochimica Acta*. **2009**, *Part B 64*, 610.
- [139] N. Gineys; G. Aouad; F. Sorrentino; D. Damidot. *Cement and Concrete Research*. **2011**, *41*, 1177.
- [140] E. E. Hekal; W. S. Hegazi; E. A. Kishar; M. R. Mohamed. *Construction and Building Materials*. **2011**, *25*, 109.
- [141] Athanasios K. Karamalidis; Evangelos A. Voudrias. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, *141*, 591.
- [142] Z. Haiying; Z. Youcai; Qi Jingyu. *Process Safety and Environmental Protection*. **2010**, *88*, 114.
- [143] Franco Massazza. *Cement & Concrete Composites*. **1993**, *15*, 185.
- [144] Xincheng Pu. *Cement and Concrete Research*. **1999**, *29*, 951.
- [145] E.M.S. Oliveira; S.Q. Machado; J.N.F. Holanda. *Cerâmica*. **2004**, *50*, 324.

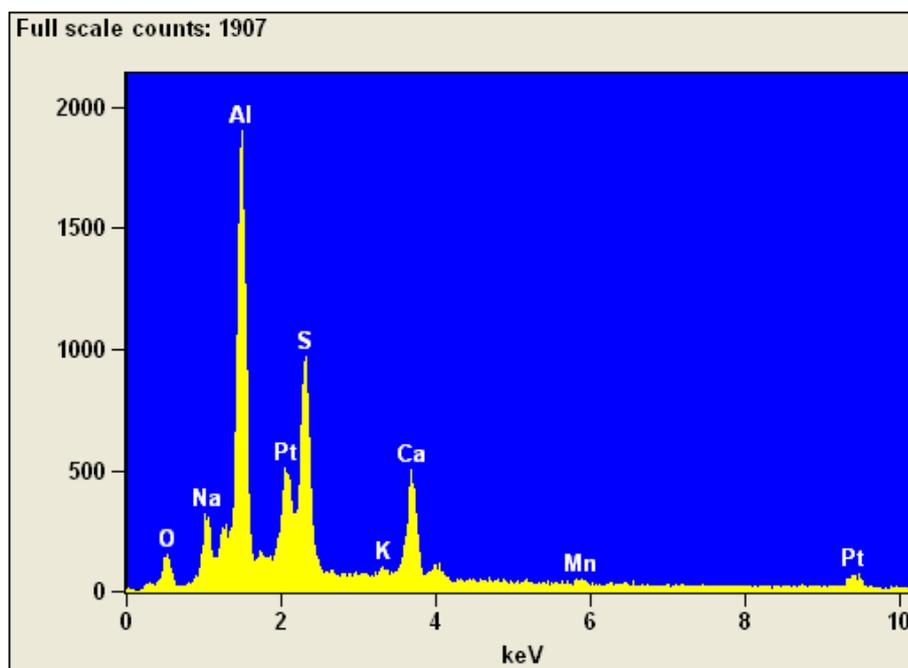
## ANEXOS

### ANEXO I

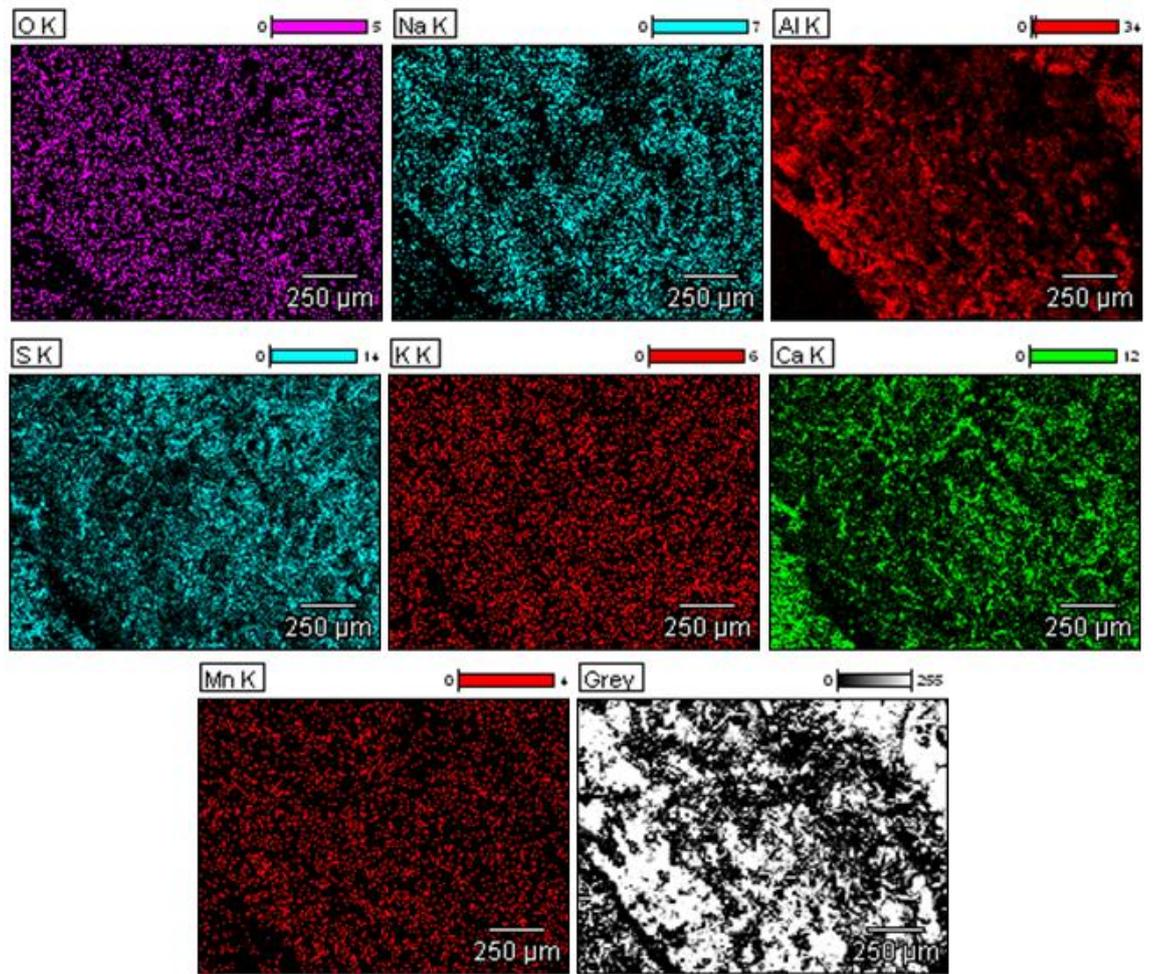
A caracterização do resíduo aquoso proveniente da drenagem ácida de mina (Criciúma/SC) foi realizada através de Microscopia Espalhamento de Varredura com Análise de Raios X em Dispersão de Energia (MEV-EDS). Os resultados são apresentados na Tabela 1 e Figuras I e II deste anexo.

**Tabela 1:** Análise elementar da DAM através de MEV-EDS.

Elementos (%)						
O	Na	Al	S	K	Ca	Mn
38.68	7.37	25.08	20.24	0.6980	7.48	0.62



**Figura I:** Contagens relativas aos principais constituintes da amostra de DAM, análise por MEV-EDS.



**Figura II:** Varredura representando O, Na, Al, S, K, Ca e Mn da amostra de DAM, análise por MEV-EDS.

## ANEXO II

Valores individuais de leitura referentes à Resistência à compressão (MPa) das matrizes: MB, MR, M5, M7 e M8, com 7 dias de cura em câmara úmida,  $\sigma$  dos resultados, Tabela IX.

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>MCB –C</b>	32,01	33,6	30,43	32,01	1,06
<b>7 dias</b>					
<b>MCB –C</b>	31,5	28,60	25,62	28,60	1,97
<b>14 dias</b>					
<b>MCB –C</b>	38,36	41,04	39,7	39,7	0,89
<b>21 dias</b>					
<b>MCB –C</b>	43,75	45,27	46,79	45,27	1,01
<b>28 dias</b>					

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>MR –C</b>	33,04	30,3	31,67	31,67	0,91
<b>7 dias</b>					
<b>MR –C</b>	30,44	32,00	33,56	32,00	1,04
<b>14 dias</b>					
<b>MR –C</b>	32,00	33,29	30,71	32,00	0,86
<b>21 dias</b>					
<b>MR –C</b>	42,26	40,92	43,6	42,26	0,89
<b>28 dias</b>					

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M5 –C</b> <b>7 dias</b>	28,12	29,75	31,38	29,75	1,09
<b>M5 –C</b> <b>14 dias</b>	29,82	31,34	28,3	29,82	1,01
<b>M5 –C</b> <b>21 dias</b>	37,69	39,18	36,2	37,69	0,99
<b>M5 –C</b> <b>28 dias</b>	32,04	33,34	34,64	33,34	0,87

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M7 –C</b> <b>7 dias</b>	36,83	39,37	38,10	38,10	0,85
<b>M7 –C</b> <b>14 dias</b>	26,82	28,14	29,46	28,14	0,88
<b>M7 –C</b> <b>21 dias</b>	34,05	32,67	31,29	32,67	0,92
<b>M7 –C</b> <b>28 dias</b>	25,24	27,74	26,49	26,49	0,83

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M8 –C 7 dias</b>	38,13	36,62	35,11	36,62	1,01
<b>M8 –C 14 dias</b>	35,61	37,13	38,61	37,16	1,00
<b>M8 –C 21 dias</b>	29,63	31,08	28,18	29,63	0,97
<b>M8 –C 28 dias</b>	27,66	25,00	26,33	26,33	0,89

### ANEXO III

Valores individuais de leitura referentes à Resistência à compressão (MPa) das matrizes: MB, MR, M5, M7 e M8, com 28 dias de cura em câmara úmida,  $\sigma$  dos resultados, Tabela XX.

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>MCB –L</b>	30,91	29,62	28,33	29,62	0,86
<b>7 dias</b>					
<b>MCB –L</b>	34,14	35,48	36,82	35,48	0,89
<b>14 dias</b>					
<b>MCB – L</b>	34,24	31,5	32,87	32,87	0,91
<b>21 dias</b>					
<b>MCB – L</b>	30,00	31,38	28,62	30,00	0,92
<b>28 dias</b>					

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>MR – L</b>	37,20	35,57	38,83	37,20	1,09
<b>7 dias</b>					
<b>MR – L</b>	36,23	37,75	39,27	37,75	1,01
<b>14 dias</b>					
<b>MR – L</b>	44,64	43,15	41,66	43,15	0,99
<b>21 dias</b>					
<b>MR – L</b>	45,75	47,05	44,45	45,75	0,87
<b>28 dias</b>					

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M5 – L 7 dias</b>	35,02	32,36	33,69	33,69	0,89
<b>M5 – L 14 dias</b>	29,04	27,59	26,14	27,59	0,97
<b>M5 – L 21 dias</b>	31,43	29,95	28,5	29,98	0,98
<b>M5 – L 28 dias</b>	21,73	20,22	23,24	21,73	1,01

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M7 – L 7 dias</b>	27,70	26,36	29,04	27,70	0,89
<b>M7 – L 14 dias</b>	29,81	28,10	29,39	28,10	0,67
<b>M7 – L 21 dias</b>	37,96	36,40	34,84	36,40	1,04
<b>M7 – L 28 dias</b>	34,19	39,93	35,56	35,56	2,25

<b>Matriz</b>	<b>Leitura 1</b>	<b>Leitura 2</b>	<b>Leitura 3</b>	<b>Média</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M8 – L 7 dias</b>	25,35	27,55	26,60	26,60	0,77
<b>M8 – L 14 dias</b>	28,07	30,83	29,45	29,45	0,92
<b>M8 – L 21 dias</b>	28,82	27,50	26,18	27,50	0,88
<b>M8 – L 28 dias</b>	29,17	27,9	30,44	29,17	0,85