



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM
MONÓLITO DE CONCRETO POR IMERSÃO E
IRRIGAÇÃO**

ELENIZE FERREIRA MACIEL

São Leopoldo, Março de 2015.

ELENIZE FERREIRA MACIEL

AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM MONÓLITO DE CONCRETO POR IMERSÃO E IRRIGAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Co-Orientador: Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski

Banca examinadora: Prof^a. Dr^a. Janaíde C. Rocha

Prof.^a Dr^a. Ledjane Silva Barreto

Prof^a. Dr^a. Claudio S. Kazmierczak

São Leopoldo, Março de 2015.

M152a Maciel, Elenize Ferreira
Avaliação da lixiviação de cromo em monólito de concreto por imersão e irrigação / Elenize Ferreira Maciel. – 2015.
140 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. São Leopoldo, RS, 2015.
Orientador: Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm.
Co-Orientador: Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski.

1. Avaliação de riscos ambientais. 2. Estabilização por solidificação. 3. Cromo (Cr). 4. Concreto. I. Título. II. Brehm, Feliciane Andrade.

CDU 624:504

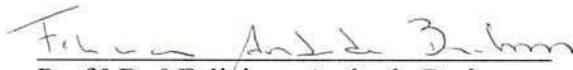
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária Raquel Herbcz França – CRB 10/1795)

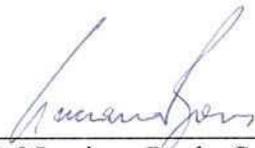
ELENIZE FERREIRA MACIEL

**"AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM
MONÓLITO DE CONCRETO POR IMERSÃO E
IRRIGAÇÃO"**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

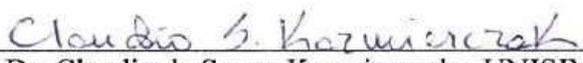
Aprovada em 25 de março de 2015

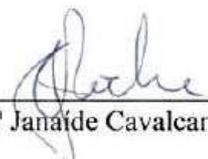

Prof.^a Dr.^a Feliciane Andrade Brehm
Orientadora – UNISINOS

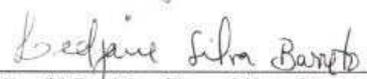

Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes
Coordenadora do PPGEC-UNISINOS


Prof.^a Dr.^a Marlova Piva Kulakowski
Coorientadora - UNISINOS

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak - UNISINOS


Prof.^a Dr.^a Janaíde Cavalcante Rocha – UFSC


Prof.^a Dr.^a Ledjane Silva Barreto - UFS

AGRADECIMENTOS

À Feliciane, orientadora e amiga, obrigada pela confiança e desculpa minhas inseguranças, sei que sou capaz, mas às vezes novos conhecimentos me assustam um pouco e preciso respirar e ter coragem para aprendê-los e seguir em frente.

À Marlova, minha co-orientadora, obrigada pela paciência de me ajudar sempre que precisei com traços, gráficos e dúvidas sobre concretos, saiba que sua ajuda foi fundamental.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e FINEP, pelo financiamento da pesquisa.

Ao professor Claudio obrigada por toda a ajuda com a porosimetria e ao professor Mauricio obrigada pelo auxílio com o software de DRX.

Aos professores Carlos, Daiane e Amanda pela amizade durante a pesquisa junto ao Núcleo de Caracterização de Materiais - NucMat.

Ao professor Gerson coordenador do Itt Fóssil, pelo apoio com o laboratório cedido para que pudesse realizar os ensaios de lixiviação. Também agradeço pelo carinho e disposição em me ajudar à Marlone, Gustavo, Luciana e Adriana. À Michele, obrigada pelas análises de MEV.

À Angélica Koppe, obrigada pelo intermédio junto com a empresa Brita Sinos para a doação de areia e brita e ao Renato Tortorelli, representante da empresa Cia de Cimento Itambé no Rio Grande do Sul, obrigada pela doação de cimento.

Obrigada Alini, Agnes e Tamires do Laboratório de Caracterização de Materiais – LCVMAT, pelas análises de FRX.

Ao Maurício, Rodrigo, Ingrid e Fellipe do Laboratório de Materiais de Construção - LMC, obrigada por todo o auxílio durante as moldagens dos concretos e pastas de cimento, cortes das placas de concreto e porosimetria, por sempre me ajudarem com minhas dúvidas e por deixarem que o trabalho fosse bem-humorado e alegre.

À Jalir e Marluce do Laboratório de Análises Ambientais, obrigada pelos litros de água deionizada, pela amizade e auxílio com minha solução lixiviante.

A bolsista Amanda, desde o início me ajudando e se comprometendo com a vazão dos testes de irrigação, muito obrigada por todo comprometimento e amizade.

Aos bolsistas Cintia e Henrique, obrigada por toda ajuda com os testes de lixiviação, idas e vindas com o carrinho-de-mão, ajuda com as bombonas de água deionizada e tratamento de efluentes.

Ao pessoal da secretaria do PPGEC: Simone, Aline, Bruna, Raquel, Juliano e Luciana agradeço por toda ajuda.

À Iara, colega e amiga, obrigada por sempre me ajudar em meus momentos de dúvidas e pela amizade conquistada durante esses dois anos como bolsistas.

A todos que já passaram pelo NucMat, Angélica, Melina, Vanessa, Matheus, Pedro, Nathália, Aline e aos que permanecem Cynthia, Janaína, Jenifer, Luísa, Iara, Roxane, Emanuele, Manuela e Regina, pela amizade, parceria nos almoços e fazer com que o NucMat seja mais que um grupo de pesquisa e sim um grupo de amigos.

À minha mãe, por ter me ensinado a ser responsável, independente e lutar pelos meus objetivos, obrigada pela confiança e amor dedicados em vida.

Às minhas irmãs Carine e Joseane e ao meu pai João, por me incentivarem, compreenderem minha ausência em alguns momentos e pelo carinho de sempre. Aos meus sobrinhos Yasmin e Thomáz por deixarem minha vida mais leve.

Ao Vinício, por todo carinho e cumplicidade. Por ser compreensivo com minha ausência e dedicação à pesquisa, por sempre me incentivar nas minhas escolhas e tornar minha vida muito mais feliz.

Aos colegas de mestrado pela amizade e parceria.

Obrigada a todos que diretamente ou indiretamente me ajudaram na concretização dessa conquista.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES/PROSUP
- Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP



SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 JUSTIFICATIVA.....	28
1.2 OBJETIVOS	29
1.2.1 Objetivo geral.....	29
1.2.2 Objetivos específicos	30
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA	30
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS.....	31
2.1.1 Características do cimento Portland hidratado.....	33
2.1.2 Concreto	37
2.2 LIXIVIAÇÃO EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND	40
2.2.1 Mecanismos de lixiviação	40
2.2.2 Fatores que controlam a lixiviação	42
2.3 MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO APLICADOS EM PRODUTOS E/S	44
2.3.1 Método aplicado no Brasil	44
2.3.2 Métodos aplicados em outros países	46
2.3.3 Lixiviação de produtos E/S com resíduos que contém Cr	56
3 MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 MATERIAIS	62
3.1.1 Concreto	62
3.1.2 Óxido de cromo - Cr ₂ O ₃	62
3.2 MÉTODOS	63
3.2.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais.....	65
3.2.1.1 Caracterização do cimento Portland.....	65
3.2.1.1.1 Análise de Fluorescência de raios X (FRX) do cimento Portland.....	65
3.2.1.1.2 Caracterização dos agregados	66
3.2.1.1.2.1 Distribuição granulométrica	66
3.2.1.1.2.2 Massa específica	66
3.2.1.1.2.3 Massa unitária.....	66
3.2.1.1.3 Caracterização do Cr ₂ O ₃	66
3.2.1.1.3.1 Análise de fluorescência de raios X (FRX)	67
3.2.1.1.3.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	67
3.2.1.1.3.3 Granulometria por difração a laser	67
3.2.1.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)	68
3.2.2 Etapa 2 – Caracterização da solução lixiviante.....	68
3.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	69
3.2.2.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)....	70
3.2.3 Etapa 3 – Produção e caracterização das pastas de cimento e dos corpos de prova de concreto.....	70
3.2.3.1 Produção das pastas de cimento	70
3.2.3.2 Produção dos concretos	71
3.2.3.3 Propriedade do concreto no estado fresco.....	72
3.2.3.3.1 Abatimento do tronco de cone.....	72
3.2.3.3.2 Confeção dos corpos de prova para os ensaios de lixiviação.....	73
3.2.3.3.3 Difração de raios X (DRX)	74

3.2.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	74
3.2.3.7	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)...	75
3.2.3.8	Resistência do concreto	75
3.2.3.9	Características geométricas e pesagem dos corpos de prova de concreto	75
3.2.4	Etapa 4 – Metodologia de lixiviação para testar produtos E/S (imersão e irrigação) e norma brasileira.....	76
3.2.4.1	Teste de imersão – Método Unisinos/Inovatec.....	76
3.2.4.2	Teste de irrigação – Método Unisinos/Inovatec	77
3.2.4.3	Caracterização do extrato lixiviado	78
3.2.4.3.1	Potencial hidrogeniônico (pH).....	79
3.2.4.3.2	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	79
3.2.4.4	Teste de lixiviação - NBR 10.005:2004.....	79
3.2.4.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	79
4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	82
4.1	ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	82
4.1.1	Caracterização do cimento Portland.....	82
4.1.1.1	Análise de fluorescência de raios X (FRX)	82
4.1.1.2	Resistência à compressão axial do cimento Portland CP V – ARI.....	83
4.1.2	Caracterização dos agregados.....	83
4.1.2.1	Distribuição granulométrica do agregado graúdo natural.....	83
4.1.2.2	Distribuição granulométrica do agregado miúdo natural	84
4.1.2.3	Massa específica	85
4.1.2.4	Massa unitária	86
4.1.3	Caracterização do óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	86
4.1.3.1	Fluorescência de raios X (FRX)	86
4.1.3.2	Difração de raios X (DRX).....	86
4.1.3.3	Granulometria por difração a laser	87
4.1.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	88
4.2	ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO LIXIVIANTE.....	89
4.2.1	Potencial hidrogeniônico (pH).....	89
4.2.2	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	90
4.3	ETAPA 3 - CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO E DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO	90
4.3.1	Caracterização das pastas de cimento.....	91
4.3.1.1	Difração de raios X (DRX).....	91
4.3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	95
4.3.1.3	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	100
4.3.2	Caracterização dos corpos de prova de concreto.....	101
4.3.2.1	Características geométricas e pesagem dos corpos de prova.....	101
4.4	ETAPA 4 - METODOLOGIA DE LIXIVIAÇÃO PARA TESTAR PRODUTOS E/S: MÉTODO UNISINOS/INOVATEC E NBR.....	104
4.4.1	Testes de lixiviação por imersão e irrigação – Método Unisinos/Inovatec	104
4.4.1.1	Potencial hidrogeniônico (pH) do extrato lixiviado	104
4.4.1.2	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no extrato lixiviado	106
4.4.1.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	111

4.4.2	Teste de lixiviação - NBR 10.005:2004.....	115
4.4.3	Análise dos testes de lixiviação do Método Unisinos/Inovatec	116
5	CONCLUSÃO	122
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
	APÊNDICES	134
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND PELO FABRICANTE.....	136
	APÊNDICE B – RESULTADO DA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CONCRETOS.....	138
	APÊNDICE C – RESULTADO DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE CONCRETOS DO LADO RUGOSO.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do cimento Portland comum.....	33
Tabela 2 – Limites máximos estipulados de parâmetros inorgânicos no extrato lixiviado e solubilizado em resíduos	46
Tabela 3 – Comparação de parâmetros de testes de lixiviação de algumas normas técnicas...	54
Tabela 4 – Percentual de Cr em resíduos incorporados em cimento e concreto	59
Tabela 5 – Consumo dos materiais para os traços estudados	71
Tabela 6 – Identificação dos corpos de prova dos concretos	74
Tabela 7 – Análise de Fluorescência de raios X (FRX) do cimento Portland CP V - ARI.....	82
Tabela 8 – Distribuição granulométrica do agregado graúdo.....	84
Tabela 9 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo	85
Tabela 10 – Massa específica dos agregados	85
Tabela 11 – Massa unitária dos agregados	86
Tabela 12 – Composição química do Cr_2O_3	86
Tabela 13 – Composto cristalino da amostra de Cr_2O_3	87
Tabela 14 – Distribuição granulométrica do Cr_2O_3	87
Tabela 15 – Identificação dos elementos presentes no Cr_2O_3 via EDS.....	89
Tabela 16 – Valores de pH verificados na solução lixiviante	90
Tabela 17 – Concentração de Cr na água deionizada e ácido nítrico	90
Tabela 18 – Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento	91
Tabela 19 – Fases identificadas com Cr por DRX pela literatura	100
Tabela 20 – Concentração de Cr (em mg/L) nas pastas de cimento.....	100
Tabela 21 – Características dos concretos moldados	101
Tabela 22 – Características geométricas dos corpos de prova de concreto.....	102
Tabela 23 – Massa e umidade dos corpos de prova de concretos submetidos a lixiviação....	103
Tabela 24 – Valores do pH verificados no extrato lixiviado	105
Tabela 25 – Concentração de Cr (em mg/L) no extrato lixiviado.....	107
Tabela 26 – Concentração de Cr (em mg/L) pela NBR 10.005 (ABNT, 2004b).....	116
Tabela 27 – Caracterização física, química e mecânica do cimento Portland CP V - ARI....	136
Tabela 28 – Resultados do ensaio de resistência a compressão dos concretos	138
Tabela 29 – Resultado das médias dos resultados de resistência a compressão.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de hidratação do cimento Portland.....	35
Figura 2 – Esquema de E/S em matriz de cimento Portland	37
Figura 3 – Rede de poros paralela e cilíndrica (A) e rede de poros complexa (B).....	39
Figura 4 – Mecanismos de lixiviação de produto em matriz de cimento Portland	40
Figura 5 – Equipamento onde se realiza o procedimento de extração	47
Figura 6 – Equipamentos onde se realiza o procedimento TCLP	48
Figura 7 – Equipamentos onde se realiza o ensaio de coluna	51
Figura 8 – Ensaio de tanque	52
Figura 9 – Testes de lixiviação por irrigação e imersão	56
Figura 10 – Cr ₂ O ₃ utilizado na pesquisa.....	63
Figura 11 – Principais etapas a serem desenvolvidas neste estudo	64
Figura 12 – Índices de precipitação pluviométrica de Porto Alegre nos últimos 9 anos	69
Figura 13 – Pastas de cimento com 0% (A) e 2% (B) de Cr ₂ O ₃	71
Figura 14 – Fôrma de compensado plastificado	73
Figura 15 – Tanque em vidro do teste de imersão.....	77
Figura 16 – Tanque em vidro do teste de irrigação	78
Figura 17 – Resistência a compressão do cimento Portland CPV – ARI.....	83
Figura 18 – Curva granulométrica do agregado graúdo	84
Figura 19 – Curva granulométrica do agregado miúdo	85
Figura 20 – Difratoograma do Cr ₂ O ₃	87
Figura 21 – Distribuição granulométrica do Cr ₂ O ₃	88
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura do Cr ₂ O ₃ – aumento de 20.000 X.....	89
Figura 23 – Difratoograma de raios X em amostra de pasta de cimento sem Cr	92
Figura 24 – Difratoograma de raios X em amostra de pasta de cimento com Cr.....	94
Figura 25 – Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 1 dia de idade com Cr ₂ O ₃	96
Figura 26 – Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 3 dias de idade com Cr ₂ O ₃	97
Figura 27 – Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 7 dias de idade com Cr ₂ O ₃	98
Figura 28 – Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 28 dias de idade com Cr ₂ O ₃	99
Figura 29 – Aspecto dos corpos de prova de concreto não lixiviados (A), lixiviados pelo teste de imersão (B), e lixiviados por irrigação (C), com Cr (2%) e sem Cr (0%).....	110
Figura 30 – Porosidade total das amostras de concreto sem imersão e com imersão	112
Figura 31 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros.....	113
Figura 32 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros maiores	114
Figura 33 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros menores	114
Figura 34 – Corpos de prova antes da lixiviação (imersão e irrigação)	117
Figura 35 – Aplicação do método de lixiviação por imersão em matriz de concreto	118
Figura 36 – Aplicação do método de lixiviação por irrigação em matriz de concreto.....	118
Figura 37 – Resistência a compressão dos concretos	138
Figura 38 – Porosidade total das amostras de concreto do lado rugoso	140

Figura 39 – Distribuição do volume de intrusão das amostras de concreto de acordo com o diâmetro de poros do lado rugoso 140

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c – água/cimento
AFNOR – Association Française de Normalization
ANC – Acid-Neutralizin Capacity
ANS – American Nuclear Society
ATG – Análise Termogravimétrica
CP – Corpo de Prova
CP III F-32 – Cimento Portland com Escória de Alto Forno e Fíler
CP V – ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
DRX – Difração de raios X
DIN – Deutsches Institut Für Normung
DTA – Differential Thermal Analysis
EDS – Espectrômetro de Dispersão de Energia
EP – Extration Procedure
E/S – Estabilização/Solidificação
FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos
FRX – Fluorescência de raios X
ICP-AES – Espectroscopia Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente
LCVM – Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
LMC – Laboratório de Materiais de Construção Civil
MEP – Multiple Extraction Procedure
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa – Mega Pascal
NBR – Norma Brasileira
NEN – Netherlands standardization institute
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PVC – Policloreto de Polivinila
TCLP – Toxicity Characteristics Leaching Procedure
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
U.S. EPA. – United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio
As – Arsênio
B – Boro
Ba – Bário
Ca – Cálcio
CaSO₄ – sulfato de cálcio
Cd – Cádmi
Cd – Cádmi
cm – Centímetro
CO₂ – Dióxido de carbono
Cr – Cromo
Cr³⁺ – Cromo trivalente
Cr⁶⁺ – Cromo hexavalente
Cr₂O₃ – Óxido de cromo trivalente
Cu – Cobre
Hg – Mercúrio
HNO₃ – Ácido nítrico
Ni – Níquel
Pb – Chumbo
pH – Potencial hidrogeniônico
ppm – Partes por milhão
rpm – Rotações por minuto
Si – Silício
V – Vanádio
Zn – Zinco

RESUMO

MACIEL, E.F. **Avaliação da lixiviação de cromo em monólito de concreto por imersão e irrigação.** São Leopoldo, ano. 140 f. Dissertações (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2015.

Atualmente a busca por alternativas que minimizem o consumo de matérias-primas e energia e, conseqüentemente leva à redução de custos, exige estudos voltados para as questões ambientais. Por isso, cada vez mais, pesquisas científicas e tecnológicas estão sendo realizadas visando encontrar maneiras dos resíduos voltarem para o ciclo produtivo e, com isso, reduzirem sua geração e disposição em aterros industriais. Com o advento da industrialização e da variedade de resíduos contendo metais pesados, como o cromo (Cr) presente em solos ou efluentes industriais, estes são estabilizados pela imobilização de seus teores, utilizando-se a técnica de estabilização por solidificação (E/S) em matrizes de concreto. Apesar disso, a forma de tratamento de um resíduo pode causar impactos ambientais negativos, devido ao tipo de resíduo, tecnologia utilizada e seu emprego como novo material a partir do uso combinado do resíduo com a matéria-prima e, até mesmo, com outros tipos de resíduos. Observa-se que as normas brasileiras existentes atualmente para analisar resíduos estão sendo utilizadas para avaliar os produtos provenientes da E/S, onde geralmente simulam situações de disposição final em aterro, somente focando no resíduo, não considerando o real comportamento destes produtos ao longo do seu uso. Neste contexto, o objetivo geral desta pesquisa é avaliar o método Unisinos/Inovatec para a obtenção de extrato lixiviado em produtos estabilizados e solidificados (E/S) com Cr em matriz de concreto de cimento Portland, com vistas ao emprego na avaliação ambiental de materiais e componentes da construção civil. Para isso, foram confeccionados corpos de prova com e sem adição de 2% de óxido de cromo (Cr_2O_3), os quais foram submetidos a testes de lixiviação por imersão e irrigação. As propriedades do concreto foram avaliadas através dos ensaios de abatimento do tronco de cone, resistência à compressão e porosimetria. A caracterização química das amostras de pasta de cimento foi realizada através de análises de DRX, MEV, ICP-OES e pH. A água deionizada e o ácido utilizados na solução lixiviante, assim como os extratos lixiviados coletados nos tanques dos testes de imersão e irrigação foram analisados por ICP-OES. A partir dos resultados obtidos nos dois testes de lixiviação, por imersão e por irrigação, foi verificado o encapsulamento de 99,99% do Cr no concreto. As duas formas de avaliação da lixiviação de Cr total em monólitos de concreto, durante a fase de uso, apresentaram encapsulamento do Cr no 1º ciclo de lixiviação, o mesmo não sendo mais detectado nos próximos ciclos. A proposta do Método Unisinos/Inovatec para obtenção de extrato lixiviado em concretos com Cr teve a mesma tendência de comportamento observada em estudo com cerâmica vermelha. Entre outros, este fato pode ser considerado como um aspecto positivo para a adoção da proposta do Método, tendo em vista a avaliação ambiental da incorporação de resíduos em componentes de construção civil.

Palavras-chave: avaliação ambiental; estabilização por solidificação; cromo (Cr); concreto.

ABSTRACT

MACIEL, E.F. **Evaluation of leaching of chromium in concrete monoliths by immersion and irrigation.** São Leopoldo, 2015. 140 f. Thesis (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

Nowadays the search for alternatives that minimize the consumption of raw materials and energy and thus reduce costs requires studies focused on environmental issues. Therefore, increasingly, scientific research and technology are being conducted to find ways of waste back to the production cycle and thus reduce their generation and disposal in landfills. With the industrialization and the variety of wastes containing heavy metals such as chromium (Cr), present in soil or industrial wastewater, these are stabilized by immobilization of its contents, using a solidification by solidification (S/S) technique in concrete matrix. Nevertheless, the way how the waste is treated can cause negative environmental impacts due to the waste type, technology used and its use as new material from the combined use of the residue with the raw material and even with other waste. It is observed that the existing Brazilian standards today to analyze waste are being used to evaluate the products from the S/S which usually simulate final disposal situations in landfill, only focusing on waste, not considering the actual behavior of these products, over its use. In this context, the aim of this study is to evaluate the Unisinos/Inovatec method for obtaining leached extract stabilized and solidified products (S/S) analyzing the Cr in cement concrete matrix, overlooking to employment in the environmental assessment of materials and construction components. For this, specimens were prepared with and without addition of 2% chromium oxide (Cr_2O_3) and were subjected to leaching tests by immersion and irrigation. The concrete properties were evaluated through the Slump test, compressive strength and porosimetry. The chemical characterization of cement paste samples was made through analysis of XRD, SEM, ICP-OES and pH. The deionized water used in the acid leaching solution, and leaching extracts collected in the immersion and irrigation tests were analyzed by ICP-OES. From the results obtained in the two leaching tests, by immersion and irrigation, it was found that 99.99% of Cr was encapsulated. The proposed Unisinos/Inovatec method for obtaining leached extract in concrete with Cr showed the same trend of behavior observed in a study with red ceramic. Among others, this fact can be considered as a positive aspect to the adoption of the proposed method, in view of the environmental assessment of the incorporation of waste in construction components.

Key-words: environmental assessment; stabilization by solidification; chromium; concrete.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por alternativas que minimizem o consumo de matérias-primas, energia e conseqüentemente levem a redução de custos, exige estudos voltados para as questões ambientais. Por isso, cada vez mais pesquisas científicas e tecnológicas estão sendo realizadas visando encontrar maneiras dos resíduos voltarem para o ciclo produtivo e com isso reduzirem o impacto ambiental negativo, causado pela sua disposição em aterros industriais.

No Brasil, a diversidade de resíduos sólidos industriais tem crescido exponencialmente, necessitando de um gerenciamento adequado para a redução desse impacto ao ambiente e ecossistemas (SILVA, 2007). De acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012), no Brasil a geração de resíduos sólidos industriais perigosos foi de 3.786.391 t/ano, enquanto que no Rio Grande do Sul foi de 182.170 t/ano, sendo o principal destino desses resíduos aterros industriais próprios ou de terceiros.

Segundo Brito (2007), a estabilização por solidificação (E/S) é uma das técnicas que pode ser aplicada no tratamento de resíduos onde a finalidade principal é reduzir a mobilidade do contaminante pela sua imobilização química ou física, transformando-o em formas menos solúveis.

A solidificação e estabilização foram métodos usados na década de 50 para tratar resíduos nucleares e, a partir da década de 70, passaram a ser utilizados para tratar vários tipos de resíduos (SILVA, 2007). Desde então, estes métodos são aplicados tanto para tratar os resíduos industriais produzidos em grande quantidade, quanto solos e sedimentos contaminados com resíduos perigosos.

Muitos dos metais pesados presentes em solos ou efluentes industriais, são remediados pela redução de seus teores, utilizando-se a técnica de E/S (ABREU, 2006), dentre estes se encontram resíduos com cromo (Cr). Sendo que todos os anos, cerca de 10 milhões de m³ de resíduos contendo Cr são gerados e grande parte é disposta inadequadamente no solo ou em cursos d'água (PINTO, 2005).

O Cr é um elemento que pode estar presente em produtos de diversas indústrias, tais como galvanoplastia, siderurgia, preservação de madeiras, pigmentos e curtumes (ELLIS; BULLEN; JOHNSON, 2002; MATOS, 2006). Apresenta-se na forma cristalina cúbica de corpo centrado, não possuindo odor e tendo como característica grande resistência à corrosão

(SILVA; PEDROZO, 2001). Segundo Abreu (2006) o Cr é solúvel, quando exposto a condições de oxidação, o Cr^{6+} se transforma em cromato (CrO_4^{2-}) e bicromato (HCrO_4^-); em condições de redução o Cr^{6+} se converte a Cr^{3+} , que é insolúvel, bastante adsorvido na superfície sólida e com menos toxicidade.

Diante do exposto, a forma de como um resíduo é tratado, também pode causar impactos ambientais negativos. Isso devido ao tipo de resíduo, tecnologia utilizada e seu emprego como material reciclado. Algumas vezes, esses novos materiais podem ser também perigosos e causar danos ao ambiente (ÂNGULO; ZORDAN; JOHN, 2001). Sendo necessário um conhecimento aprofundado de sua composição, viabilidade técnica, além de uma avaliação ambiental ao longo da vida útil do produto (BREHM et al., 2006).

1.1 JUSTIFICATIVA

De acordo com Lunkes et al. (2015), observa-se que a norma brasileira que atualmente é empregada na avaliação de produtos provenientes da E/S, simula situações de disposição final em aterro, somente focando no resíduo, não considerando o comportamento dos produtos durante a fase de uso de seu ciclo de vida. Com isso, verifica-se que há uma ausência de metodologia de lixiviação para avaliar ambientalmente produtos estabilizados e solidificados durante sua fase de uso.

No Brasil, os testes de lixiviação são realizados conforme a norma brasileira NBR 10.005 (ABNT, 2004b), que descreve os procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, onde os resíduos que apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado (extrato obtido a partir do ensaio de lixiviação), em concentrações maiores do que as estipuladas pela NBR 10.004 (ABNT, 2004a) são classificados como perigosos. Para o Cr este limite máximo é fixado em 5 mg/L. Para aos resíduos submetidos ao teste de solubilização o limite máximo é de 0,05 mg/L, conforme a NBR 10.006 (ABNT, 2004c), que descreve os procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

Segundo Gomes (2006), a norma brasileira de lixiviação, a NBR 10.005 (ABNT, 2004b), tem o propósito de classificar um resíduo de forma simples e de fácil reprodução. O procedimento estabelece que 100 g de amostra com granulometria de 9,5 mm, permaneça durante 18 horas em contato com uma solução ácida, sob agitação, em uma proporção de amostra e solução lixivante de 1:20. Após esse período, o lixiviado é filtrado e analisado. No Brasil, não é utilizado um método específico para avaliação ambiental de um produto que tenha sido estabilizado e solidificado.

Neste contexto, o projeto “Avaliação ambiental de produtos e sistemas construtivos inovadores”, proposto pela Unisinos âmbito da Chamada Pública Saneamento Ambiental e Habitação 07/2009, da FINEP/Inovatec, tem como um de seus objetivos propor uma metodologia para avaliação ambiental de componentes construtivos produzidos com incorporação de resíduos em concreto.

Com isso, a presente pesquisa procura dar continuidade ao trabalho desenvolvido por Lunkes (2013), onde a autora apresentou uma nova metodologia (Unisinos/Inovatec) para os produtos estabilizados e solidificados em matriz de cerâmica vermelha. No presente estudo, a metodologia já proposta foi aplicada para estudos da E/S de Cr em matriz de concreto. Os resultados desta pesquisa poderão servir de base para auxiliar em uma avaliação crítica ao uso da norma brasileira de lixiviação, a NBR 10.005 (ABNT, 2004b), que vem sendo empregada como referência em estudos de avaliação ambiental do emprego de resíduos em novos materiais e produtos, como, por exemplo, em materiais de construção civil, por não haver outra normativa técnica ou legislação específica recomendada no Brasil.

Cabe salientar que a escolha do emprego do óxido de cromo (Cr_2O_3) neste trabalho justifica-se, pois, além do Cr ser um metal pesado e suas concentrações acima do permitido nas legislações classificarem o material como perigoso, ainda é muito utilizado pelas indústrias curtumeiras no Estado do Rio Grande do Sul, no curtimento, para evitar a putrefação do couro. O Brasil possui 310 unidades produtivas curtidoras de couro, sendo 149 localizadas no sul do país (48%) (IEMI, 2013). O setor coureiro no Estado do Rio Grande do Sul gera 120.170,62 t/ano de resíduos sólidos perigosos, sendo que 84% destes resíduos são enviados para aterros industriais (FEPAM, 2002), na maioria dos casos sem nenhum pré tratamento.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa estão descritos nos itens a seguir.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o método Unisinos/Inovatec para a obtenção de extrato lixiviado em produtos estabilizados e solidificados (E/S) com Cr em matriz de concreto de cimento Portland, com vistas ao emprego na avaliação ambiental de materiais e componentes da construção civil.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- 1) Avaliar a influência do traço de concreto de cimento Portland na estabilização do Cr;
- 2) Analisar a existência de interação do Cr com os produtos hidratados do cimento Portland;
- 3) Avaliar a viabilidade técnica do teste de lixiviação por imersão e do teste de lixiviação por irrigação para obtenção do extrato lixiviado;
- 4) Comparar os resultados da análise do extrato lixiviado obtido pelo teste de lixiviação por imersão e pelo teste de lixiviação por irrigação.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A presente pesquisa está estruturada em cinco capítulos, conforme segue:

O primeiro capítulo refere-se à introdução, justificativa e objetivos do trabalho.

O segundo capítulo descreve a revisão bibliográfica, onde apresenta assuntos pertinentes ao tema da pesquisa e apoio para a metodologia.

O terceiro capítulo aborda o planejamento do experimento, os materiais utilizados e metodologia proposta, está dividida em quatro etapas.

O quarto capítulo apresenta a análise e discussão dos resultados adquiridos a partir dos ensaios propostos na metodologia.

Por fim, o quinto capítulo relata as conclusões, considerações finais correspondendo aos objetivos específicos do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica visa mostrar por meio de estudos já realizados com adição de resíduos contendo Cr, a técnica de estabilização por solidificação, focando-se em como ela ocorre em matriz de concreto. Além disto, pretende apresentar os mecanismos e métodos de lixiviação aplicados na E/S e os principais ensaios e normas relacionados a esta técnica.

2.1 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

A origem dos atuais processos de estabilização e solidificação de resíduos, de acordo com Conner e Hoeffner (1998), encontra-se em quatro principais áreas da tecnologia, que já veem sendo praticadas há muitos anos, como:

- Solidificação e disposição de resíduos radioativos;
- Estabilização do material escavado das minas e os seus rejeitos;
- Estabilização dos solos instáveis, controlando a infiltração para fins de construção;
- Uso de resíduos sólidos para construção de base para estradas e áreas de loteamento.

Os processos de E/S foram primeiramente empregados em meados da década de 70, para tratar alguns resíduos provenientes da indústria do aço. Utilizava-se cal para neutralizar a acidez e cinza volante, solo ou cimento Portland para produção de um sólido possível de descarte em aterros. Nesta época não havia muito controle ambiental e esses processos eram comuns. Normalmente o tratamento era feito em batelada sem padrões e com processos ineficientes. A intenção de realizar o tratamento era somente de neutralizar ácidos para que os aterros recebessem o resíduo. Com o passar do tempo, outros tipos de resíduos passaram a ser incorporados, como lodos resultantes de indústrias metalúrgicas ou siderúrgicas (BRINK, 1972 apud SILVA, 2007). Com isso, os produtos com incorporação de resíduos tornavam-se cada vez mais empregados na indústria, e também mais complexos. Isto provocou a necessidade da elaboração de exigências referentes a métodos que testassem esses produtos e verificassem padrões concebíveis de lixiviação para a minimização de impactos ambientais negativos no solo e água, além de toxicidade para a saúde.

Segundo a ABNT (2004a), resíduos sólidos, são resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, de varrição, de lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição. Sendo que estes

resíduos podem ser classificados em: resíduos classe I – Perigosos e resíduos classe II – Não perigosos (resíduos classe II A – Não inertes e resíduos classe II B – Inertes).

Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam periculosidade em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podendo apresentar risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada. São considerados resíduos perigosos Classe I, os resíduos que apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (ABNT, 2004a).

Por sua vez a E/S é uma técnica amplamente utilizada em resíduos, onde visa impedir a migração e exposição de contaminantes ao ambiente (U.S EPA, 2009). A E/S implica em uma mistura de agentes ligantes orgânicos ou inorgânicos com resíduos, que tem a finalidade de desenvolver uma matriz solidificada, onde o resíduo e seus constituintes fiquem imobilizados, sendo convertidos em um material monolítico, com suas propriedades melhoradas, diminuindo sua permeabilidade (STEGEMANN; CÔTÉ, 1996).

Neste contexto, segundo Wiles (1987) e Brito (2007), a solidificação pode ser definida como um processo onde o resíduo é encapsulado formando um material sólido, podendo ou não envolver interações químicas entre contaminantes e aglomerantes. Já, a estabilização, se refere ao processo em que o contaminante fica total ou parcialmente encapsulado, se convertendo em um formato mais estável quimicamente, dando condições para minimizar a solubilidade, mobilidade e periculosidade dos componentes presentes no material, podendo ou não ocorrer modificação nas características físicas dos resíduos.

Desta forma, a E/S pode ser entendida como duas etapas que se completam, e que ocorrem no momento em que os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes e resíduos, sendo então aprisionados quando fixados na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente. Entre os agentes aglomerantes destacam-se o cimento Portland, hidróxido de cálcio, asfalto, argilas, polietileno e polímeros orgânicos (BRITO, 2007).

Segundo Stegemann e Buenfeld (2002), o processo de E/S com cimento Portland, cerâmicas, polímeros ou vidros é frequentemente sugerido como um dos melhores tratamentos para contaminantes, que não podem ser reduzidos ou reciclados, além de incluir modificações na solubilidade, em função do controle de pH, formação de estruturas químicas insolúveis e encapsulamento. A aplicação da E/S pode ocorrer em resíduos provenientes de

indústrias, como metalúrgica, química e petroquímica, incluindo cinzas resultantes da queima de biomassa, lodo proveniente de tratamento de águas residuais ou refino de metais, resíduos de galvanoplastia e resíduos de energia nuclear (ROSA, 2001). A técnica de E/S, ainda apresenta mecanismos que inibem a dispersão dos contaminantes, também modificando a solubilidade, por controlar o pH, formando combinações químicas insolúveis e encapsulamento dos contaminantes. Consequentemente, as vantagens da técnica de E/S estendem-se para benefícios ambientais, por evitar passivos ambientais, reduzindo assim prejuízos ambientais relativos à disposição final e, minimizando os impactos ambientais negativos decorrentes da extração de matérias-primas diretamente do ambiente.

2.1.1 Características do cimento Portland hidratado

O cimento Portland é um produto composto principalmente por calcário (75 a 80%), argila (20 a 25%) e minério de ferro, que após calcinação e moagem se apresentam em forma de pó. Para a produção do clínquer de cimento Portland, sua composição química deve conter os óxidos CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (BATTAGIN, 2011). A composição química típica do cimento Portland comum pode ser visualizada de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do cimento Portland comum

Composto	Porcentagem	Fórmula química	Abreviação
Silicato tricálcico	50-70%	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	20-30%	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	5-12%	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico	6 - 8%	4CaO.Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Fonte: Neville e Brooks (2013); Mehta e Monteiro (2008)

Segundo Neville e Brooks (2013) os silicatos C₃S e C₂S são os compostos mais relevantes do cimento Portland, por serem responsáveis pela resistência da pasta de cimento quando hidratada. Já o aluminato C₃A, contribui para a sua resistência apenas nas primeiras idades da pasta de cimento.

Conforme Mehta e Monteiro (2008) o sulfato de cálcio (CaSO₄) que é adicionado ao clínquer durante a moagem, tem como finalidade retardar a pega rápida do clínquer moído atribuído a alta reatividade do C₃A. O CaSO₄ ocorre principalmente como gipsita (CaSO₄ 2H₂O), que é dissolvida rapidamente em água.

No momento em que a pasta de cimento é endurecida ocorre o ataque por sulfatos e, assim, provoca a formação da etringita (sulfoaluminato de cálcio), podendo com isso fazer com que ocorra a desagregação do concreto. Mesmo assim o C₃A é importante pois auxilia a combinação do óxido de cálcio com a sílica. O C₄AF apresenta-se em poucas quantidades no

cimento, podendo reagir com o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsita), formando sulfoferrito de cálcio, que pode fazer com que ocorra a aceleração da hidratação dos silicatos.

De acordo com Helene e Andrade (2007), o cimento Portland quando misturado com a água, hidrata, produzindo uma pasta fluida. Essa fluidez é decorrente do percentual de água acrescida na mistura. A intensidade do calor liberado durante a hidratação nas primeiras idades influencia no tempo de endurecimento.

Com a hidratação dos silicatos e aluminatos ocorre a formação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e do C_3A , formando uma membrana de gel na superfície da partícula de cimento, durante o período da hidratação. Esta membrana formada em torno da partícula de cimento, tolera que haja fluxo de moléculas de água em direção ao interior e, a migração ao exterior de íons Ca^{2+} e silicatos pela diferença do potencial de osmose entre ambos os lados da membrana (YOUSUF et al., 1995).

A fase C-S-H, segundo Mehta e Monteiro (2008), pode ser considerada uma das mais importantes, pois compreende 50 a 60 % do volume de sólidos de uma pasta de cimento, apresentam composição e morfologia variável dependente da relação cal/sílica, das condições iniciais e da relação água/cimento (a/c).

Durante o processo de hidratação do cimento, há formação de agulhas de etringita (formada a partir do C_3A), que são responsáveis pelo início de pega (mudança do estado fluido para o endurecido) e desenvolvimento da resistência inicial (LAGUNA; IKEMATSU, 2009). Na Figura 1, está representado um esquema do processo de hidratação do cimento Portland.

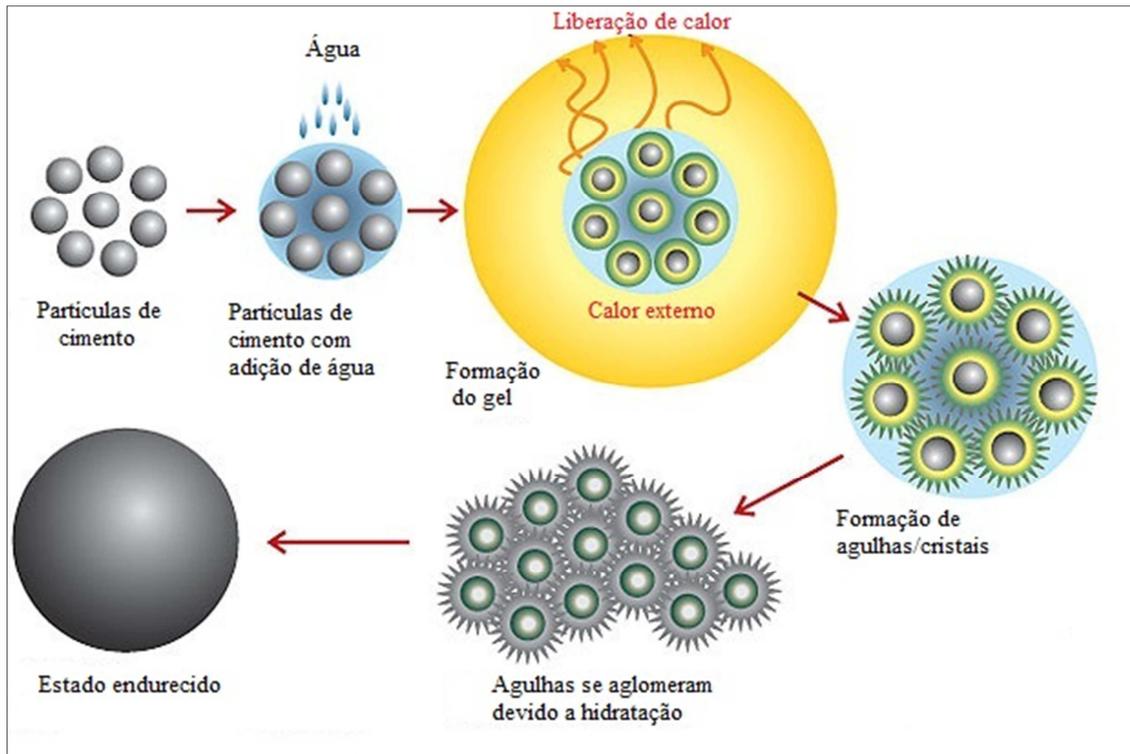


Figura 1 – Processo de hidratação do cimento Portland.

Fonte: Laguna e Ikematsu (2009)

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), o cimento, quando hidratado, endurece adquirindo resistência e durabilidade. Sua composição também é formada por adições que podem ser desde o gesso, que aumenta o tempo de endurecimento do clínquer moído, escórias de alto-forno, materiais pozolânicos (que na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, formando silicatos de cálcio estáveis e com capacidade cimentante) e fíler calcário, que melhoram a trabalhabilidade do material, funcionando também como lubrificante.

Diante do exposto, o emprego de cimento Portland em processos de E/S, tem como objetivo minimizar a mobilidade dos poluentes, reduzindo os líquidos livres, encapsulando o resíduo, pela formação de um sólido monolítico que integra o resíduo, imobilizando os contaminantes. A constituição da matriz monolítica incide pela hidratação dos silicatos do cimento, formando silicatos de cálcio hidratado. Dos ligantes inorgânicos, o cimento Portland tem sido o mais aplicado em resíduos perigosos, sendo de uso essencial na técnica de E/S (CONNER, 1990; SILVA, 2007).

Segundo Conner (1990), os processos com incorporação de resíduos em cimento Portland podem apresentar vantagens e desvantagens. As vantagens apresentadas são:

- Disponibilidade de materiais;

- Baixo custo de materiais e equipamentos para mistura;
- Habilidade de formar barreira física, mesmo em condições adversas;
- Flexibilidade na forma das propriedades de acordo com a aplicação;
- Composição de baixa variabilidade.

Os processos a base de cimento Portland também podem apresentar as seguintes desvantagens:

- Os produtos que apresentam porosidade podem permitir a lixiviação dos contaminantes quando não ocorrer fixação eficiente;
- O volume do resíduo pode aumentar em decorrência da adição do agente ligante;

A Figura 2 retrata a definição de E/S, uma vez que os contaminantes estão retidos ou aprisionados no interior da partícula de cimento, além de ocorrerem reações químicas entre os contaminantes e aglomerantes ou processos de retenção física dos contaminantes. O chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) são precipitados na zona de superfície do composto hidratado, enquanto o cromo (Cr^{3+}) pode ser incorporado no interior do composto, especialmente no interior do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (CONNER, 1990).

A estabilização também pode ocorrer através dos produtos de hidratação do cimento, que podem estar presentes em outros íons, como por exemplo, em resíduos de lodos industriais. Brehm et al. (2013) verificaram que o sódio foi estabilizado em matriz de cimento Portland, e segundo Wang e Gillott (1991) isso pode ter ocorrido pela reação álcali-sílica, onde através da agregação do Na aos íons H-, o SiOH presente na sílica é atacado pelos álcalis, ocorrendo assim o encapsulamento. Devido à capacidade dos silicatos em adsorver os elementos como Cu, Zn, Fe e Mn estes também podem ser encapsulados em matrizes cimentícias (SANCHEZ et al., 1999).

A capacidade de fixação de uma matriz de cimento Portland e a durabilidade do método de encapsulamento, assim como ocorre no concreto de cimento Portland, depende da quantidade de água empregada, pois esta é um dos determinantes da estrutura de poros dessa matriz. A quantidade de resíduo a ser adicionado ao cimento/concreto, o tipo de cimento empregado e as condições ambientais ao qual o material solidificado é exposto, são outros fatores que influenciam na fixação.

Segundo Conner (1990), quando se utiliza cimento Portland comum para E/S, resíduos sólidos industriais perigosos, o pH da matriz favorece a conversão de cátions em

hidróxidos, óxidos e carbonatos insolúveis, incorporando íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento. O óxido de mercúrio e os sais de bário permanecem na superfície da partícula de cimento, pois com a elevação do pH os cátions de bário (Ba^{2+}) e mercúrio (Hg^{2+}) são convertidos para a forma de óxido (HgO) e carbonatos insolúveis (BaSO_4 e BaCO_3), conforme é possível visualizar na Figura 2.

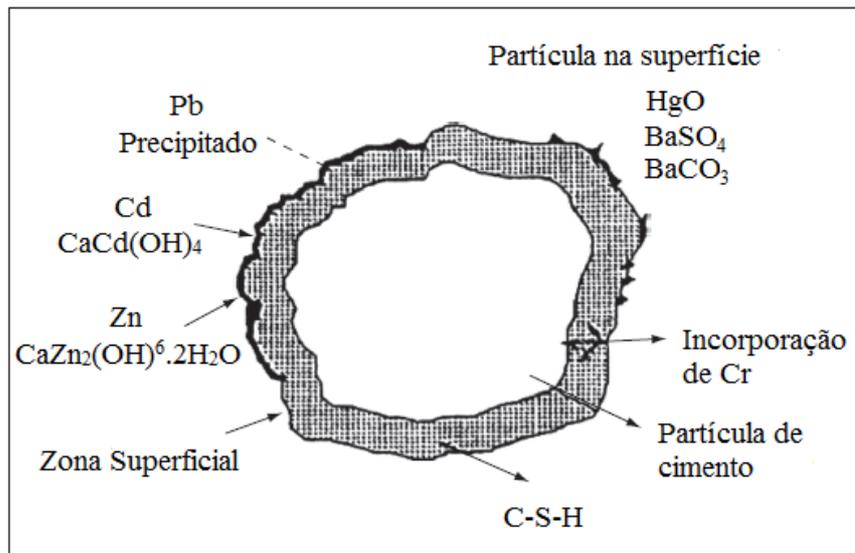


Figura 2 - Esquema de E/S em matriz de cimento Portland

Fonte: Conner (1990)

De acordo com Trezza e Ferraiuelo (2003), concentrações elevadas de Cr no clínquer de cimento podem causar mudanças nas propriedades de hidratação. Sendo que, o Cr pode acelerar a hidratação pela sua interação junto aos compostos de cimento Portland. Podendo o CrO_4^{2-} substituir o SO_4^{2-} formando $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ e ocorrer a substituição do Al^{3+} por Cr^{3+} formando $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4$ ou $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, uma vez que muitos íons de CrO_4^{2-} e Cr^{3+} tendem a se formar na fase etringita durante a hidratação do cimento Portland. Podendo assim, trazer como consequência uma baixa resistência à compressão na pasta de cimento.

2.1.2 Concreto

O concreto é um dos materiais de construção mais utilizados no mundo, geralmente composto por cimento Portland, agregado miúdo (areia), agregado graúdo (brita) e água. O consumo desse material é calculado em 25 bilhões de toneladas métricas anuais (WBCSD, 2009), sendo que em 2012 foram produzidos aproximadamente 3,8 bilhões de toneladas de cimento Portland no mundo, passando para 4 bilhões de toneladas em 2013 (U.S., 2014).

A estrutura do concreto é composta por três fases distintas - agregados, zona de transição e pasta de cimento, sendo responsável pelas suas propriedades, desempenho e função. Os agregados se destacam pela maior importância das características físicas com relação às químicas, sendo responsáveis pelo módulo de elasticidade e pela estabilidade dimensional (ISERHARD, 2000).

Segundo Neville e Brooks (2013), a zona de transição é a interface de união entre a pasta de cimento e os agregados, caracterizando-se por ser uma fase heterogênea devido às variações da textura superficial e geometria das partículas, o que ocasiona defeitos nas ligações da pasta com os agregados. A zona de transição influencia decisivamente na resistência e deformação do concreto, devido à concentração de cristais com menor superfície específica nesta região, portanto, menor coesão e força de Van der Waals menos intensas, formando planos preferenciais de clivagem. Já a pasta de cimento possui a função de aglutinar os agregados, no estado fresco agindo no sentido de possibilitar a plasticidade e a coesão, enquanto que no endurecido, interfere sobre a resistência, impermeabilidade e durabilidade do concreto (ISERHARD, 2000).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), a pasta de concreto formada congrega partículas de agregados de diferentes dimensões na produção da mistura, que primeiramente, poderá ser moldada em formas de diversos tamanhos e formas. E, após determinado tempo, enrijecerá pela reação ocorrida entre água e cimento, adquirindo resistência mecânica, tornando-se um material com desempenho estrutural, passível de exposição em diferentes ambientes.

Assim sendo, o agregado graúdo pode influenciar na propriedade do concreto, principalmente devido a sua forma e textura. Entre os agregados pode-se citar o cascalho natural, que possui forma mais arredondada e textura lisa, enquanto as rochas britadas possuem uma textura mais áspera, podendo apresentar partículas achatadas ou alongadas, que vão depender do britador a ser utilizado (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Portanto, a dimensão e forma do agregado graúdo, a ser empregado ao concreto, podem afetar em sua resistência indiretamente, sendo que quanto maior for o tamanho e partículas alongadas ou achatadas, maiores as chances de se acumular água na extensão do agregado, ocorrendo um enfraquecimento na zona de transição pasta/agregado (exsudação).

Outro fator que está diretamente ligado à durabilidade das estruturas de concreto é a quantidade de água da mistura. O grau de hidratação e a relação a/c são responsáveis pela determinação da porosidade total, que é reduzida com a diminuição dos valores da relação a/c

ou com o aumento do grau de hidratação da mistura (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Concretos menos porosos, ou seja, menos permeáveis, são obtidos através de altos graus de hidratação, sendo, assim, mais duráveis. Com isso, a qualidade do concreto no estado endurecido depende, principalmente, das reações de hidratação do cimento, da relação a/c utilizada e do processo de cura empregado. Sendo estes os principais responsáveis pelas propriedades mecânicas, como a resistência à compressão, à tração, à flexão, à abrasão e o módulo de elasticidade, assim como as propriedades de absorção de água, de permeabilidade, de migração de íons e de difusividade de água ou de gases (NEVILLE, 1997).

Outro fator importante é a estrutura de poros do concreto que determina as propriedades de barreira de uma estrutura à base de cimento (HAGA et al., 2005). É também um fator indispensável em relação à lixiviação, pois a estrutura do poro da pasta de cimento pode alterar a quantidade de compostos a serem lixiviados na matriz cimentícia, já endurecida. De acordo com Batchelor (2006) a estrutura dos poros em produtos E/S em matriz cimentícia é importante na determinação da extensão da liberação de contaminantes, pois o transporte de contaminantes se dá, principalmente, pelo mecanismo de difusão nos poros, sendo que se a estrutura dos poros apresentar tortuosidade (processo de transporte no interior do concreto controlado principalmente pela porosidade), ou seja, tamanhos diferentes ao longo do seu comprimento e com orientações diferentes (rede de poros complexa), típica dos concretos, os contaminantes irão lixiviar mais lentamente, enquanto que se a estrutura dos poros for de forma paralela e cilíndrica esses contaminantes irão lixiviar mais rapidamente (ANDRADE et al., 2014). Na Figura 3 é apresentada uma rede de poros paralela e cilíndrica (A) e uma rede de poros complexa (B).

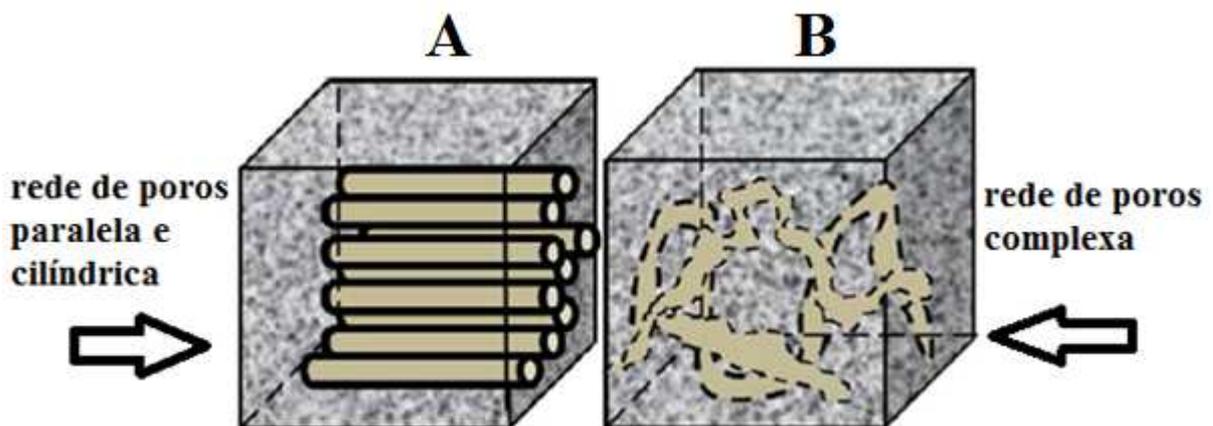


Figura 3 - Rede de poros paralela e cilíndrica (A) e rede de poros complexa (B).

Fonte: Adaptada de Andrade et al. (2014)

Desta forma, a microestrutura do concreto é determinante para o processo de estabilização/solidificação de contaminantes em sua matriz.

2.2 LIXIVIAÇÃO EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

2.2.1 Mecanismos de lixiviação

Uma avaliação ambiental em produtos com aplicações diferentes é necessária para testar procedimentos a fim de compreender fundamentalmente os mecanismos que controlam a lixiviação. Uma avaliação detalhada em variedades de materiais tem demonstrado comportamento sistemático de grupos de materiais em termos de propriedades de lixiviação. Os materiais precisam ser classificados com base nas propriedades técnicas, características da lixiviação e potenciais aplicações, que permitam a padronização de amostragem, análise e procedimentos de lixiviação para resíduos específicos. Um aspecto importante é a distinção de materiais em pó, granulados ou monólitos (GROOT; SLOOT, 1992).

Os mecanismos de lixiviação, aplicados em uma matriz cimentícia, conforme Figura 4, podem ser através da dissolução, difusão e/ou lavagem superficial.

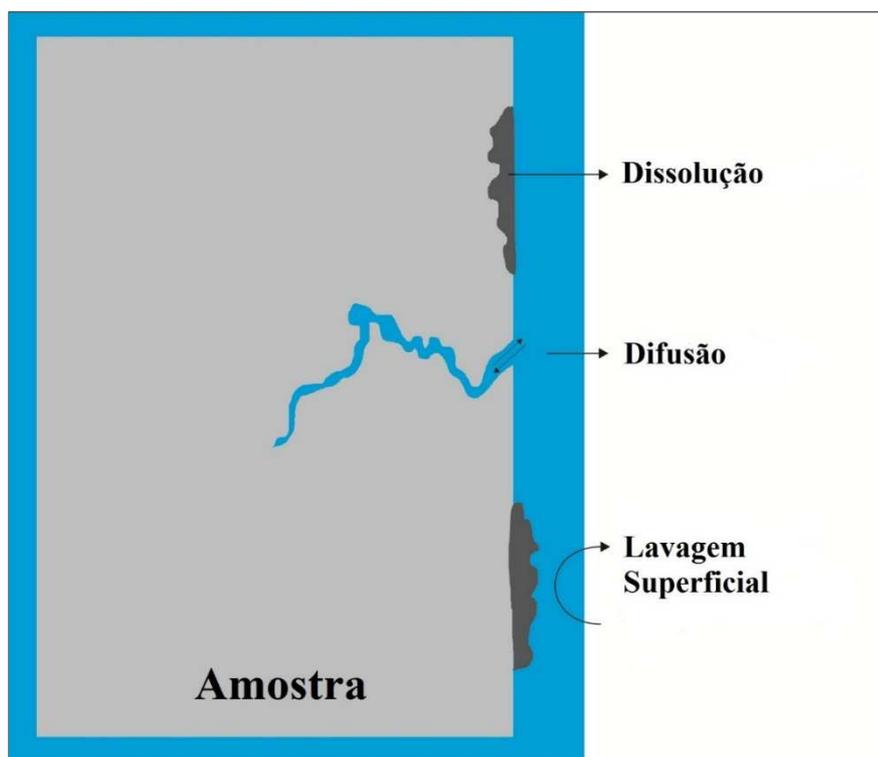


Figura 4 - Mecanismos de lixiviação de produto em matriz de cimento Portland

Fonte: Adaptado de Groot e Slood (1992)

Segundo Van Gerven et al. (2002), Slood e Dijkstra (2004) e Groot e Slood (1992), a dissolução, difusão e lavagem superficial podem ser definidas como:

- **Dissolução:** é determinada pela solubilidade da matriz que se origina em sua superfície. A dissolução de compostos pode apresentar a desintegração de um monólito ou parte dele. Elementos como Ca e Si podem levar a desintegrar a matriz monolítica não havendo necessidade do transporte de compostos.

- **Difusão:** refere-se à dissolução dos compostos na água do poro seguido por transporte para fora da matriz se direcionando à solução lixiviante. Este transporte de difusão é impulsionado pelo gradiente de concentração da solução dos poros e a solução lixiviante.

- **Lavagem superficial:** implica na dissolução de compostos na superfície de um monólito, sua superfície pode conter uma camada com produtos relativamente solúveis, seguida pelo transporte destes compostos a partir da superfície do monólito para a maior parte do agente de lixiviação. Após a lavagem superficial inicial, a difusão é normalmente o principal mecanismo de transporte de materiais monolíticos.

Os mecanismos de lixiviação controlados podem ser distinguidos pelo potencial disponível para a lixiviação, por solubilização ou reações de sorção e limitações de transferência de massa. A limitação de transporte por difusão é um exemplo, pois devido aos diferentes mecanismos de lixiviação, deve ser feita uma distinção entre materiais granulares e materiais monolíticos, onde a resistência de difusão para o transporte desempenha um papel importante (SLOOT, 1998). Com isso, pode-se justificar a importância de testar um produto em forma de monólito, pois assim será possível estudar o mecanismo de lixiviação e verificar como ocorreria em uma situação real de uso a lixiviação de um produto E/S quando exposto ao ambiente.

Neste contexto, conforme Guzella (2010), duas leis explicam o mecanismo de lixiviação por difusão: uma lei que considera o processo de difusão sob condições de estado estacionário (o gradiente de concentração não varia com o tempo), chamada de 1ª Lei de Fick e a 2ª Lei de Fick, na qual se tem interesse na variação da concentração com o tempo e a distância.

Segundo John e Ângulo (2003), a lixiviação de materiais que ficam continuamente submersos, provavelmente, seguem a 2ª Lei de Fick. Já no caso de lixiviação das chuvas, provavelmente é governada por dois mecanismos, ciclos de molhagem e secagem na camada externa e difusão para maiores profundidades. Sendo que os ensaios com corpos de prova submersos, talvez, não sejam os mais adequados para estruturas submetidas a ciclos de molhagem e secagem. Para avaliação de uma matriz construtiva que é exposta à chuva e,

deste modo, a intempéries durante sua fase de uso, adotar um teste de lixiviação que possui características diferentes das condições ambientais reais, pode não reproduzir o resultado real e não representar fielmente o mecanismo de lixiviação que ocorre.

2.2.2 Fatores que controlam a lixiviação

De acordo com Townsend et al. (2003), existem vários fatores tanto químicos quanto físicos, que controlam a lixiviação de resíduos em produtos. Os fatores físicos incluem tamanho de partícula, relação amostra:líquido, temperatura e porosidade. Já os fatores químicos, incluem o pH, potencial redox do material, processos de sorção e formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos.

Segundo Sloot et al. (1997), Townsend et al. (2003) e Basegio (2004), os fatores físicos podem ser definidos, conforme descrito a seguir:

- **Tamanho de partícula:** é associado à área superficial do material submetido à lixiviação. Quando o material sólido possui uma maior área superficial ocorre uma dissolução mais efetiva no lixiviado, devido a maior área de contato entre este e o lixivante. Pois, quanto menor for a granulometria das partículas sólidas, maior a área superficial, aumentando com isso a lixiviação.

- **A relação amostra:líquido:** define-se como a solução de extração que permanece em contato com o material residual a ser analisado, influenciando as concentrações obtidas. Em menor relação amostra:líquido as concentrações são maiores, essas concentrações diminuem com o aumento da relação amostra:líquido, pois há diluição do material. Sendo que, quanto menor for o tempo de contato entre o material e o líquido, menor será a proporção da concentração de constituintes liberados.

- **Temperatura:** a solubilidade dos constituintes é devida, em alguns casos, pela temperatura. São vários os aspectos que influenciam a temperatura na lixiviação. Usualmente, nas pesquisas de lixiviação adota-se o uso da temperatura ambiente (20-25°C). Sendo que temperaturas elevadas podem favorecer a solubilidades dos sais.

- **Porosidade:** a velocidade em que o lixivante irá atravessar as partículas é determinada pela porosidade do material. Em materiais com porosidade baixa e menor permeabilidade ocorre uma diminuição da velocidade do fluxo da lixiviação.

De acordo com Schiopu et al. (2009), Schaefer (2007), Sloot et al. (1997) e Basegio (2004), os fatores químicos, podem ser descritos, conforme segue:

- **pH:** afeta a lixiviação de contaminantes, pois à medida que diminui o pH, a dessorção de metais aumenta. Assim, alguns metais são mais solúveis em condições ácidas, o que pode ser atribuído à tendência de metais para formar óxidos de metal solúveis em ambientes ácidos. Quando se dissolvem os metais não formam óxidos. No entanto, a solubilidade de alguns metais, pode aumentar em condições alcalinas extremas, devido a sua capacidade de formar compostos de hidróxido de metal solúveis. Em caso de demolição mecânica ou degradação natural, as mudanças de pH, associadas à carbonatação, podem levar a alterações na lixiviação de oxianions. As tensões de um material sob influências externas, como a carbonatação, pode ser quantificada e traduzida em uma alteração de pH. Também pode ocorrer a precipitação de metais em forma de sais como carbonatos, silicatos e sulfatos.

- **Potencial redox do material:** podem ser significantes na lixiviação de contaminantes em materiais residuais. A presença de agentes redutores ou oxidantes pode desenvolver modificações no estado de valência de alguns metais, comprometendo sua mobilidade através da matriz sólida até o lixiviante. Em condições redutoras, normalmente, a lixiviação dos metais diminui. O Cr^{3+} e Cr^{6+} podem ser citados como exemplo, o Cr^{3+} possui menor solubilidade em água e menor mobilidade, enquanto o Cr^{6+} é mais reativo e tóxico no ambiente. Em oxidação, o Cr^{3+} se converte em Cr^{6+} ficando mais tóxico. Em ambientes como aterros, podem se formar condições de redução, sendo os metais imobilizados dentro dos resíduos.

- **Processos de sorção:** as fases sólidas de um material podem unir constituintes dissolvidos na superfície pelas reações de sorção. A reação de sorção é o envolvimento de moléculas e íons, que podem prender-se à superfície do sólido por ligações iônicas (forças fortes) e de Van der Waals (forças fracas). Isso ocorre, pois, na superfície do sólido as forças de coesão não estão equilibradas e, acontecem atrações entre moléculas e íons para a superfície do sólido. Assim, a carga da superfície, nos locais de sorção, determina se são retidos cátions ou ânions. Ligações fortes impossibilitam que uma espécie sorvida torne-se dessorvida, exceto se o pH e potencial redox variarem expressivamente.

- **Formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos:** constituintes que não seriam solúveis, em condições normais, no extrato lixiviado, podem ser mobilizados, devido à presença de agentes complexantes.

2.3 MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO APLICADOS EM PRODUTOS E/S

O perigo potencial para o meio ambiente e a saúde das pessoas, pode surgir em diferentes fases do ciclo de vida de um produto (fabricação, distribuição, construção, utilização, fim de vida). No entanto, é durante seu uso que muitas vezes os produtos E/S podem inferir perigo ao ambiente ao qual estão expostos. Cada vez mais são realizadas pesquisas com novos materiais aplicando resíduos em sua composição, podendo assim através da lixiviação ocasionar prejuízos ao ambiente (solo e água) como também toxicidade e problemas de saúde para as pessoas onde o material está exposto. Em produtos à base de concreto, a utilização de materiais alternativos para adição ou substituição do cimento, pode causar danos ao meio ambiente (SCHIOPU et al., 2009).

Silva (2007), salienta que a finalidade dos testes de lixiviação é verificar se os componentes perigosos permanecem encapsulados nos sólidos produzidos por E/S, ou se as concentrações obtidas para as substâncias consideradas perigosas estão dentro dos limites estipulados pelas normas ambientais. Estes testes são considerados as ferramentas principais para a verificação da eficiência de um processo de E/S.

No Brasil se utiliza a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b) para a avaliação ambiental de produtos E/S, quando na verdade, a norma fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Conforme salientado por Kulakowski et al. (2014), na norma ambiental brasileira de lixiviação NBR 10.005 (ABNT, 2004b), a extração dos componentes químicos dos resíduos é por meio de uma solução ácida, enquanto que a solubilização NBR 10.006 (ABNT, 2004c) é através de uma solução com água. Segundo esses autores, na literatura internacional, comumente algumas normas apresentam o uso de água para os testes de lixiviação.

2.3.1 Método aplicado no Brasil

Segundo a norma, lixiviação é o processo que determina a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Sendo que, fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10.004 (ABNT, 2004a) como classe I – perigosos - e classe II – não perigosos.

Para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, adota-se a NBR 10.006 (ABNT, 2004c), que tem como objetivo diluir substâncias contidas nos resíduos, por meio de lavagem em meio aquoso. Na E/S a solubilização dos contaminantes é caracterizada

por meio de sua transferência para o meio líquido. A norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na NBR 10.004 (ABNT, 2004a) como classe II A - não inertes e classe II B - inertes, não se aplicando aos resíduos no estado líquido.

Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004a), os resíduos não perigosos e não inertes são os que não se aplicam nas classificações de resíduos perigosos (classe I) ou de resíduos não perigosos e inertes, podendo ter propriedades como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Inertes são considerados quaisquer resíduos que quando amostrados de forma representativa, segundo a NBR 10.007 (ABNT, 2004d), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004c), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os aspectos cor, turbidez, dureza e sabor.

- Ensaio de lixiviação (NBR 10.005:2004): o procedimento consiste em pesar $100 \pm 0,1$ g de amostra previamente preparada ou quantidade maior de acordo com os parâmetros a serem analisados. Essa amostra é transferida para frasco de lixiviação, utilizando uma quantidade de solução de extração, igual a 20 vezes a massa utilizada. O frasco é fechado e mantido sob agitação durante 18 ± 2 horas à temperatura de até 25°C , com uma rotação de 30 ± 2 rpm em agitador rotatório, após este período, filtra-se a amostra. Para análise de metais, os filtros devem ser lavados com solução de HNO_3 1,0 N. Após obtenção do extrato lixiviado, deve ser determinado o pH.

- Ensaio de solubilização (NBR 10.006:2004): para o ensaio a amostra deve ser seca a temperatura de até 42°C em estufa com circulação forçada de ar e exaustão ou estufa a vácuo, e determinada a porcentagem de umidade. Após é colocada uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo em frasco de 1500 mL. A amostra deve passar em peneira de malha 9,5 mm ou triturada e encaminhada para a etapa de extração. A seguir, com a amostra já submetida ao processo de secagem, adiciona-se 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos e agita-se a amostra em baixa velocidade, por 5 min. Após cobre-se o frasco com filme de PVC e deixa-se repousando por 7 dias, em temperatura até 25°C . Filtra-se a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. Determina-se o pH, após a obtenção do extrato solubilizado.

Embora não esteja escrito, de forma clara, no conceito de lixiviação pela NBR 10.005 (ABNT, 2004b), a extração dos constituintes químicos dos resíduos é através de um

fluido percolante (líquido com potencial de dispersibilidade) com característica ácida. A norma NBR 10.006 (ABNT, 2004c) também não descreve, exatamente, no conceito de solubilização, que a extração é realizada por meio de lavagem com água.

Os ensaios de lixiviação e solubilização já apresentados, estipulam valores limites de parâmetros inorgânicos em resíduos, como o cromo, que serão objeto de estudo desta pesquisa. Na Tabela 2, estão apresentados os limites nos extratos lixiviados e solubilizados, conforme NBR 10.004 (ABNT, 2004a).

Tabela 2 - Limites máximos estipulados de parâmetros inorgânicos no extrato lixiviado e solubilizado em resíduos

Parâmetros	Limite máximo no lixiviado NBR 10.005 (mg/L)	Limite máximo no solubilizado NBR 10.006 (mg/L)
Arsênio	1,0	0,01
Bário	70,0	0,7
Cádmio	0,5	0,005
Chumbo	1,0	0,01
Cromo total	5,0	0,05
Fluoreto	150,0	1,5
Merúrio	0,1	0,001
Prata	5,0	0,05
Selênio	1,0	0,01

Fonte: ABNT (2004a)

2.3.2 Métodos aplicados em outros países

Os testes de lixiviação, segundo Townsend et al. (2003), que mais têm sido utilizados nos Estados Unidos são os que incluem toxicidade e procedimento de extração (*EP, U.S EPA Method 1310, U.S EPA Method 1313 e U.S EPA Method 1316*), procedimento de lixiviação e características de toxicidade (*TCLP U.S EPA Method 1311*), teste de coluna (*U.S EPA Method 1314*), teste de tanque semi-dinâmico (*U.S EPA Method 1315*) e teste de extração e processo de extração múltipla (*MEP, U.S Method EPA 1320*), ANS 16.1 (*American Nuclear Society*). Enquanto que na Europa os mais utilizados são o ANC (*Acid-Neutralizing Capacity*), DIN 38414 (*German Standard Methods*), AFNOR (*NF X31-211 - Association Française de Normalization*), teste de coluna (*NEN 7343:1995 – Netherlands Standardization Institute*), ensaio de disponibilidade (*NEN 7371:2004 - Netherlands Standardization Institute*) e ensaio de tanque (*NEN 7345:1995 e NEN 7375:2004 - Netherlands Standardization Institute*).

Neste contexto, Jacob (2012), Lunkes (2013), Rosa (2001), Brito (2007) Groot e Sloot (1992) citam os testes de lixiviação mais comumente aplicados em outros países, conforme listados a seguir.

- **EP (U.S. EPA Method 1310B:2004):** a norma EP foi desenvolvida para simular um cenário de aterro próximo a um aquífero, com disposição de resíduos perigosos. Na análise é utilizada solução lixiviante, com pH controlado em 5, com ácido acético durante 24 horas. O lixiviado originado do teste EP é analisado em função de oito metais (As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni e Cr VI), quatro inseticidas e dois orgânicos não-voláteis. Se as concentrações de algum dos componentes forem superiores aos limites estabelecidos pelo Padrão Nacional de Água Potável Americano, o resíduo é classificado como perigoso. A Figura 5, está representado o equipamento onde se realiza o procedimento de extração (EP).

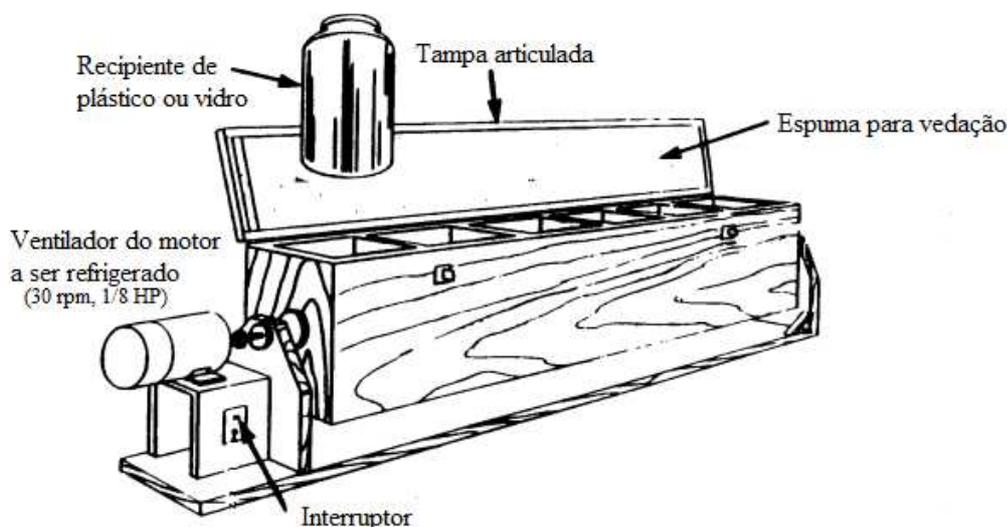


Figura 5 – Equipamento onde se realiza o procedimento de extração

Fonte: U.S. EPA Método 1310B (2004)

- **TCLP (U.S. EPA Method 1311:1992):** foi desenvolvido em 1984, é uma simulação da lixiviação de um resíduo ao ser disposto em aterro. Consiste em disposição de 95% de resíduos municipais e 5% de resíduos industriais. Sendo o teste uma extração por agitação utilizando lixiviante, diferente do que ocorre na NBR 10005 (ABNT, 2004b), onde utiliza-se uma solução de acetato de sódio com pH de $4,93 \pm 0,05$ ou uma solução de ácido acético com pH de $2,88 \pm 0,05$. O TCLP é uma técnica que regulamenta a classificação de resíduos em perigosos e não perigosos conforme sua toxicidade. Na Figura 6 estão representados os equipamentos onde se realiza o procedimento TCLP.

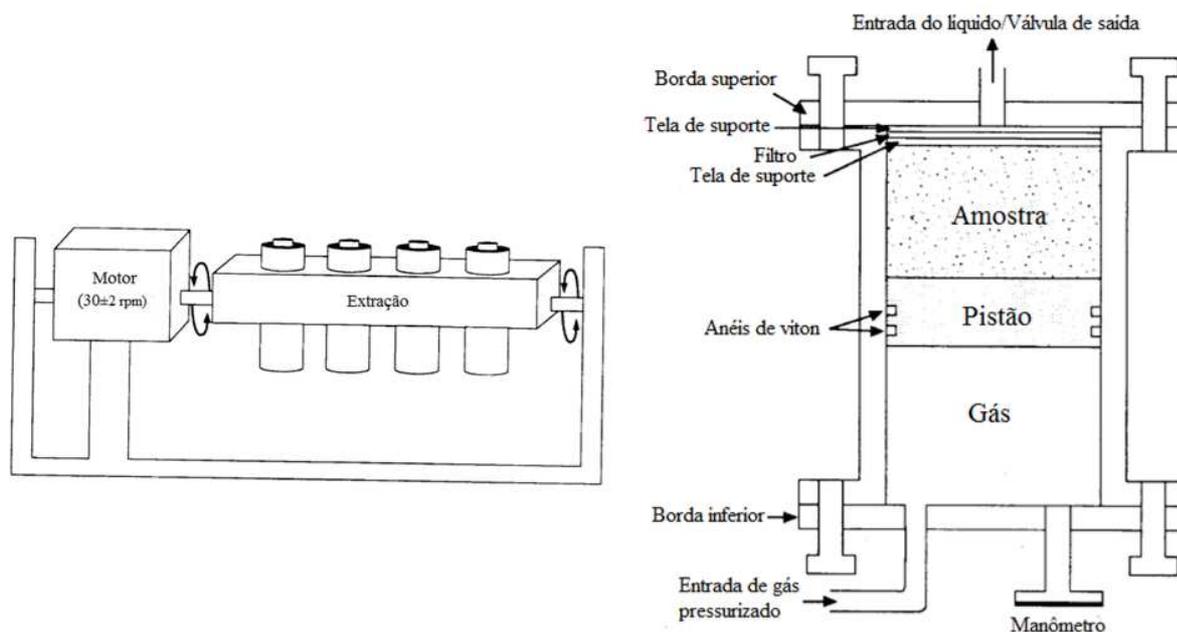


Figura 6 – Equipamentos onde se realiza o procedimento TCLP

Fonte: U.S. EPA Método 1311 (1992)

- **U.S EPA Method 1313:2012** descreve um processo de extração de lixiviação de um material sólido granular em nove medidas de pH específicas (entre 2 e 13) para avaliar a lixiviação em condições de equilíbrio. Assim, a solubilidade e o tamanho das partículas em contato com água variam com o pH, apresentando informações referentes ao potencial de lixiviação através da gama de valores de pH.

- **U.S EPA Method 1314:2013** é aplicado em constituintes inorgânicos e orgânicos não-voláteis, em material sólido granular com relação amostra:líquido em condições de percolação, utilizando uma coluna de fluxo ascendente. Este método de ensaio é utilizado como um meio para a obtenção de uma série de extratos de um material sólido granular, que podem ser utilizados para mostrar as concentrações de extrato lixiviado. A solução é bombeada para a parte inferior da coluna (30 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro), o extrato resultante é amostrado em nove relações amostra:líquido. As proporções são 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 4,5; 5; 9,5 e 10 mL/g de material seco. O teste tem duração de 14 a 21 dias.

- **U.S EPA Method 1315:2013** é utilizado para avaliar as taxas de transferência de massa (taxas de libertação) dos extratos lixiviados inorgânicos, contidos em materiais granulares ou monolíticos, em condições de liberação de difusão controlada, em função do tempo de lixiviação. O líquido no tanque, é amostrado, drenado e substituído com solução em nove intervalos específicos. O primeiro intervalo de tempo é de 2 horas e, os intervalos subsequentes são 1, 2, 7, 14, 28, 42, 49 e 63 dias. A difusão e a tortuosidade podem serem

estimadas através dos resultados dos testes de lixiviação. Este método pode ser aplicado para a obtenção de uma série de extratos lixiviados, que podem ser utilizados para estimarem a difusão dos componentes e parâmetros do material sólido, sob condições físicas específicas de laboratório, não sendo aplicável para caracterizar extratos lixiviados orgânicos, com a exceção do carbono orgânico.

- **U.S EPA Method 1316:2012** é um método de lixiviação, com material sólido granular em cinco relações amostra: líquido que tem a finalidade de avaliar como se comporta a lixiviação de acordo com a quantidade de volume de solução que fica em contato com o material sólido e valor de pH gerado pela solução do ensaio. A avaliação da lixiviação com relações amostra: líquido de 0,5 a 10 mL/g fornece estimativas de extrato lixiviado inicial e porosidade, bem como a liberação acumulada até relação amostra: líquido de 10 mL/g para componentes de potencial preocupação (COPCs). O método também permite a identificação do comportamento da lixiviação de materiais de lavagem, de sais altamente solúveis, e uma estimativa de redução do material devido a lixiviação.

- **MEP (U.S. EPA Method 1320:1986)**: neste método o padrão da amostra segue o Extraction Procedure Test (EPT), onde a mesma fica em contato 24 horas em uma solução de pH 5, na proporção amostra: líquido de 1:16 e sendo avaliados os elementos perigosos que compõem os lixiviados. Após, as partes sólidas restantes do afastamento do líquido da primeira lixiviação, são extraídas, novamente, ao menos oito vezes, com 4 horas para cada lixiviação, com solução de ácido sulfúrico/ácido nítrico ajustada em pH 3, na proporção amostra: líquido 1:20. Assim são definidos os contaminantes de interesse nos lixiviados. No final, os resultados das concentrações dos contaminantes são somados, determinando o valor em mg/L.

- **ANS 16.1**: nesta análise, as amostras são sólidos monolíticos, no qual o sólido composto de resíduo estabilizado é de origem radioativa. O teste é iniciado pela imersão do sólido em solução lixiviante. Os resíduos E/S são lixiviados em um tanque sem agitação com água destilada numa relação amostra: líquido de 1:10. Os extratos lixiviados são recolhidos após intervalos de 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 336, 456 e 672 horas (28 dias), com 11 renovações de solução. Este ensaio é empregado na avaliação de matrizes solidificadas com resíduos, a fim de verificar o comportamento dos monólitos ao longo do tempo.

- **ANC**: são testes utilizados na Europa. As análises do ANC avaliam a reação do resíduo em meio ácido, chamado também de capacidade tampão de um resíduo sólido. Isto é, a capacidade do sólido resistir a mudança de pH ocasionada pela lixiviação ácida. A análise abrange a separação de extratos, de várias amostras de resíduos fragmentados, empregando

várias soluções lixiviantes com distintos graus de acidez. Na maioria das vezes, a capacidade tampão e a estabilidade do pH alcalino, diminuem as possibilidades da lixiviação do contaminante.

- **DIN (38414:2004)**: a norma é utilizada para classificar resíduos e monólitos submetidos a E/S. Na análise, a amostra deve ser apresentada com granulometria <10 mm, com agitação em solução de água destilada por 24 horas.

- **AFNOR (NF X31-211:1994)**: o ensaio necessita de três corpos de prova, confeccionados em 4x4x8 cm ou amostras trituradas entre 10 a 20 mm e testados através de agitação mecânica com água destilada. É indicado que ocorram três extrações de 16 horas cada uma, e relação amostra: líquido de 1:10. Os limites de cada parâmetro analisados no teste, são regulamentados pela legislação francesa.

- **Ensaio de coluna (NEN 7343:1995)**: foi criado com o objetivo de simular o comportamento da lixiviação em resíduos a curto, médio e longo prazo. Onde é associado o número de contaminantes, em mg/kg, com a relação amostra: líquido. A escala de tempo é atingida pela altura da coluna e pela taxa de infiltração. O método consiste em colocar água destilada, através do material que já passou pela moagem (95% < 4mm). São coletadas sete frações de lixiviação consecutivas, com variação da relação amostra: líquido de 0,1 a 10 L/kg. A NEN 7343 não leva em consideração as alterações muito lentas na composição do mineral. Na Figura 7 está representado o equipamento onde se realiza o ensaio de coluna.

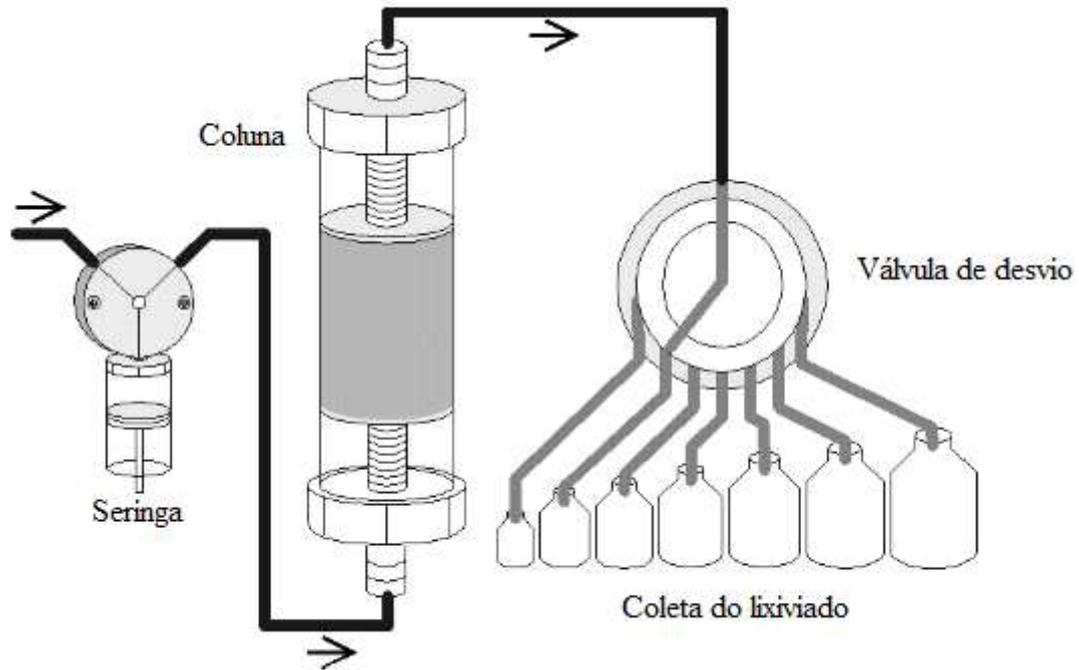


Figura 7 – Equipamentos onde se realiza o ensaio de coluna

Fonte: NEN 7343 (1995)

- **Ensaio de disponibilidade (NEN 7371:2004):** é uma técnica de extração por agitação. É dividido em duas etapas, a primeira ocorre à agitação de $16g \pm 2g$ de amostra seca com $50x$ ml de água destilada. Para este ensaio, a amostra deve ter granulometria menor que $125 \mu m$, pH 7, com agitação por 3 horas. Na segunda etapa, se determina com ácido nítrico um pH 4 na amostra, com agitação novamente por 3 horas. Finaliza-se o ensaio, com a junção dos extratos lixiviados das duas etapas de extrações, após agitação, pela filtração por membrana com abertura de malha menor que $0,45 \mu m$.

- **Ensaio de Tanque (NEN 7345:1995 e NEN 7375:2004):** é a determinação da lixiviação de monólitos, a partir de materiais construção e resíduos, por meio de um teste de difusão. Este ensaio simula um processo que, quando o material monolítico é menos poroso do que os materiais ao seu entorno, o lixiviante tem uma tendência a escorrer em torno do resíduo. As amostras para o ensaio são ordenadas em tanques de plástico, e imersas a uma solução de água destilada e acidificada (pH 4) com ácido nítrico e relação amostra: líquido de 1:5. O método é dividido em oito etapas de renovação do lixiviante: 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias. Sendo que, conforme ocorrem as etapas, o extrato lixiviado deve ser coletado e filtrado a vácuo e em papel filtro de malha $28 \mu m$. O pH e a condutividade elétrica, de cada extrato coletado devem ser analisados.

A partir dos resultados de concentração do elemento, em cada etapa do ensaio se realiza uma regressão linear, da concentração acumulada em mg/m^2 do elemento até o tempo do ensaio. Encontra-se o coeficiente angular da reta passante pelos pontos de coleta de amostra. Para uma melhor análise, se dividem essas observações em 4 etapas: início (pontos de 1 a 3), meio (pontos de 3 a 6), fim (pontos de 5 a 8) e geral (pontos de 2 a 7); o coeficiente angular da regressão linear para cada parte é calculada. Segundo a norma, se o coeficiente angular for maior que 0,65, o mecanismo de lixiviação é dissolução, se o coeficiente for menor ou igual a 0,65 e maior que 0,35, o mecanismo de lixiviação é a difusão, e se for menor que 0,35, o mecanismo é a lavagem superficial. O coeficiente de difusão de um componente único pode ser calculado, por meio do procedimento da norma, podendo ser apresentado que a lixiviação é de difusão controlada. Na Figura 8, apresenta-se uma câmara em acrílico onde é realizado o teste de tanque.



Figura 8 – Ensaio de tanque

Fonte: Jacob (2012)

Sendo o lixiviante continuamente renovado, enquanto está se realizando o ensaio de lixiviação, a difusão pode ser simplificada e assumida como zero a concentração na interface sólido-líquido (MALVIYA; CHAUDHARY, 2006). O coeficiente de difusão pode então ser calculado pela fórmula:

$$De = \frac{\pi.Bt^2}{4t(U_{\max}.d)^2}$$

Equação 1

B_t = liberação do elemento no tempo (mg/m^2)

U_{max} = é a máxima concentração lixiviada do elemento monolítico (mg/kg)

d = densidade do material monolítico (kg/m^3)

t = tempo de imersão do material monolítico na água (s)

O coeficiente de difusão também pode ser calculado pelo log negativo:

$$pDe = -\log De$$

Equação 2

O coeficiente pDe indica uma taxa de lixiviação, sendo que quanto maior o valor de pDe , menor é a velocidade de lixiviação.

$pDe > 12.5$:componente com baixa mobilidade;

$11.0 < pDe < 12.5$:componente com mobilidade média;

$pDe < 11.0$:componente com alta mobilidade.

No ano de 2004, a NEN 7345 foi atualizada para a versão NEN 7375. O que difere na atualização é o uso de água destilada, ao invés de água acidificada (pH 4). Segundo Jacob (2012), ao utilizar água com pH neutro, pode se obter vantagens em casos onde materiais com capacidade tampão baixa (escória vitrificada, escórias industriais e produtos sinterizados), encontram-se diferenças no início da lixiviação quando usado em pH ácido.

Na Tabela 3 é possível verificar as diferenças entre os procedimentos de lixiviação descritos nestas normas.

Tabela 3 - Comparação de parâmetros de testes de lixiviação de algumas normas técnicas

Origem	Método	Meio líquido	Relação amostra: líquido	Período	Forma da amostra
Estados Unidos	EP	solução ácida pH 5	1:20	24h	triturada (<9,5mm)
	TCLP	água destilada pH<5	1:20	18h	triturada (9,5mm)
	MEP	solução ácida pH 5 (24h iniciais) e solução ácida pH 3 (8 extrações)	1:16 (24h iniciais) e 1:20 (8 extrações)	extração inicial de 24h + 8 extrações de 24h/cada	--
	ANS 16.1	água destilada	1:10	enxague inicial de 30s + série de extrações	bloco sólido (monólito)
Alemanha	DIN 38414	água destilada	1:10	24h	triturada (<10mm)
França	AFNOR	água destilada	1:10	48h	bloco sólido (monólito) ou triturada (10 a 20 mm)
Holanda	NEN 7343	água destilada	0,1 a 10 L/kg	--	triturada (<4mm)
	NEN 7371	água destilada e solução ácida pH 4	--	6h	triturada (125 µm)
	NEN 7345	solução ácida pH 4	1:5	0,25 a 64 dias	bloco sólido (monólito)
	NEN 7375	água destilada	1:5	0,25 a 64 dias	bloco sólido (monólito)
Brasil	NBR 10.005	solução ácida pH 5	1:20	18h	triturada (9,5mm)

Fonte: Adaptada de Rosa (2001) e Lunkes (2013)

Avaliando os métodos de lixiviação apresentados, verificam-se as diferenças relacionadas à característica do meio líquido, proporção amostra:líquido, tempo de contato do meio líquido com a amostra e a integridade física da amostra. A norma brasileira, NBR 10.005 (ABNT, 2004b) preconiza critérios de lixiviação similares às normas americanas TCLP e EP, sendo até praticamente igual o equipamento ilustrado na norma TCLP e NBR 10.005, onde são realizados os procedimentos de extração do lixiviado.

Com isso, é possível perceber que a maior parte dos testes de lixiviação utilizados para caracterização de produtos da E/S, consideram condições de disposição final em aterro, utilizando assim a amostra fracionada. Poucos são os testes que utilizam amostras em sua forma íntegra, como se apresentam nas normas holandesas NEN 7345 e NEN 7375, americana ANS 16.1 e francesa AFNOR, o qual seriam mais indicados ao se avaliar produtos E/S. Os métodos que apresentam a amostra em sua forma monolítica seriam os mais recomendados, ao se avaliar novos materiais com resíduos, que são estabilizados e

solidificados. Pois assim, é possível verificar se o fator tempo tem influência na lixiviação de compostos tóxicos ao ambiente, bem como constatar se realmente esses resíduos estão sendo encapsulados dentro da matriz construtiva.

Neste contexto, autores realizaram estudos propondo metodologias de lixiviação para testar produtos E/S.

Brito (2007), propôs protocolos para avaliação do material resultante da E/S. Avaliou a proposta de protocolos, contendo um conjunto de ensaios e critérios de avaliações, que se caracterizou por avaliar a integridade/durabilidade e a imobilização dos contaminantes que, baseado no desempenho dos materiais. Os resultados das validações mostraram que em relação aos critérios de integridade/durabilidade, 88,89% das respostas foram em função da resistência à compressão, 62,96% para ciclos de umidificação/secagem e 51,83% para a absorção de água. Para os critérios de imobilização dos contaminantes 70,37% das respostas referiram-se ao ensaio de lixiviação. Foi realizada também uma aplicação do protocolo utilizando quatro diferentes composições com elementos de referência Cd, Pb e Cu e aglomerantes de cimento Portland comum, hidróxido de cálcio e bentonita sódica. O protocolo se apresentou como uma ferramenta adequada para avaliar a E/S.

Vollpracht e Brameshuber (2010) estudaram a importância do cenário de lixiviação, para a avaliação da compatibilidade ambiental dos elementos minerais presentes em materiais de construção, através da comparação entre um teste de irrigação e teste de imersão. Os materiais de construção avaliados no teste foram paredes de concreto e alvenaria e um revestimento de cobertura com dimensões de 400mm x 300mm. No teste de irrigação foi utilizado um bico de aspersão, com controle de pressão da intensidade da água, para simular as condições de chuva. A água deionizada proveniente do contato com as paredes, foi coletada em tanques e analisada a cada ciclo de irrigação. Foram realizados 4 ciclos de irrigação (molhagem e secagem), simulando as precipitações semanais da Alemanha aos 7, 14, 21 e 28 dias com intensidades mínimas, médias e máximas de 0,7 mm/h, 1,5 mm/h e 3,5 mm/h. Os parâmetros analisados foram Cr, V e B. Na Figura 9, pode-se visualizar o esquema propostos dos dois testes.

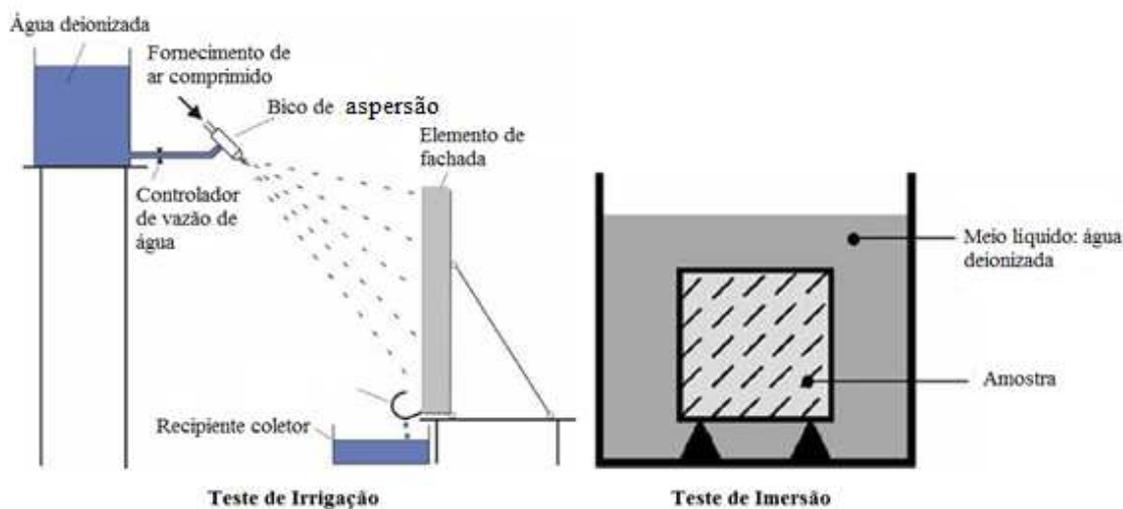


Figura 9 - Testes de lixiviação por irrigação e imersão

Fonte: Vollpracht e Brameshuber (2010)

Lunkes (2013) avaliou a lixiviação de Cr total em monólitos de cerâmica vermelha durante a fase de uso, por imersão e irrigação, métodos Uninos/Inovatec. Foram confeccionados corpos de prova com adição de 0,05% de óxido de cromo III (Cr_2O_3) e corpos de provas referência. Com base no regime pluviométrico, da região metropolitana de Porto Alegre/RS, desenvolveram-se dois testes de lixiviação para a avaliação da efetividade da E/S: imersão e irrigação. O primeiro, com o propósito de simular um ambiente hostil e, o segundo, para uma condição de exposição à chuva ácida, possibilitando a avaliação do desempenho ambiental do material. A E/S do Cr na cerâmica vermelha foi acima de 99,90%. Nos corpos de prova, com Cr_2O_3 , a concentração de Cr lixiviado foi de 0,1243 ppm no teste de imersão, 0,01183 ppm no teste de irrigação. As duas formas de avaliação da lixiviação, de Cr total em monólitos de cerâmica vermelha, durante a fase de uso, propostas por Lunkes (2013), apresentaram baixo coeficiente de variação e resposta técnica em 28 dias.

2.3.3 Lixiviação de produtos E/S com resíduos que contém Cr

A caracterização e avaliação de monólitos, em base de cimento e concreto, já realizadas, em estudos anteriores, com incorporação de resíduos contendo Cr, é muito importante, principalmente em relação à quantidade de Cr a ser incorporada em monólitos desta pesquisa. A caracterização pode ser realizada por métodos químicos, físicos e mecânicos. A seguir estão exemplificadas as principais análises, ensaios, percentuais de adição ou substituição do resíduo pelo cimento e percentuais encontrados de Cr nos resíduos em estudos já realizados por alguns pesquisadores.

Em estudo realizado por Brehm et al. (2013), com lodo de fosfatização, gerado no tratamento de efluentes do processo de revestimento fosfático de aço, disposto em aterro industrial, foram realizadas caracterizações dos materiais envolvidos e ensaios de lixiviação e solubilização das matrizes estudadas, com e sem a incorporação do lodo. Para a execução do estudo em concreto os autores utilizaram um cimento Portland de alta resistência inicial CP V -ARI, adotaram o teor de 2,5% de adição de lodo em relação à massa de cimento. No concreto de referência empregaram traço de 1:2,12:2,88, com relação a/c da referência de 0,52, e para o concreto com lodo, de 0,48, obtiveram um abatimento de 70 mm e 85 mm respectivamente. A caracterização química via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), indicou valor de 0,526 mg/L de Cr no lodo de fosfatização. Nos resultados de lixiviação e solubilização da referência e concretos E/S com lodo, os resultados apresentaram serem <0,003 mg/L, sendo classificado como resíduo sólido Classe IIA – Não Inerte.

Chen et al. (2011) investigaram as características de hidratação e de lixiviação das pastas de cimentos Portland feitos com lodo de galvanoplastia. Realizaram a caracterização química do lodo e sua incorporação no cimento pelas análises de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e mecânica por resistência à compressão das pastas curadas durante 1, 3, 7, 28 e 90 dias. A lixiviação do lodo de galvanoplastia e as pastas endurecidas foram analisadas pelo procedimento de TCLP (U.S. EPA Method 1311, 1992) e o teste de lixiviação NEN 7345 (1995). Os resultados dos dois testes confirmaram o encapsulamento do resíduo na matriz cimentícia, no TCLP o resultado para a lixiviação do Cr foi de 0,73 mg/L (limite 5 mg/L) e no NEN 7345 (1995) ao final dos 64 dias de teste não apresentou detecção de Cr no extrato lixiviado. Em relação à resistência à compressão, nos primeiros dias de cura apresentou média de 13,28 MPa e nos 90 dias média de 36,7 Mpa.

Franco (2011), ao estudar a incorporação de resíduos sólidos industriais do setor galvanotécnico (lodo de galvanoplastia), na produção de blocos de concreto para pavimentação por meio da técnica de E/S, realizou a substituição do cimento nas proporções 5, 10, 15, 20 e 25%. Através das análises químicas (FRX, DRX e MEV), avaliou a influência do resíduo, em matriz cimentícia, com ensaios de lixiviação e solubilização, análises microestruturais, análises físicas e mecânicas (resistência à compressão) nos 7, 14, 28, 60 e 90 dias. Quanto à periculosidade, o lodo de galvanoplastia foi classificado como Resíduo Classe II A - Não Inerte, por apresentar valores abaixo dos limites exigidos pela norma.

Singhal et al. (2008), em estudo de E/S com lodo de decapagem de aço inoxidável em cimento, realizaram caracterização química do aço inoxidável e do lodo, através de FRX e DRX. Através das análises, foi verificado que a concentração de Cr no lodo é tão elevada quanto no aço inoxidável (média de 19% no lodo e 17% no aço inoxidável). Foram confeccionadas amostras de cimento Portland com 0; 2,5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 40; 50 e 60% de lodo e realizados testes de lixiviação, conforme TCLP (U.S. EPA Method 1311:1992) e resistência a compressão aos 28 dias. A concentração de Cr no lixiviado apresentou resultado $<0,045$ mg/L, sendo o limite de Cr conforme a norma é de 5 mg/L. A resistência à compressão diminuiu linearmente com o aumento de teores de lodo de 43,8 Mpa para 4,3 Mpa para cimentos com 60% de lodo.

Peron (2008), em sua pesquisa, encapsulou lodo residual de curtume em matrizes de cimento, utilizando cimento CP III F-32 em substituição parcial do agregado miúdo. Para os estudos utilizou corpo de prova referência e diferentes traços de concreto com adições de lodo residual seco, a uma temperatura de 150°C, com relação a/c de 0,6 e variação de 2, 4, 6 e 8% de resíduo em relação a areia utilizada no traço referência. Realizaram-se ensaios de resistência mecânica (resistência a compressão) aos 7 e 28 dias, lixiviação e solubilização, conforme NBR 10.005 (ABNT, 2004b) e NBR 10.006 (ABNT, 2004c). Após a análise dos resultados, constatou que o resíduo pode ser considerado um plastificante na trabalhabilidade do concreto, atendendo aos limites da NBR 10.005 (ABNT, 2004b), pois obteve resultado $<0,09$ mg/L e da NBR 10.006 (ABNT, 2004c), com resultado $<0,05$ mg/L.

Em estudo realizado por Silva (2007), foi empregada a técnica de E/S para tratar lodos industriais (galvânico, metalúrgico, têxtil e automotivo) em cimento Portland CP V-ARI junto à argila. Na pesquisa, foi realizada uma avaliação da eficiência do processo E/S para imobilizar os metais perigosos, bem como estudou o mecanismo de imobilização usando os resultados das análises químicas. A classificação desses lodos foi realizada por meio de testes de lixiviação e solubilização de acordo com a NBR 10.005 (ABNT, 2004b) e 10.006 (ABNT, 2004c). Através dos testes de lixiviação e solubilização foi possível classificar os resíduos como classe II A – não-perigoso – não-inerte, pois nos resultados da lixiviação e solubilização apresentou resultados $<0,02$ mg/L em todos os resíduos estudados.

Trezza e Scian (2007) estudaram o efeito produzido sobre o clínquer do cimento Portland, utilizando resíduos de aparas de couro curtido aos sais de Cr, onde apontaram presença média de 2% de Cr_2O_3 nessas aparas. As matérias-primas foram clinquerizadas em laboratório em proporções de 0,4; 0,6; 0,8 e 6% em relação ao cimento. Foram realizados

ensaios de DTA-TG nas amostras, análise das fases cristalinas obtidos por DRX e ensaio de lixiviação. A modificação estrutural determinada pela presença de Cr na estrutura de silicato trouxe consequências na velocidade de hidratação, na resistência mecânica e distribuição dos poros. Sendo que para todas as amostras, os valores de lixiviação ficaram abaixo dos limites permitidos.

A quantidade de Cr constituinte nos resíduos, que foram utilizados em matriz de cimento Portland, conforme citados nos trabalhos anteriores, pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Percentual de Cr em resíduos incorporados em cimento e concreto

Resíduo	Autores	% Cr no resíduo
Lodo curtume	Peron (2008)	33,46
Lodo de metalurgia	Singhal et al. (2008)	18,09
		17,31
		15,20
Aparas de couro	Trezza e Scian (2007)	2,00
Lodo automotivo	Silva (2007)	1,00
Lodo galvanoplastia	Chen et al. (2011)	0,52
Lodo galvanoplastia	Franco (2011)	0,29
Lodo fosfatização	Brehm et al. (2013)	0,18
Lodo têxtil	Silva (2007)	0,05
Lodo de metalurgia	Silva (2007)	0,01

Fonte: Elaborada pela autora

Conforme observado na Tabela 4, pode-se verificar que o lodo que apresenta uma maior porcentagem de Cr é o lodo de curtume, em torno de 33%. Isso se deve ao uso do Cr³⁺ no curtimento das peles. Nos lodos de metalurgia da indústria de aço estudados por Singhal et al. (2008), também indicaram valores elevados de Cr, apresentando uma média de aproximadamente 17%. Já em estudos realizados por Trezza e Scian (2007), Silva (2007), Chen et al. (2011), Franco (2011) e Brehm et al. (2013) indicaram valores de Cr menores que 2% nos resíduos pesquisados.

Outro fator importante é a influência da adição de Cr nos compostos de cimento hidratado. Para isso, é necessário verificar o comportamento do Cr ao ser incorporado em uma matriz cimentícia, se ele se combina ou não com outros elementos, a fim de formar novos compostos. Isso pode ser verificado, aplicando-se a técnica de difração de raios X. Desta forma, a seguir são apresentados estudos onde foram incorporados Cr e realizados ensaios de DRX.

Hekal et al. (2013) observaram em sua pesquisa onde adicionaram 0, 5 e 10% de escória de aciaria em pasta de cimento ao 1, 7 e 28 dias de idade, nas quais eram contidas 0,8

% de Cr_2O_3 na escória de aciaria e 0,06% de Cr_2O_3 no cimento Portland. Foram identificados nos difratogramas uma maior intensidade nos picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quando comparados ao referência. Os menores picos foram observados nas amostras contendo 10% de escórias de aciaria em todas as idades de hidratação, quando comparados aos difratogramas da pasta com 0 e 5%, não sendo detectado formação de fases com Cr. Já os autores Wang e Vipulanandan (2000) quando adicionaram 0,5; 2 e 5% de cromato de potássio (K_2CrO_4) em pastas de cimento observaram que os picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuíram nas pastas com 5% de K_2CrO_4 , porque parte do Ca^{2+} reagiu com CrO_4^{2-} , formando a fase de cromato de cálcio (CaCrO_4) nos picos $32,3^\circ$ e $35,2^\circ$, inibindo a hidratação do silicato de cálcio para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Já Pinto (2005) em amostras de pasta de cimento contendo 10 e 15% de resíduo de curtume com 0,02% de Cr, verificou através de seus difratogramas a formação de carbonato de cálcio e cromo hidratado, óxido de cromo hidratado e hidróxido de cromo hidratado, sendo que no resíduo só foi detectado óxido de cromo e o hidróxido de cromo hidratado. Segundo a autora o Cr provocou algumas alterações nas reações de hidratação de cimento, reagindo com cálcio para formar carbonato de cálcio e cromo hidratado, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apresentou uma menor intensidade dos picos nos difratogramas quando comparado aos das amostras sem adição de resíduo, visto que possivelmente a presença de Cr no resíduo pode ter sido o causador do retardo da formação de portlandita.

Sinyoung et al. (2011) em estudo, adicionou 0,1; 0,5; 1; 2 e 5% de Cr_2O_3 na produção do clínquer do cimento e confeccionaram argamassas com relação água/aglomerante de 0,45. Os autores através de ensaio de DRX detectaram no clínquer as fases C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO , $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$ e CaCr_2O_7 , já aos 28 dias de idade foram detectadas na argamassa as fases C_3S , C_2S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{CaCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$. Sendo que as intensidades dos picos de C_3S e C_2S foram reduzidas devido à transformação destas fases em C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As fases de $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, respectivamente, foram as duas únicas fases presentes tanto no clínquer como nas argamassas aos 28 dias. A formação das fases de $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$ foram detectadas somente na argamassa já hidratada. Estes novos compostos podem ser o resultado de reações entre os compostos de cromo no clínquer com a água no processo de hidratação do cimento. No entanto, as fases $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ e CaCr_2O_7 presentes no clínquer não foram detectadas nos padrões de DRX da argamassa aos 28 dias, segundo os autores isso se deve provavelmente

pois as concentrações desses compostos na argamassa de cimento hidratado, podem estar abaixo do limite de detecção da técnica de DRX.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do trabalho, são apresentados os materiais empregados no estudo, as técnicas de análise, os métodos propostos de testes de lixiviação, e a produção dos corpos de prova.

3.1 MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova de concreto sem e com adição de 2% de Cr_2O_3 , foram utilizados no estudo os materiais descritos a seguir.

3.1.1 Concreto

O cimento utilizado na pesquisa foi o cimento de alta resistência inicial CPV-ARI. O mesmo foi escolhido devido ao fato de conter poucas adições em sua composição, como também por apresentar rápido grau de hidratação, contribuindo para que ocorra uma melhor eficiência na estabilização do Cr no concreto.

O agregado miúdo empregado advém de uma jazida do município de Esteio, retirada do Rio dos Sinos (areia média). Já o agregado graúdo, utilizado, é de origem basáltica de uma pedreira do município de Campo Bom, com dimensão máxima de 12,5 mm (brita zero).

A água utilizada nas diferentes etapas do estudo estava em condições de potabilidade, sendo proveniente da rede de abastecimento da cidade de São Leopoldo – RS.

3.1.2 Óxido de cromo - Cr_2O_3

O Cr_2O_3 utilizado teve por finalidade representar o Cr total contido no resíduo incorporado ao concreto, atribuindo potencial perigoso ao resíduo, conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004a). Além disso, Trezza e Scian (2007), em estudo, apontaram que resíduos de aparas de couro, provenientes da indústria coureiro calçadista, tem em torno de 2% de Cr_2O_3 em sua composição. Com isso, foi adicionado 2% de Cr_2O_3 ao cimento no concreto. Na Figura 10 é possível observar o Cr_2O_3 utilizado na pesquisa.



Figura 10 – Cr₂O₃ utilizado na pesquisa

Fonte: Registrada pela autora

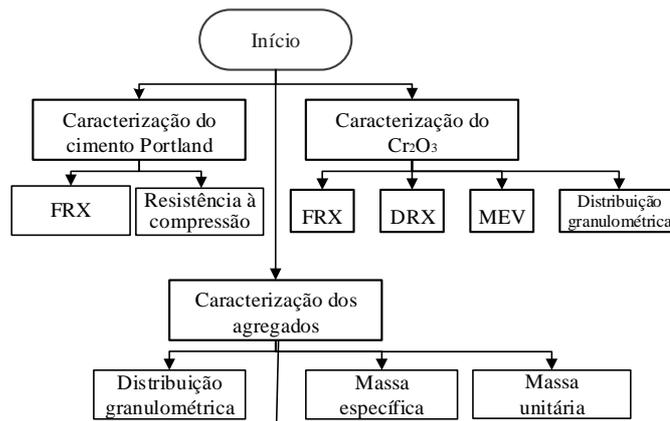
O Cr₂O₃ é apresentado em forma de pó com coloração verde escura. Com pureza de 98%, conforme dados presentes no certificado de análises do fabricante Sigma Aldrich Brasil.

3.2 MÉTODOS

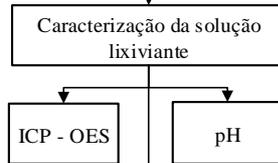
Para realização do programa experimental a metodologia foi dividida em 4 etapas:

- Etapa 1: caracterização dos materiais;
- Etapa 2: caracterização da solução lixiviante;
- Etapa 3: produção e caracterização das pastas de cimento e dos corpos de prova de concreto;
- Etapa 4: metodologia de lixiviação para testar produtos E/S (imersão e irrigação) e norma brasileira.

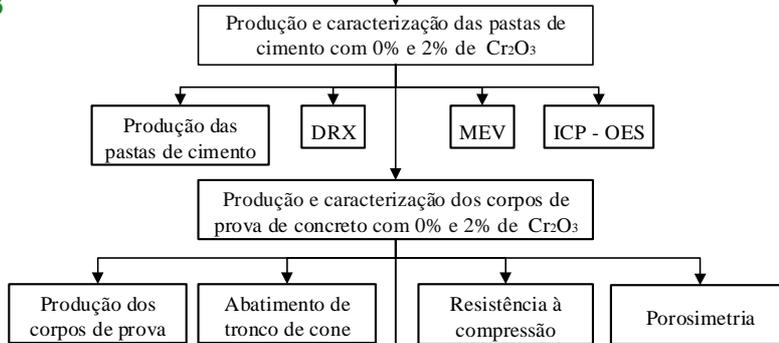
A Figura 11 mostra um diagrama resumido que sintetiza as etapas sugeridas para realização deste trabalho e que serão detalhadas nos itens subsequentes.

ETAPA 1

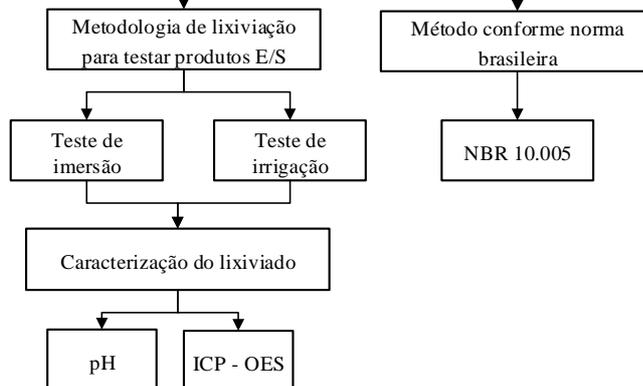
Atende o objetivo específico 1

ETAPA 2

Atende o objetivo específico 3

ETAPA 3

Atende os objetivos específicos 1 e 2

ETAPA 4

Atende os objetivos específicos 3 e 4

Figura 11 - Principais etapas a serem desenvolvidas neste estudo

Fonte: Elaborada pela autora

3.2.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais

3.2.1.1 Caracterização do cimento Portland

A caracterização do cimento CP V – ARI, ocorreu pelos ensaios padrões realizados pelo fabricante e pela norma NBR 7215 (ABNT, 1997) em que se determinou a resistência à compressão do cimento Portland utilizado nesta pesquisa. Foram moldados quatro corpos de prova cilíndricos para cada idade de ruptura (7, 28 e 56 dias), com dimensões de 50 x 100 mm. Optou-se por ensaiar na idade de 56 dias, pois foi nessa idade que finalizaram os ensaios de lixiviação (28 dias de cura dos concretos em câmara úmida + 28 dias de ensaio de lixiviação).

Os ensaios da caracterização dos agregados foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) na Unisinos. Primeiramente para caracterização, a brita foi peneirada, lavada e seca em estufa à temperatura de 105 °C por 24 horas. Após foi armazenada em bombonas de PEAD de 100 L. A areia foi seca em estufa à temperatura de 105 °C por 24 horas e, após, armazenada em bombonas de PEAD, com capacidade para 100 L.

3.2.1.1.1 Análise de Fluorescência de raios X (FRX) do cimento Portland

A espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica, usada para determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos que compõem uma amostra (DAL MOLIN, 2007). A técnica está fundamentada no princípio de que se um átomo é bombardeado com raios X, alguns elétrons são ejetados, ocorrendo uma mudança de nível ou declínio e outros elétrons completam os espaços dos elétrons ejetados. Sendo que cada elemento possui linhas características de emissão de raios X, já que a análise tem limites de sensibilidade baixa e extensa capacidade de detecção, e reprodutibilidade (SILVEIRA, 2007).

A preparação da amostra para a análise foi fundamentada na secagem em estufa e moagem em gral de ágata, para a obtenção de grãos com granulometria inferior a 44 µm.

Esta análise foi realizada, quantitativamente, em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na Unisinos.

3.2.1.2 Caracterização dos agregados

3.2.1.2.1 Distribuição granulométrica

A composição granulométrica é a distribuição das partículas dos materiais granulares entre diversas dimensões. É expressa em porcentagens acumuladas maiores ou menores do que cada uma das aberturas de uma série de peneiras, ou de porcentagens entre certos intervalos de abertura das peneiras (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Tem importante influência sobre a qualidade dos concretos, agindo na compacidade e resistência.

O ensaio foi realizado conforme NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica (ABNT, 2003), para os agregados miúdos e graúdos. E, os gráficos das curvas granulométricas foram feitos a partir da NBR 7211: Agregados para concreto – Especificação (ABNT, 2009c).

3.2.1.2.2 Massa específica

A massa específica dos agregados miúdos e graúdos pode ser definida como a relação entre a massa do agregado seco e seu volume, excluindo os poros permeáveis. O ensaio da massa específica do agregado miúdo foi realizado de acordo com a NBR NM 52: Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente (ABNT, 2009a). O ensaio da massa específica do agregado graúdo seguiu procedimento descrito na NBR NM 53: Agregado graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água (ABNT, 2009b).

3.2.1.2.3 Massa unitária

A massa unitária dos agregados graúdos e miúdos é a relação entre a massa do agregado lançado no recipiente e o volume desse recipiente. O ensaio da massa unitária do agregado miúdo e graúdo foi determinada através da NBR NM 45: Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios (ABNT, 2006).

3.2.1.3 Caracterização do Cr_2O_3

A caracterização do Cr_2O_3 foi realizada por meio de análises, descritas nos itens subsequentes.

3.2.1.3.1 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

A análise química do Cr_2O_3 foi determinada por meio de FRX. A análise foi realizada qualitativamente e as amostras preparadas de acordo com o especificado no item 3.2.1.1.1.

3.2.1.3.2 Análise de difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é utilizada para se obter informações sobre a estrutura, composição e estado de materiais policristalinos. É a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. A técnica de DRX possui vantagens como a caracterização de fases, sendo um método simples e rápido, com resultados confiáveis (em cada fase cristalina é obtido um perfil de difração), sendo possível serem analisados materiais compostos por mistura de fases e análise quantitativa dessas fases (DAL MOLIN, 2007).

A amostra para DRX foi preparada da mesma forma da FRX, como já descrito no item 3.2.1.1.1.

A análise de DRX foi realizada pelo Laboratório de Física da UFRGS, em um difratômetro Siemens D5000. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de $\text{CuK}\alpha$, cujas medições foram de 5 a 100° , passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo. Após as análises, a interpretação dos resultados ocorreu através do software X'Pert HighScore, com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS).

3.2.1.3.3 Granulometria por difração a laser

A granulometria por difração a laser é uma análise de distribuição de tamanho de partículas, que é fundamentada no princípio de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas.

Segundo Dal Molin (2007) a amostra para esta análise pode ser em forma de pó (suspensão ou emulsão), sendo possível avaliar materiais com diâmetros de partículas entre 0,5 a 400 μm . Para a preparação da amostra usualmente emprega-se um agente dispersante e a utilização de ultrassom.

A distribuição granulométrica do Cr_2O_3 foi determinada pelo método de granulometria por difração a laser em analisador de partículas da marca Microtrac, modelo

S3500, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS.

3.2.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que permite adquirir informações estruturais e químicas de amostras. O MEV, dependendo do material, permite aumentos de até 900.000 vezes, mas usualmente os aumentos para obter boas imagens ficam na ordem de até 10.000 vezes (REIMSCHUESSEL, WILLIAMS, THEURER, 1988 apud DAL MOLIN, 2007).

Segundo Reed (2005), a imagem eletrônica de varredura é constituída pela ocorrência de um feixe fino de elétrons de alta energia na extensão da amostra, perante condição de vácuo. Com o impacto dos elétrons com a amostra, frações do feixe são refletidas e recolhidas por detectores onde convertem o sinal em imagem de elétrons retroespalhados ou elétrons secundários. Acontece ainda a emissão de raios X, que indica a composição química de um ponto da superfície do material, o qual torna possível identificar qualquer elemento do material analisado. Juntamente ao MEV, pode ser acoplado o sistema de EDS (detector de microanálise de energia dispersiva), que permite determinar, a partir da emissão de raios X característicos, a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras de até 1 µm de diâmetro (DAL MOLIN, 2007).

Para este trabalho a amostra foi previamente seca em estufa e metalizada com uma fina camada de ouro (Au), para deixar a mesma com uma boa condutividade elétrica e melhorar o nível de emissão de elétrons. Está análise foi realizada em equipamento modelo EVO MA15, fabricante Zeiss, com detectores SE (elétrons secundários) e BSD (elétrons retroespalhados) para imageamento, EDS, instalado no Laboratório do ITT Fóssil na UNISINOS.

3.2.2 Etapa 2 – Caracterização da solução lixiviante

A solução lixiviante é um fluido percolante, utilizado em qualquer extração ou solubilização seletiva dos constituintes químicos de um material. Para uso nos dois testes de lixiviação foi composta uma solução de ácido nítrico 0,1 N ajustada para pH $3,0 \pm 0,05$ utilizando ácido nítrico da marca Neon (65%).

Tomou-se, como base para o dimensionamento do volume de solução lixiviante empregado, a média de precipitação mensal do maior nível de precipitação (140 mm) registrado pelo Instituto de Meteorologia na estação de Porto Alegre, nos últimos 9 anos, conforme Figura 12 (INMET, 2014). Para o teste de irrigação, o cálculo do volume de solução foi realizado através do cálculo da área do corpo de prova exposta à solução multiplicado pela média da precipitação mensal ($0,2 \text{ m} \times 0,4 \text{ m} = 0,08 \text{ m}^2 \times 140 \text{ mm}$) resultando em 11,2 L. Para o teste de imersão adotou-se o mesmo volume, resultando em uma relação amostra:líquido de 1:5,6.

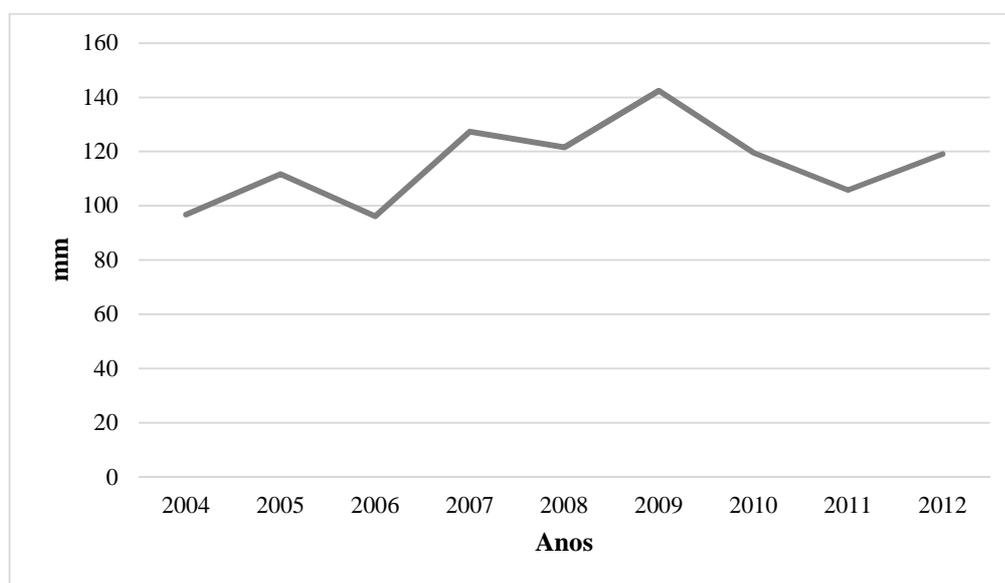


Figura 12 - Índices de precipitação pluviométrica de Porto Alegre nos últimos 9 anos

Fonte: Elaborado pela autora

A solução lixiviante foi caracterizada pelas análises detalhadas nos itens subsequentes.

3.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

Segundo Chang e Goldsby (2013), a partir da concentração de íons de hidrogênio (H^+) numa solução, pode-se calcular o potencial hidrogeniônico (pH). A partir do valor do pH, determina-se o grau de acidez ou alcalinidade de uma solução. O pH é uma forma de exprimir a concentração dos íons de hidrogênio, em soluções ácidas e básicas a 25°C , podendo ser identificadas através dos seus valores de pH, como: soluções ácidas: $[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7,00$; soluções básicas: $[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7,00$ e soluções neutras: $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7,00$.

O pH foi determinado por medidor de pH (pHmetro) de bancada, microprocessado e acoplado a um eletrodo de pH calibrado com duas soluções tampão (pH 7 e 4 respectivamente). O medidor de pH é um milivoltímetro, com uma escala que converte o valor de tensão do eletrodo de pH em unidades de pH. Nesta etapa, a medição do pH foi importante para fixar o valor de pH na solução lixiviante. A análise de pH foi executada em pHmetro, equipamento da marca Tecnal, modelo TEC - 5.

3.2.2.2 Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), é caracterizada por fazer medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção. Sendo uma técnica multielementar podendo ser utilizada para a determinação de em torno de 70 elementos em uma ampla variedade de amostras (PETRY, 2005).

A amostra é, geralmente, introduzida no plasma sob a forma de solução, sendo o plasma um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás de argônio, mediante aquecimento por indução em uma chama de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, sendo essa constituída por três tubos concêntricos de quartzo, com entradas independentes por onde flui o gás empregado para a geração do plasma (PETRY, 2005).

A análise de ICP-OES tem como objetivo verificar a quantidade de Cr na solução lixiviante. A análise foi realizada no laboratório Toxilab Laboratório de Análises localizado no município de Porto Alegre.

3.2.3 Etapa 3 – Produção e caracterização das pastas de cimento e dos corpos de prova de concreto

Os ensaios da etapa 2 foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) na Unisinos.

3.2.3.1 Produção das pastas de cimento

As pastas de cimento sem e com 2% de Cr_2O_3 foram confeccionadas em cilindros de 10 x 50 mm. A mistura da água, cimento e Cr_2O_3 foi realizada em argamassadeira de bancada, no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na Unisinos. Os corpos de prova ficaram mantidos em sala climatizada, com temperatura $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, e umidade relativa de $60^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Sendo que aos 1, 3, 7 e 28 dias, as amostras foram imersas em álcool

isopropílico, para interromper o processo de hidratação do cimento. Após, foram mantidas em estufa a 60 °C por 24 horas. Na Figura 13 é possível visualizar as pastas de cimento moldadas sem e com adição de Cr_2O_3 .

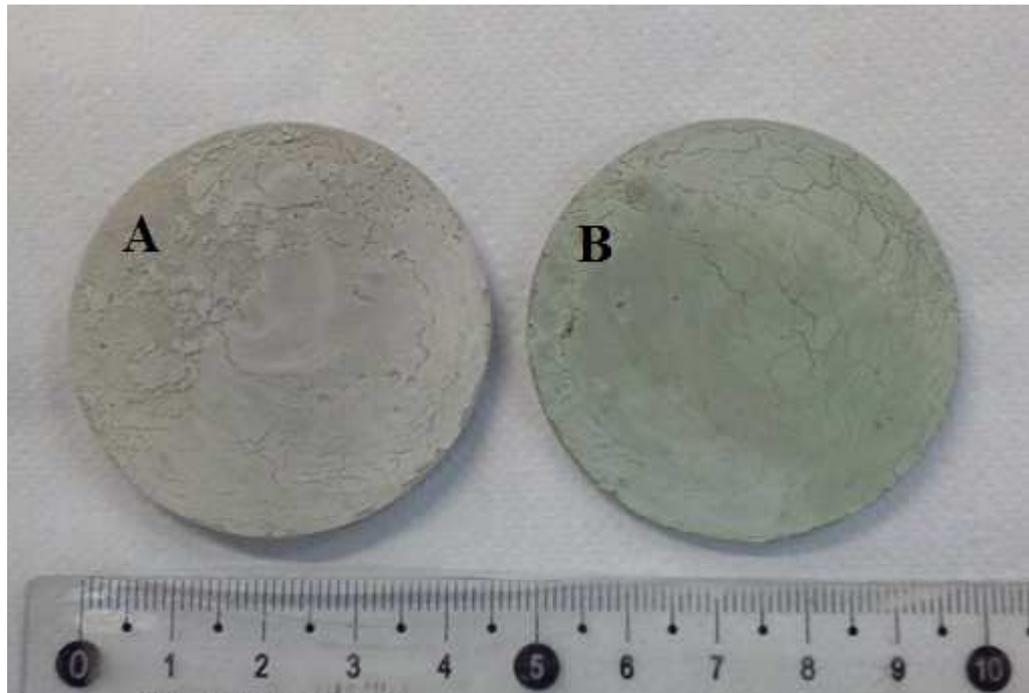


Figura 13 – Pastas de cimento com 0% (A) e 2% (B) de Cr_2O_3

Fonte: Registrada pela autora

3.2.3.2 Produção dos concretos

Para a produção de concreto fixou-se o teor de argamassa em 55% com 8,7% de umidade, relação a/c de 0,42, 0,53 e 0,65, onde foram estipulados traços para cada relação a/c respectiva de 1:1,53:2,07; 1:2,14:2,56 e 1:2,80:3,10 em volume. Sendo moldados corpos de prova com 0% e 2% de Cr_2O_3 em relação a massa do cimento Portland.

As moldagens dos concretos foram divididas em três grupos para que fosse possível a realização da lixiviação de acordo com a idade estipulada de submissão do corpo de prova aos testes de lixiviação (imersão e irrigação) de 28 dias. Na Tabela 5 é possível verificar o consumo dos materiais para os traços estudados.

Tabela 5 – Consumo dos materiais para os traços estudados

Traço Unitário (kg)	a/c	Cimento (kg/m^3)	Agregado miúdo (kg/m^3)	Agregado graúdo (kg/m^3)
1:1,53:2,07	0,42	477	729	986
1:2,14:2,56	0,53	382	816	977
1:2,80:3,10	0,65	313	878	972

Fonte: Elaborada pela autora

A moldagem nos corpos de prova do grupo 1 foi realizada em dois traços por moldagem sendo um traço referência e outro com adição de Cr. Como houve geração de 100 L de efluente com Cr, resultante da água de limpeza da betoneira, optou-se por moldar os dois traços de Cr juntos (grupo 2), para uma menor geração de efluente contaminado com Cr, e outra moldagem com os traços sem adição de Cr (grupo 3).

As misturas do grupo 1 sem e com adição de 2% de Cr_2O_3 foram realizadas em betoneira de eixo vertical com capacidade máxima de 100 kg. Na moldagem do traço de relação a/c 0,53 com 2% de Cr_2O_3 foi misturado o Cr_2O_3 com a água, sendo que parte do Cr_2O_3 decantou fixando-se no fundo do balde, precisando ser misturado novamente com um pouco de água. Nas misturas dos traços de relação a/c 0,42 e 0,65 com 2% de Cr_2O_3 , a betoneira, em que foi realizada a mistura do grupo 1, apresentou problemas elétricos e com isso foi realizada mistura dos grupos 2 e 3 em betoneira menor com capacidade máxima de 60 kg. Como a betoneira menor apresentou ser eficiente, de fácil limpeza e com melhores condições para a coleta do efluente líquido, gerando apenas 20 L de efluente com Cr, comparado com a betoneira utilizada no primeiro grupo, onde houve uma geração de 100 L de efluente com Cr, optou-se por utilizar a betoneira menor.

Devido ao Cr decantar e precisar ser misturado novamente com água e ficar com partes fixadas no fundo do balde, nas misturas dos traços de relação a/c 0,42 e 0,65 com 2% de Cr_2O_3 , optou-se por misturá-lo juntamente com o cimento Portland CP V – ARI.

3.2.3.3 Propriedade do concreto no estado fresco

A propriedade avaliada do concreto no estado fresco foi:

3.2.3.3.1 Abatimento do tronco de cone

O ensaio de abatimento do tronco de cone é bastante aplicado na tecnologia de concretos, principalmente em razão de sua simplicidade de execução. Esse ensaio consiste na medição direta do deslocamento vertical do topo do cone de concreto após a retirada do molde. Sendo que, quanto maior for essa medida, mais fluído será o material. Frequentemente, o valor de abatimento é usado para especificar o concreto, também é um ensaio muito utilizado quando o concreto é recebido em obras (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

Após a sequência da mistura dos materiais foi verificada a consistência do concreto com o emprego do ensaio do abatimento no tronco de cone. O ensaio foi realizado,

de acordo com procedimento descrito na NBR NM 67: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone (ABNT, 1998).

3.2.3.4 Confeção dos corpos de prova para os ensaios de lixiviação

Os corpos de prova para os concretos utilizados nos ensaios de imersão e irrigação, foram confeccionados em fôrmas de compensado plastificado de 20 mm, com dimensões de 200 x 400 x 25 mm. Na Figura 14 é possível visualizar imagem fotográfica da fôrma de compensado plastificado.

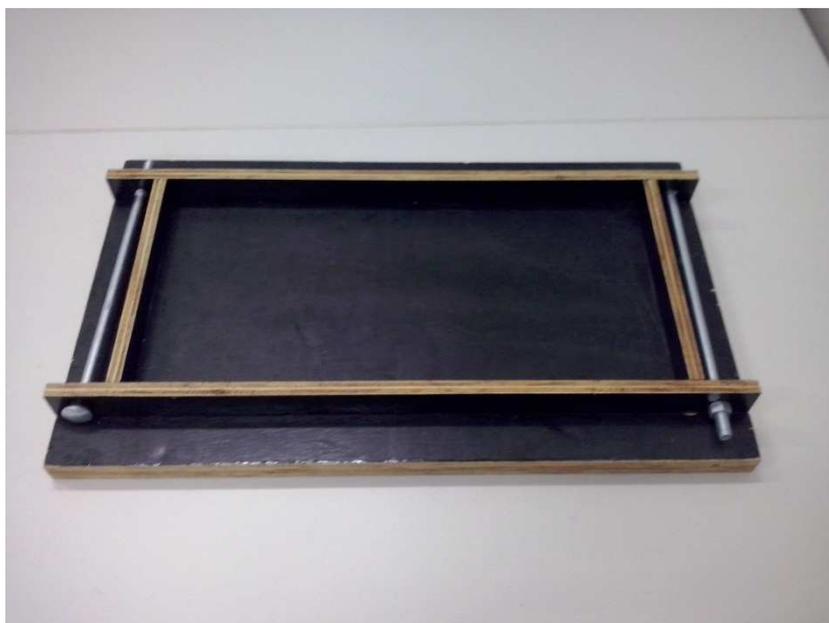


Figura 14 – Fôrma de compensado plastificado

Fonte: Registrada pela autora

Para os corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de resistência, foram adotados cilindros de 100 x 200 mm, conforme determina a NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos (ABNT, 2007).

Para todos os corpos de prova foram realizadas as moldagens e, após 24 horas, as desmoldagens. Em seguida, os corpos de prova foram embalados em sacos plásticos, para evitar a lixiviação do Cr, e acondicionados em câmara úmida até a idade de 28 dias. Para uma melhor identificação dos corpos de prova dos concretos, optou-se em utilizar o T1 (relação a/c 0,42), T2 (relação a/c 0,53) e T3 (relação a/c 0,65) empregando o 0% quando não foi adicionado Cr a mistura, ou 2% quando o mesmo foi adicionado. Ao longo deste trabalho foram utilizadas essas identificações, sendo elas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Identificação dos corpos de prova dos concretos

Identificação dos corpos de prova dos concretos	
T1 0%	Traço de concreto com relação a/c 0,42 sem adição de Cr
T2 0%	Traço de concreto com relação a/c 0,53 sem adição de Cr
T3 0%	Traço de concreto com relação a/c 0,65 sem adição de Cr
T1 2%	Traço de concreto com relação a/c 0,42 com adição de 2% de Cr
T2 2%	Traço de concreto com relação a/c 0,53 com adição de 2% de Cr
T3 2%	Traço de concreto com relação a/c 0,65 com adição de 2% de Cr

Fonte: Elaborada pela autora

A caracterização das pastas de cimento com 0% e 2% de Cr_2O_3 foi realizada conforme itens descritos a seguir.

3.2.3.5 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas das amostras, das pastas de cimento aos 1, 3, 7 e 28 dias de idade, com e sem Cr_2O_3 , foram determinadas por meio da DRX. A análise foi realizada e as amostras preparadas de acordo com o especificado no item 3.2.1.2.

3.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

As especificações referentes à técnica já foram explicadas conforme descrito no item 3.2.1.3. A análise realizada, via MEV, teve como propósito analisar a superfície dos materiais empregados na confecção das pastas de cimento. A análise de MEV foi realizada em amostra previamente fatiada, onde foi analisada a determinação da concentração de elementos presentes no concreto sem e com Cr_2O_3 . A análise simultânea por EDS permitiu a identificação dos elementos por sua composição química. Por meio de um detector de raios X acoplado ao MEV, foi possível mapear os raios X dos elementos presentes na amostra e verificar a distribuição dos mesmos em área selecionada.

Para as análises de MEV, foram realizados ensaios em amostras com idades de 1, 3, 7 e 28 dias, a fim de observar a morfologia e o comportamento do Cr no concreto durante a hidratação. As amostras tiveram sua hidratação interrompidas com álcool isopropílico.

As amostras foram previamente secas em estufa. Após, foram fatiadas em serra de corte microcontrolado, utilizado álcool isopropílico para resfriamento do disco de corte. Posteriormente, as amostras foram dispostas em estufa, a fim de eliminar a água livre

presente. Com o propósito de deixar a amostra com uma boa condutividade elétrica e melhorar o nível de emissão de elétrons, foi realizada a metalização das amostras com uma fina camada de ouro (Au).

3.2.3.7 Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP-OES, nesta etapa, teve como objetivo verificar a concentração de Cr total presente nas pastas de cimento sem e com Cr_2O_3 , aos 28 dias de idade. Foi realizada análise, de acordo com o especificado anteriormente no item 3.2.4.1.

A análise foi realizada no laboratório Toxilab Laboratório de Análises localizado no município de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Previamente a análise por ICP-OES, foi feita a digestão das amostras de pasta de cimento com ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) no Laboratório de Análises Ambientais – Unisinos.

A caracterização dos corpos de prova com 0% e 2% de Cr_2O_3 foi realizada conforme itens descritos a seguir

3.2.3.8 Resistência do concreto

A resistência de um material pode ser definida como sua capacidade de resistir à tensão sem ruptura, sendo que a ruptura é principalmente identificada com a ocorrência de fissuras (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Em concretos, a resistência pode estar relacionada com a tensão requerida para causar a fratura e ao grau de ruptura no qual a tensão aplicada alcança seu valor máximo.

A propriedade avaliada do concreto (100 x 200 mm) no estado endurecido, foi de resistência à compressão axial aos 28 dias, conforme procedimento estabelecido na NBR 5739 (ABNT, 2007).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) na Unisinos, prensa classe I, marca Controls com capacidade de 2000 KN.

3.2.3.9 Características geométricas e pesagem dos corpos de prova de concreto

As medidas foram retiradas com o propósito de verificar a uniformidade dos corpos de prova a serem submetidos à lixiviação (400 x 200 x 25 mm).

Aos 21 dias de cura foram retirados os corpos de prova de concreto da câmara úmida e realizada a pesagem dos mesmos, em balança da marca Marte, com capacidade de 16

kg e precisão de 0,1g. Os corpos de prova ficaram dispostos em bancada no laboratório do Itt Fóssil, por 7 dias, em temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $70 \pm 5\%$ controladas com termo higrômetro. Aos 28 dias foi realizada novamente as pesagens dos corpos de prova, a fim de determinar a umidade dos mesmos, no momento do início dos ensaios de lixiviação.

3.2.4 Etapa 4 – Metodologia de lixiviação para testar produtos E/S (imersão e irrigação) e norma brasileira

Os testes de lixiviação, que foram propostos nesta pesquisa, titulados de teste de imersão e teste de irrigação do Método Unisinos/Inovatec, seguem metodologia aplicada no estudo realizado por Lunkes (2013). Onde a autora desenvolveu uma metodologia para simular uma condição real de exposição da amostra à chuva ácida ou ao contato mais prolongado com uma solução ácida. Porém, por se tratar de ensaios de laboratório, os sistemas foram construídos em uma escala reduzida e de exposição da amostra a ciclos de molhagem e secagem.

Os ensaios dos testes de imersão e irrigação foram executados em laboratório, localizado no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia (Itt Fóssil), situado dentro da Universidade. Onde a temperatura para a execução dos testes, foi de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $70 \pm 5\%$ controladas com termo-higrômetro.

3.2.4.1 Teste de imersão – Método Unisinos/Inovatec

A proposta para execução deste teste consiste na imersão dos corpos de prova em reservatório de vidro, preenchido com solução lixiviante.

- Ciclo da renovação da solução lixiviante foi de 4 períodos de 7 dias, totalizando 28 dias de imersão.

- Em cada renovação da solução lixiviante, o lixiviado foi coletado em frascos de PEAD de 1 L, acidificado com HNO_3 até $\text{pH} < 2$ e refrigerado em câmara fria, posteriormente analisado pela técnica de ICP-OES.

- Para o teste de imersão foi utilizado um reservatório de vidro em dimensões de 30 cm de largura, 50 cm de comprimento e 15 cm de altura, conforme Figura 15, com espessura do vidro em 5 mm, com 2 apoios de vidro na base interna do reservatório em dimensões de 30 cm de comprimento e 5 cm de altura. Estes encontravam-se fixados paralelamente, um ao

outro, distanciados em 17 cm, para que a amostra do bloco de concreto não ficasse em contato direto com o fundo do tanque.

- O tanque possui uma tampa de vidro.

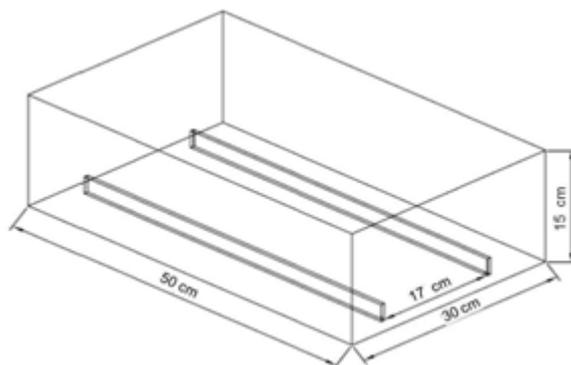


Figura 15 – Tanque em vidro do teste de imersão

Fonte: Lunkes (2013)

3.2.4.2 Teste de irrigação – Método Unisinos/Inovatec

O teste de irrigação proposto foi de irrigação por gotejamento de uma solução lixiviante, sobre o corpo de prova. Este procedimento foi conduzido dentro de um reservatório de vidro.

- A irrigação por gotejamento, da solução lixiviante, foi realizada com uma vazão média de 7,8 mL/min, com controle da vazão em proveta graduada e calibrada, com auxílio de um cronômetro.

- O processo de molhagem e secagem do corpo de prova ocorreu em 4 ciclos. Cada ciclo compreendeu em molhagem do corpo de prova por irrigação de gotas da solução lixiviante, durante 24 horas, e secagem do corpo de prova em umidade e temperatura controladas por 6 dias, sendo no total 28 dias de ensaio

- A cada ciclo o lixiviado foi coletado em frascos de PEAD de 1 L, acidificado com HNO_3 até $\text{pH} < 2$ e refrigerado em câmara fria, para posterior análise por ICP-OES.

- Os corpos de prova permaneceram durante o período do teste, dispostos com uma inclinação de 45 graus.

- Para o teste de irrigação foi utilizado um reservatório de vidro com 30 cm de largura, 30 cm de comprimento e 77 cm de altura. Na Figura 16, é possível observar o modelo do reservatório que foi utilizado no teste. Este, com vidro de espessura de 5 mm e apoios com

dimensões de 20 cm de comprimento e 20 cm de altura, que ficaram fixados paralelamente um ao outro, na base interna do tanque, evitando que a amostra entrasse em contato com o volume já lixiviado.

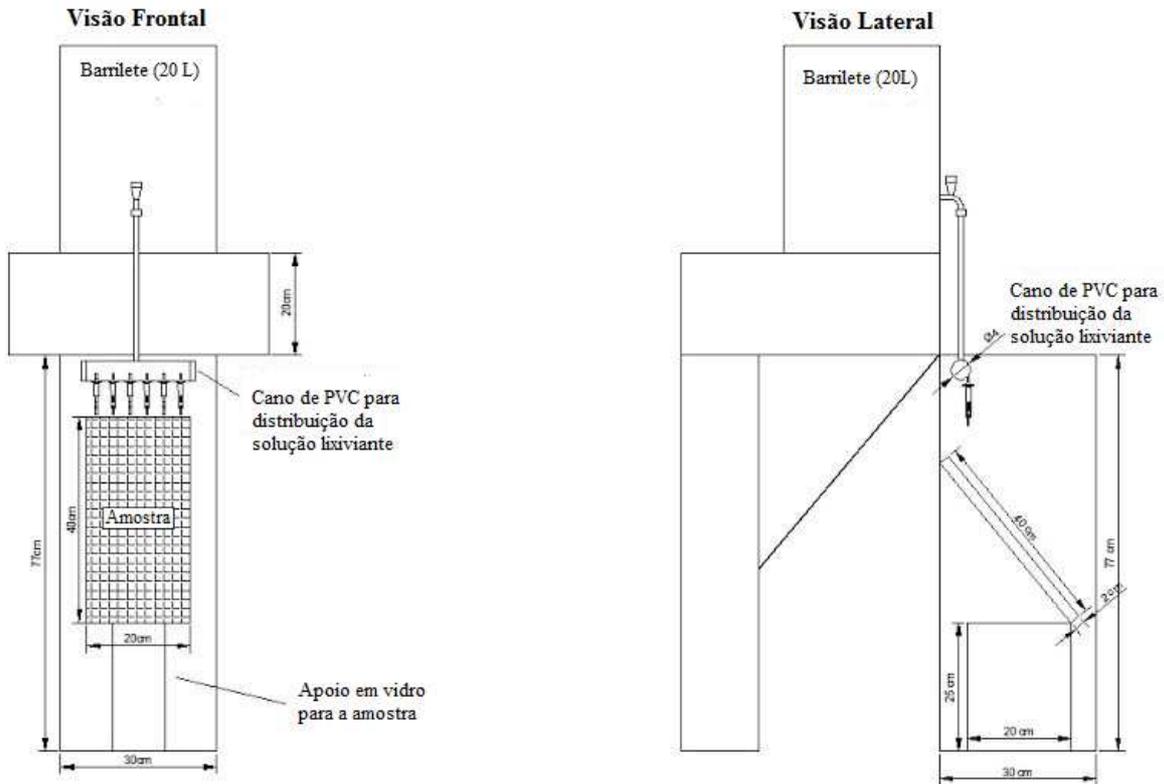


Figura 16 – Tanque em vidro do teste de irrigação

Fonte: Adaptado Lunkes (2013)

- A parte superior do reservatório comporta um cano branco de PVC de 40 cm de diâmetro, com furos de 5 mm de diâmetro, distribuídos em linha reta com espaçamento de 3 cm entre equios e 25 cm de comprimento com as extremidades fechadas e horizontalmente fixados no topo do reservatório. A alimentação da solução lixiviante, no cano de PVC, ocorreu através de um orifício de 1,5 cm de diâmetro.

- Ainda na parte superior do reservatório, há um barrilete de PVC com capacidade de 20 litros, para armazenar e abastecer, de forma contínua e com vazão constante, o sistema de gotejamento com a solução lixiviante, com altura de posicionamento em relação ao reservatório foi de 20 cm.

3.2.4.3 Caracterização do extrato lixiviado

O extrato lixiviado foi obtido a partir dos ensaios realizados nos reservatórios de imersão e irrigação. Onde foram retirados 300 mL de extrato lixiviado por reservatório (três reservatórios por traço de concreto), totalizando 900 mL de amostra por ciclo de lixiviação. Todo o extrato lixiviado excedente foi enviado para a Estação de Tratamento de Esgoto – ETE na Unisinos, onde foi realizado o tratamento do efluente. A caracterização do extrato lixiviado ocorreu de acordo com os itens expostos a seguir.

3.2.4.3.1 *Potencial hidrogeniônico (pH)*

O pH do lixiviado foi analisado afim de avaliar o seu valor após os testes de imersão e irrigação. A análise foi realizada conforme já especificado no item 3.3.4.1.

3.2.4.3.2 *Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)*

A análise de ICP-OES, nesta etapa da pesquisa, teve como propósito verificar a concentração de Cr total presente no lixiviado, resultante dos testes de imersão e irrigação. Foi realizada análise de acordo com o especificado anteriormente no item 3.2.4.2. A análise foi realizada no laboratório Toxilab Laboratório de Análises, localizado no município de Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

3.2.4.4 Teste de lixiviação - NBR 10.005:2004

Para fins de análise dos métodos de lixiviação propostos, os corpos de prova sem adição e com adição de Cr_2O_3 , foram submetidos à análise de lixiviação também pelo método da NBR 10.005 (ABNT, 2004b), conduzida pela Econsulting Laboratório e Gestão Ambiental, localizada no município de Viamão, Rio Grande do Sul, que realizou tanto os testes para obtenção quanto a análise do extrato lixiviado.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) na Unisinos. Onde, conforme a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b), as amostras devem ter granulometria de 9,5 mm, para que seja realizado ensaio.

3.2.4.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Segundo Dal Molin (2007), a porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica que determina o tamanho médio dos poros, volume total de poros, distribuição do tamanho dos poros, superfície específica, densidade e estrutura de sólidos não compressíveis. O método pode ser aplicado em poros com tamanho de 300 μm a 3 nanômetros. Os sólidos

endurecidos e maleáveis podem ter medidas dos poros que estejam acima de 10 μm . Um valor menor, do que este tamanho de poro, pode ser aplicado apenas em partículas rígidas. A análise de porosimetria, por intrusão de mercúrio, é fundamentada na medida do volume de mercúrio forçado a adentrar nos poros de uma amostra em função da pressão necessária.

Os poros do concreto podem ser dispostos tanto em relação ao seu tamanho, quanto em sua capacidade de evitar a percolação de líquidos, comumente chamada de permeabilidade.

Esta técnica foi empregada para determinar a porosidade dos corpos de prova sem e com adição de Cr_2O_3 , em concretos não submetidos a lixiviação e em concretos submetidos ao teste de lixiviação por imersão. Esta caracterização teve como finalidade verificar se a quantidade e o tamanho dos poros tem influência no fluxo da lixiviação das amostras. Por este motivo, optou-se por empregar concretos que foram submetidos à lixiviação oriundos de apenas um dos dois testes empregados e a escolha foi determinada pelos resultados dos testes.

Para a realização deste ensaio, foram retiradas amostras da superfície de moldagem dos corpos de prova, acabadas manualmente (parte rugosa), bem como da superfície oposta, que ficou em contato com a fôrma (parte lisa). Foram extraídos fragmentos com tamanho médio de 7mm x 7mm x 20mm, que foram secos em estufa a 60°C. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na Unisinos, em equipamento Porosimetry, modelo PoreMaster 33.

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia proposta.

4.1 ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Conforme já descrito, seguem nos itens subsequentes os resultados e discussões da etapa 1 da metodologia.

4.1.1 Caracterização do cimento Portland

O cimento CP V-ARI, foi utilizado por conter menor quantidade de adições em sua composição. O mesmo foi doado pela empresa Cia de Cimento Itambé. Nos itens subsequentes é possível verificar a análise de FRX e de resistência a compressão do cimento Portland.

No apêndice A da dissertação, encontra-se a caracterização do cimento Portland enviada pelo fabricante.

4.1.1.1 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

Os dados obtidos no FRX do cimento Portland são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Análise de Fluorescência de raios X (FRX) do cimento Portland CP V - ARI

Elemento	Quant (%)
Na ₂ O	0,392
MgO	4,184
Al ₂ O ₃	4,083
SiO ₂	16,843
P ₂ O ₅	0,129
SO ₃	2,559
K ₂ O	0,818
CaO	59,258
TiO ₂	0,219
Cr ₂ O ₃	0,010
MnO	0,075
Fe ₂ O ₃	2,436
ZnO	0,010
SrO	0,202
Perda ao fogo	7,01

Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos resultados do FRX apresentados na Tabela 7, é possível observar que o cimento Portland é composto principalmente por CaO (59%), SiO₂ (17%), apresentando também em menores quantidades MgO, Al₂O₃ (4%) e SO₃, Fe₂O₃ (2 a 2,6%). Sendo esses

elementos comumente encontrados na composição química do cimento Portland. É importante salientar a presença de Cr_2O_3 (0,01%) que mesmo em pouca quantidade, poderá influenciar nos resultados de lixiviação dos concretos.

4.1.1.2 Resistência à compressão axial do cimento Portland CP V – ARI

A resistência do cimento utilizado nesta pesquisa foi determinada através do ensaio detalhado na NBR 7215 (ABNT, 1997). A média dos resultados pode ser encontrada no gráfico da Figura 17.

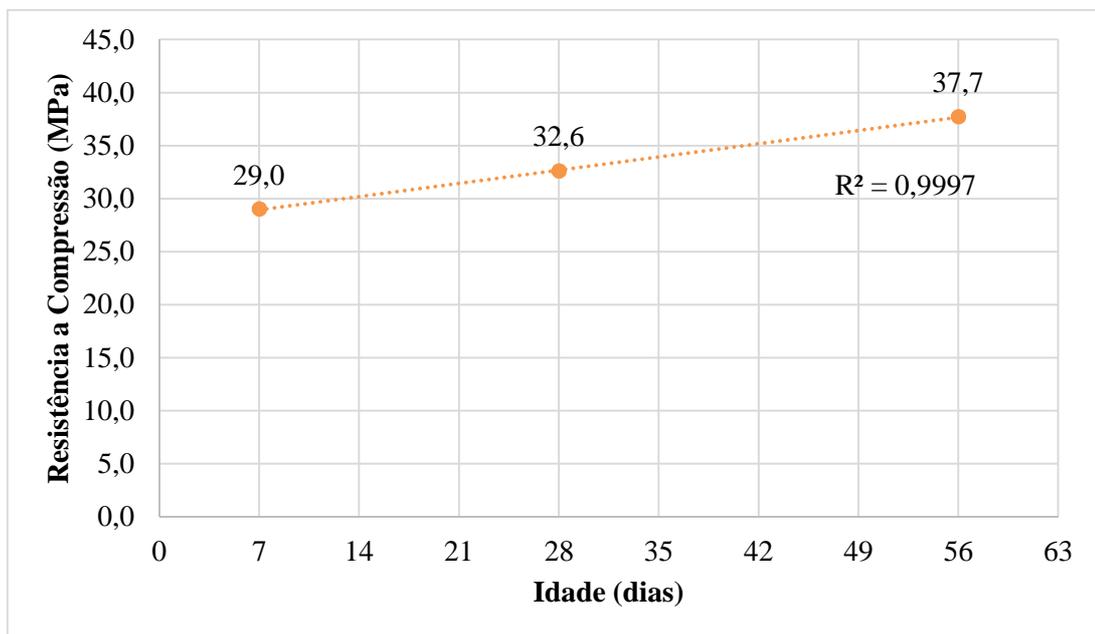


Figura 17 – Resistência a compressão do cimento Portland CPV – ARI

Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos resultados apresentados na Figura 17, pode-se verificar que houve uma tendência de aumento da resistência a compressão conforme avançou a idade dos corpos de prova, aos 7 dias (29,0 MPa), 28 dias (32,6 MPa) e 56 dias (37,7 MPa). Isso acontece, pois, as partículas não hidratadas de cimento permanecem formando produtos de hidratação, que faz com que ocorra uma redução do tamanho e do volume total de vazios, aumentando assim a resistência à compressão.

4.1.2 Caracterização dos agregados

4.1.2.1 Distribuição granulométrica do agregado graúdo natural

O agregado graúdo natural empregado na pesquisa foi brita basáltica (brita zero), doada pela empresa Brita Sinos de Campo Bom, Rio Grande do Sul, proveniente de uma pedreira do próprio município.

Os dados obtidos da granulometria do agregado graúdo são apresentados na Tabela 8 e a curva granulométrica na Figura 18.

Tabela 8 – Distribuição granulométrica do agregado graúdo

Peneira	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)
19	0,00	0
12,5	3,44	3,44
9,5	37,34	40,78
6,3	42,32	83,1
4,8	16,89	100
<2,4	0,00	100

Diâmetro máximo (mm): 19

Módulo de finura: 7,40

Fonte: Elaborada pela autora

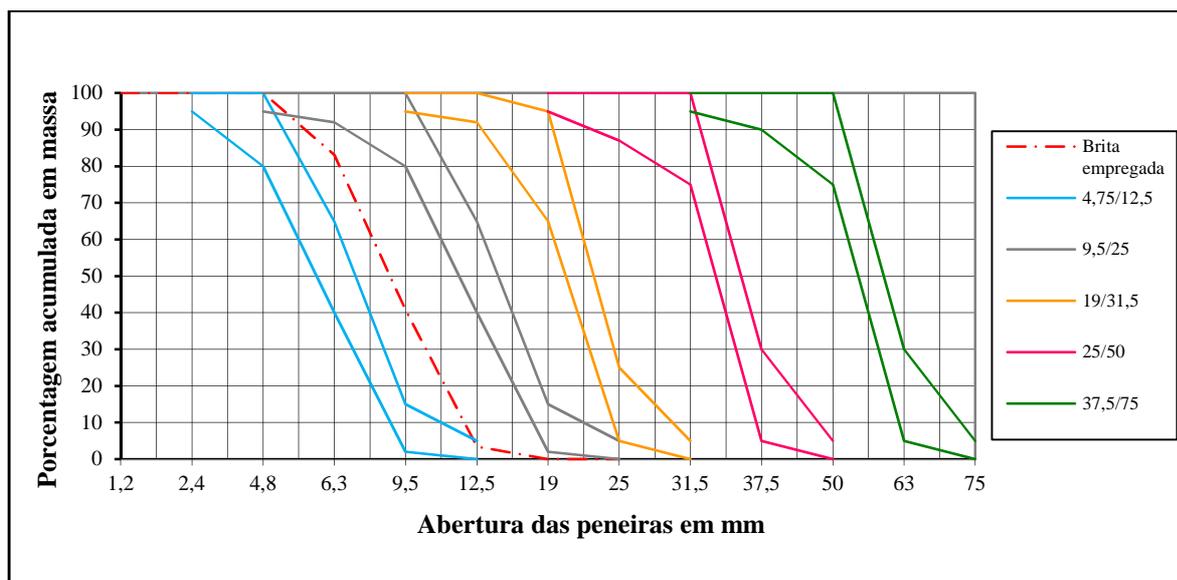


Figura 18 – Curva granulométrica do agregado graúdo

Fonte: Elaborada pela autora

4.1.2.2 Distribuição granulométrica do agregado miúdo natural

O agregado miúdo natural empregado na pesquisa foi areia quartzosa (areia regular), doada pela empresa Brita Sinos do município de Campo Bom, Rio Grande do Sul. Os dados obtidos da granulometria do agregado graúdo são apresentados na Tabela 9 e a curva granulométrica na Figura 19.

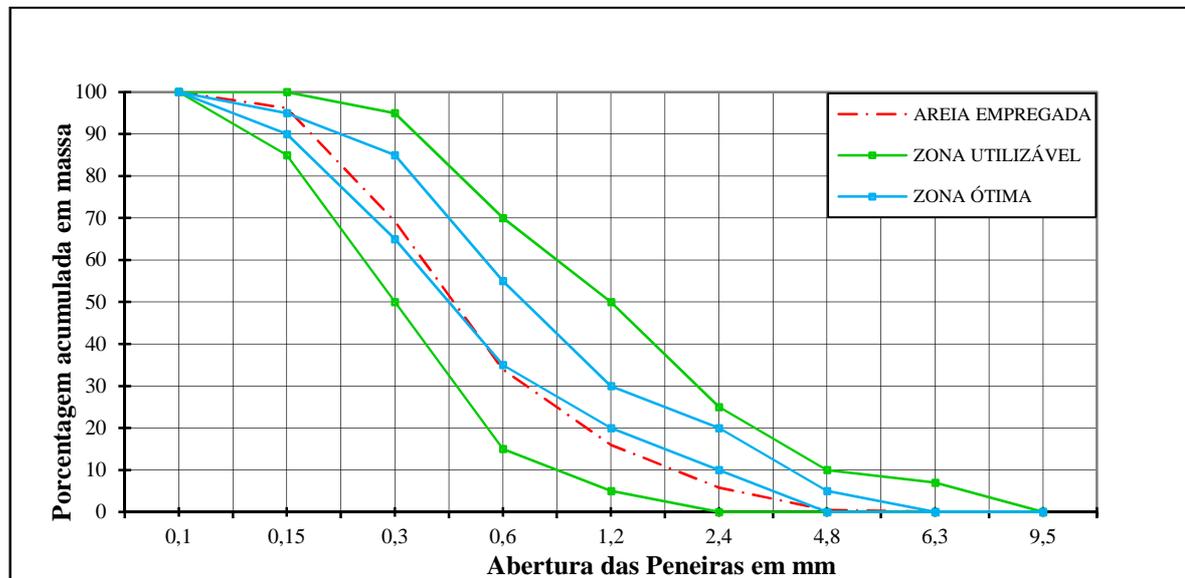
Tabela 9 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo

Peneira	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)
6,3	0	0
4,8	0,47	0,47
2,4	5,35	5,82
1,2	10,17	15,99
0,6	17,89	33,88
0,3	35,35	69,23
0,15	26,94	96,18
<0,15	3,82	100

Diâmetro máximo (mm): 4,8

Módulo de finura: 2,21

Fonte: Elaborada pela autora

**Figura 19 - Curva granulométrica do agregado miúdo**

Fonte: Elaborada pela autora

4.1.2.3 Massa específica

Conforme já descrito no item 3.2.2.2 da etapa 2 da metodologia, o ensaio da massa específica do agregado miúdo foi realizado de acordo com a NBR NM 52 (ABNT, 2009a), já o ensaio da massa específica do agregado graúdo foi conforme a NBR NM 53 (ABNT, 2009b). Na Tabela 10 é possível verificar a massa específica dos agregados miúdos e graúdos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 10 – Massa específica dos agregados

Ensaio - NBR	Resultado (g/cm ³)
Agregado natural miúdo - NBR NM 53:2009	2,59
Agregado natural graúdo - NBR NM 52:2009	2,77

Fonte: Elaborada pela autora

4.1.2.4 Massa unitária

A massa unitária dos agregados graúdos e miúdos, já descritos no item 3.2.2.3 da etapa 2 da metodologia foi determinada através da NBR NM 45 (ABNT, 2006). Na Tabela 11, pode-se visualizar os resultados da massa unitária dos agregados miúdo e graúdo.

Tabela 11 – Massa unitária dos agregados

Ensaio - NBR	Resultado (g/cm ³)
Agregado natural miúdo - NBR NM 45:2006	1,55
Agregado natural graúdo - NBR NM 45:2006	1,55

Fonte: Elaborada pela autora

4.1.3 Caracterização do óxido de cromo (Cr₂O₃)

A caracterização do Cr₂O₃ foi realizada por meio das análises de FRX, DRX e MEV. Seguem, nos itens a subsequentes, os resultados das análises realizadas no Cr₂O₃.

4.1.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 12 está presente a composição química qualitativa do Cr₂O₃, realizada através da análise por Fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 12 – Composição química do Cr₂O₃

Elementos identificados		
Elementos majoritários (> 50%)	Elementos minoritários (5% < x < 50%)	Elementos traço (< 5%)
Cromo (Cr)	-	Silício (Si)
		Ferro (Fe)

Fonte: Elaborada pela autora

Os elementos Si e Fe compõem elementos traço da amostra. Dessa forma, o Cr₂O₃ empregado neste estudo pode ser caracterizado como um produto constituído majoritariamente por Cr, sendo que os elementos traço encontrados na análise podem ser provenientes das impurezas contidas no óxido. Conforme o certificado do produto fornecido pelo fabricante o Cr₂O₃ apresenta 98% de pureza.

4.1.3.2 Difração de raios X (DRX)

Na Tabela 13, através do software X'Pert HighScore com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS) é apresentado o composto

cristalino da amostra de Cr_2O_3 , com seu respectivo padrão determinado no software X'Pert HighScore.

Tabela 13 - Composto cristalino da amostra de Cr_2O_3

Nº	Código do padrão	Mineral	Fórmula química
1	00-038-1479	Óxido de cromo	Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 20 são apresentadas as fases cristalinas do Cr_2O_3 , realizada através da análise por difração de raios X (DRX).

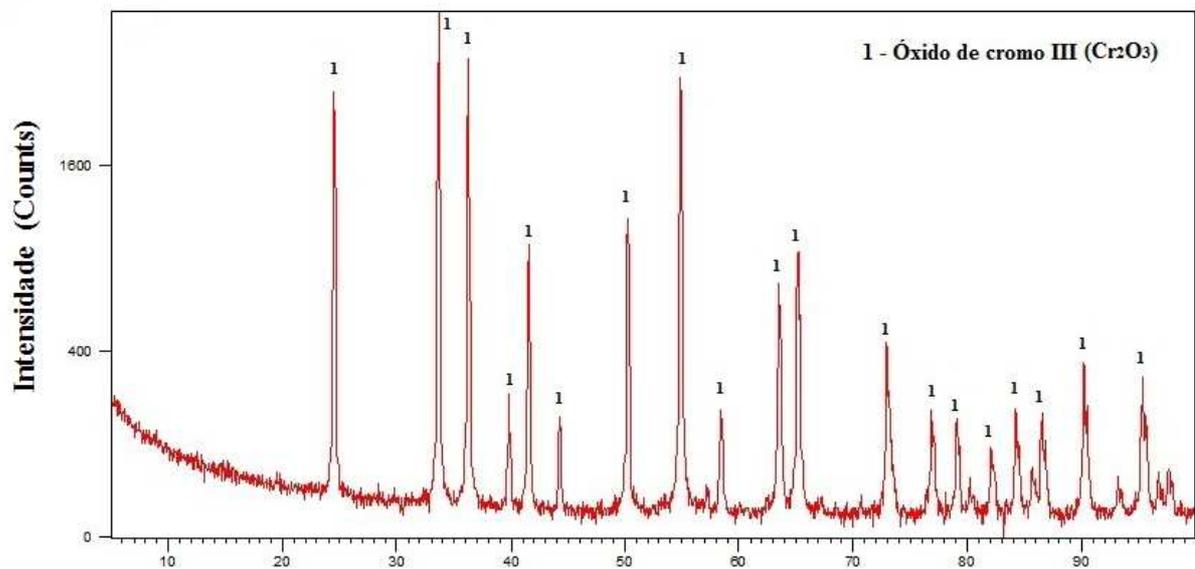


Figura 20 – Difratograma do Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Os picos apresentados na Figura 20, corroboram com os resultados encontrados no FRX (análise qualitativa), onde a presença de Cr foi majoritária, indicando que o óxido empregado na pesquisa apresenta pureza em sua composição.

4.1.3.3 Granulometria por difração a laser

Na Tabela 14 e Figura 21 são apresentadas a distribuição granulométrica por difração a laser do Cr_2O_3 .

Tabela 14 – Distribuição granulométrica do Cr_2O_3

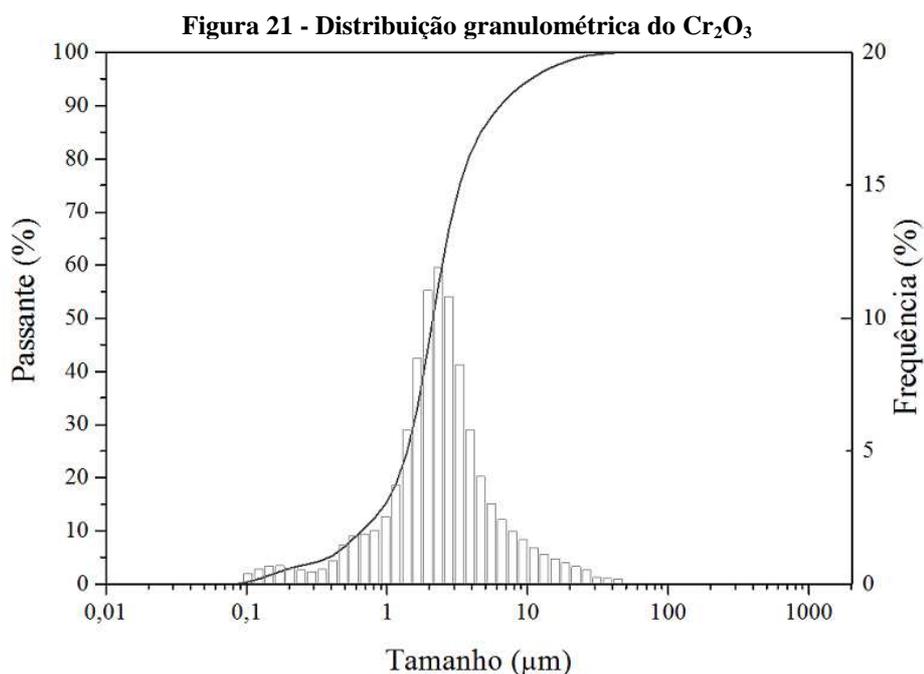
Diâmetro Equivalente (μm)	
D10	0,66
D50	2,12

D90	6,36
D. Médio	2,12

D10: Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada; D50: Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada; D90: Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada; D Médio: Diâmetro Médio.

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a Tabela 14, granulometria a laser apontou que 90% da amostra se encontra na faixa de tamanho de partícula inferior a 6,36 μm , sendo o tamanho médio da partícula de 2,12 μm .



Fonte: Elaborada pela autora

Conforme apresentado na Figura 21, através das curvas de distribuição granulométrica pode-se observar que a amostra tem uma distribuição granulométrica, com tamanhos de partículas variando entre 0,65 a 10,5 μm .

4.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

Na Figura 22, é possível observar o Cr_2O_3 com aumento de 20.000 X. De acordo com as imagens é possível verificar que o Cr_2O_3 possui formato arredondado devido a aglomeração das partículas que são agrupadas uma as outras.

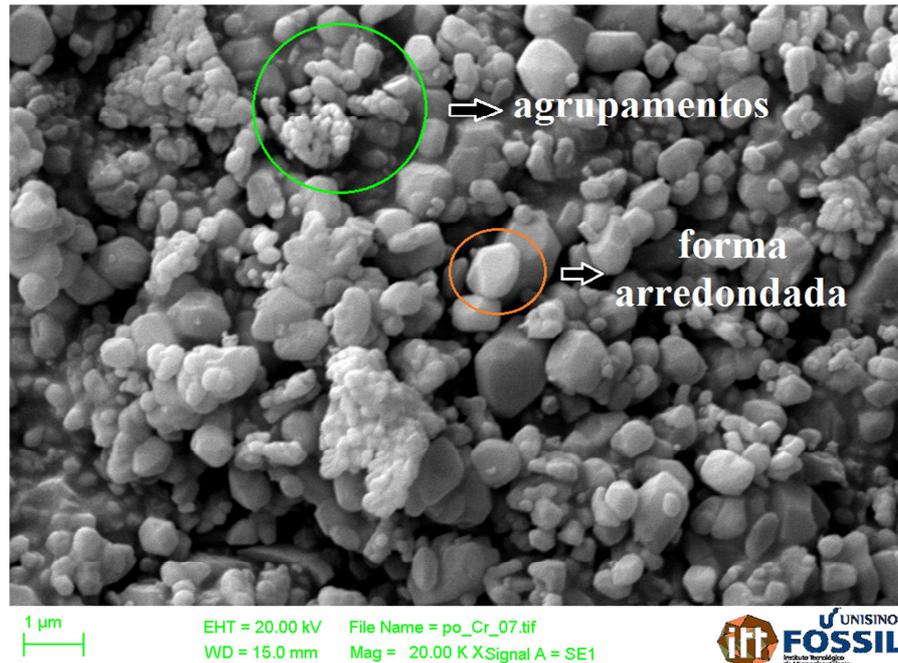


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do Cr_2O_3 – aumento de 20.000 X

Fonte: Elaborada pela autora

Por meio do uso da microssonda EDS acoplada ao MEV foi identificado na Figura 22 e apresentado na Tabela 15, os elementos Cr e O nas quantidades de 68,42% para o Cr e 31,58% para o O. Essas quantidades indicam a fase Cr_2O_3 , que foi previamente identificada pela análise de DRX.

Tabela 15 – Identificação dos elementos presentes no Cr_2O_3 via EDS

Elemento	%
Cr	68,42
O	31,58

Fonte: Elaborada pela autora

4.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO LIXIVIANTE

A caracterização da solução lixiviante foi realizada de acordo com o proposto na etapa 4 da metodologia. Os resultados da caracterização da solução lixiviante estão descritos nos itens a seguir.

4.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

De acordo com os resultados, apresentados na Tabela 16 podemos verificar que todas as soluções lixiviantes utilizadas nos testes de imersão e irrigação mostraram valores de pH dentro do limite estabelecido de $3,0 \pm 0,05$. Os valores das médias de pH dos concretos submetidos aos testes de imersão e irrigação por ciclo de lixiviação podem ser visualizados na Tabela 16

Tabela 16 – Valores de pH verificados na solução lixiviante

Valores do pH do extrato lixiviado - grupo 1					
Teste	Média pH - Ciclo 1	Média pH - Ciclo 2	Média pH - Ciclo 3	Média pH - Ciclo 4	Desvio padrão
Imersão	3,00	3,02	3,02	3,03	0,01
Irrigação	3,00	3,02	2,98	3,03	0,02
Valores do pH da solução lixiviante - grupo 2					
Teste	Média pH - Ciclo 1	Média pH - Ciclo 2	Média pH - Ciclo 3	Média pH - Ciclo 4	Desvio padrão
Imersão	2,98	3,03	3,01	3,04	0,03
Irrigação	2,96	3,01	3,03	3,03	0,03
Valores do pH da solução lixiviante - grupo 3					
Teste	Média pH - Ciclo 1	Média pH - Ciclo 2	Média pH - Ciclo 3	Média pH - Ciclo 4	Desvio padrão
Imersão	3,03	3,04	3,04	3,01	0,01
Irrigação	3,00	3,00	3,01	2,98	0,01

Fonte: Elaborada pela autora

4.2.2 Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A fim de verificar uma possível contaminação de Cr na solução lixiviante, foram realizadas análises por ICP-OES em amostra de água deionizada e ácido nítrico (65%). Conforme descrito na Tabela 17 a água deionizada e o ácido nítrico não possuem Cr em sua composição.

Tabela 17 – Concentração de Cr na água deionizada e ácido nítrico

Concentração de Cr (em mg/L) verificado na água deionizada e em ácido nítrico (HNO ₃ - 65%)
Água deionizada – nd
Ácido nítrico (HNO ₃ – 65%) - nd
nd = não detectado
Limite de detecção amostra água deionizada 0,00055 mg/L
Limite de detecção amostra ácido nítrico 0,070 mg/L

Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos resultados expostos na Tabela 17 pode-se verificar que nem a água deionizada, nem o ácido nítrico, utilizados para fazer a solução lixiviante, apresentam Cr em sua composição, comprovando assim, que caso houver detecção de Cr no extrato lixiviado, este será proveniente das amostras de concreto com adição de Cr.

4.3 ETAPA 3 - CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO E DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO

A caracterização das pastas de cimento foi realizada conforme descrito na etapa 2, da metodologia.

4.3.1 Caracterização das pastas de cimento

Os resultados da caracterização das pastas de cimento estão expostos nos itens a seguir.

4.3.1.1 Difração de raios X (DRX)

Através do software X'Pert HighScore com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS) foi discriminado os compostos presentes em cada pasta de cimento, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A Tabela 18 apresenta os compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento com seus respectivos padrões determinados no software X'Pert HighScore.

Tabela 18 - Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento

Nº	Código do padrão	Compostos	Fórmula química
1	00-044-1481	Portlandita	Ca(OH) ₂
2	00-0130272	Silicato de cálcio – magnésio – alumínio	Ca ₅₄ MgAl ₂ Si ₁₆ O ₉₀
3	00-037-1377	Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃
4	00-024-0027	Calcita	CaCO ₃
5	00-042-0551	Silicato de cálcio	Ca ₃ SiO ₅
6	00-029-0374	Silicato de cálcio hidratado	CaSiO ₄ 3H ₂ O
7	00-038-1479	Óxido de cromo	Cr ₂ O ₃

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados obtidos através da técnica de DRX em cimentos podem apresentar sobreposição de picos difratados dos compostos cristalinos, podendo assim dificultar a análise de um material por apresentar vários componentes com padrões de difração similares, prejudicando a identificação das fases formadas (GOBBO, 2009). Neste contexto, cabe ressaltar que os difratogramas resultantes deste estudo apresentam uma quantidade significativa de compostos cristalinos (devido ao número de picos visualizados no difratograma), dificultando assim sua interpretação.

Na Figura 23, são apresentados os difratogramas das pastas de cimento ao 1, 3, 7 e 28 dias sem a adição de Cr com intensidade máxima de contagem igual a de 1600. As amostras apresentaram picos cristalinos de portlandita (Ca(OH)₂), silicato de cálcio-magnésio-alumínio (Ca₅₄MgAl₂Si₁₆O₉₀), hidróxido de alumínio (Al(OH)₃), calcita (CaCO₃), silicato de cálcio (Ca₃SiO₅) e silicato de cálcio hidratado (CaSiO₄ 3H₂O).

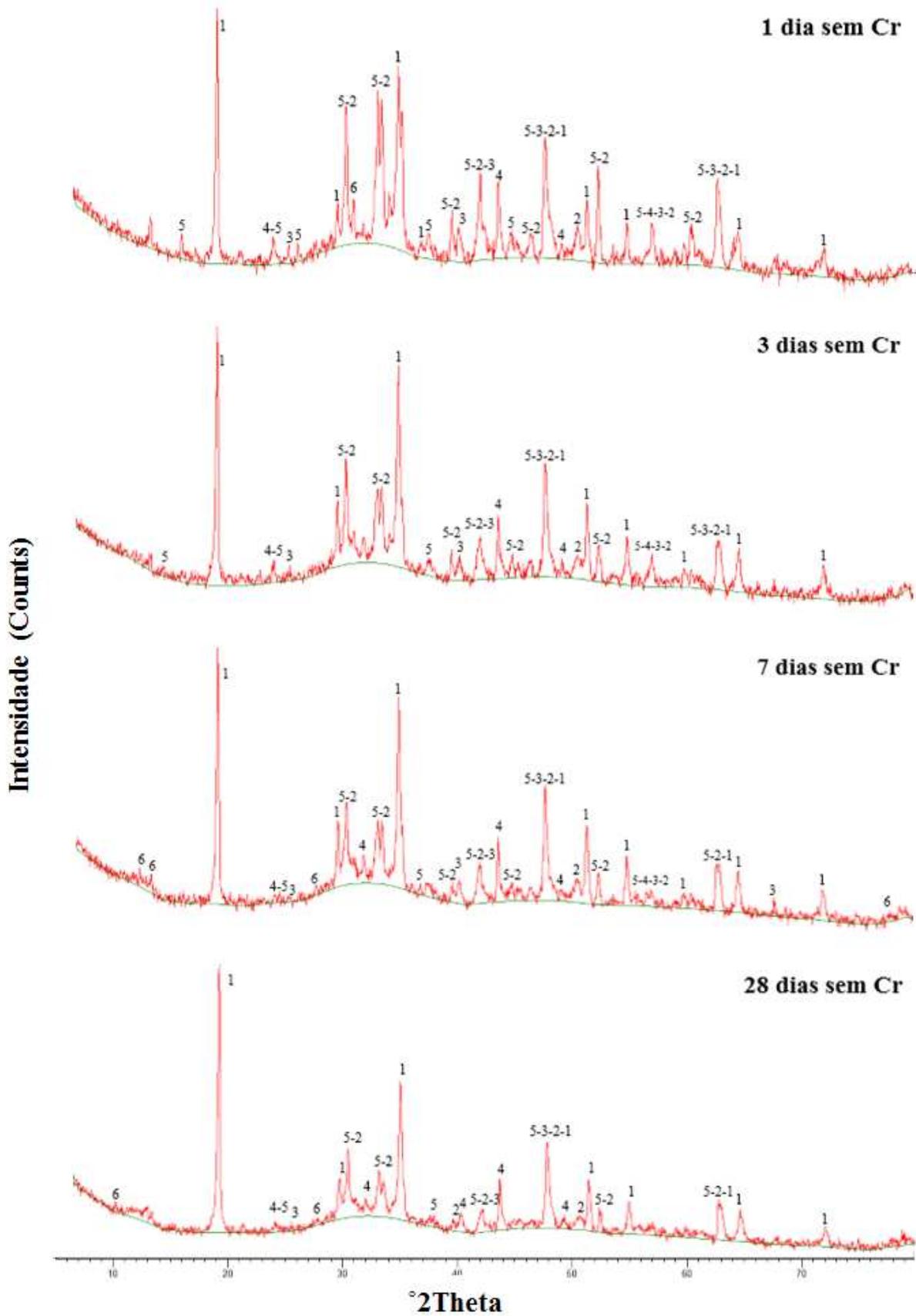


Figura 23 – Difratoograma de raios X em amostra de pasta de cimento sem Cr
 Fonte: Elaborada pela autora

Conforme se pode visualizar na Figura 23, a fase cristalina do Ca(OH)_2 apresentou maiores picos difratados nas pastas de cimento em todas as idades, isso ocorre pois segundo Mehta e Monteiro (2008) os cristais de hidróxido de cálcio constituem de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada. A presença do Ca(OH)_2 também foi encontrado por Asavapisi, Naksrichum e Harnwajanawong (2005) nos picos de 18° e 34° aos 28 dias em amostras de pasta de cimento sem adições.

Na Figura 24 é possível verificar os picos do difratograma das pastas de cimento com adição de Cr ao 1, 3, 7 e 28 dias, com intensidade com intensidade máxima de contagem igual a 1600.

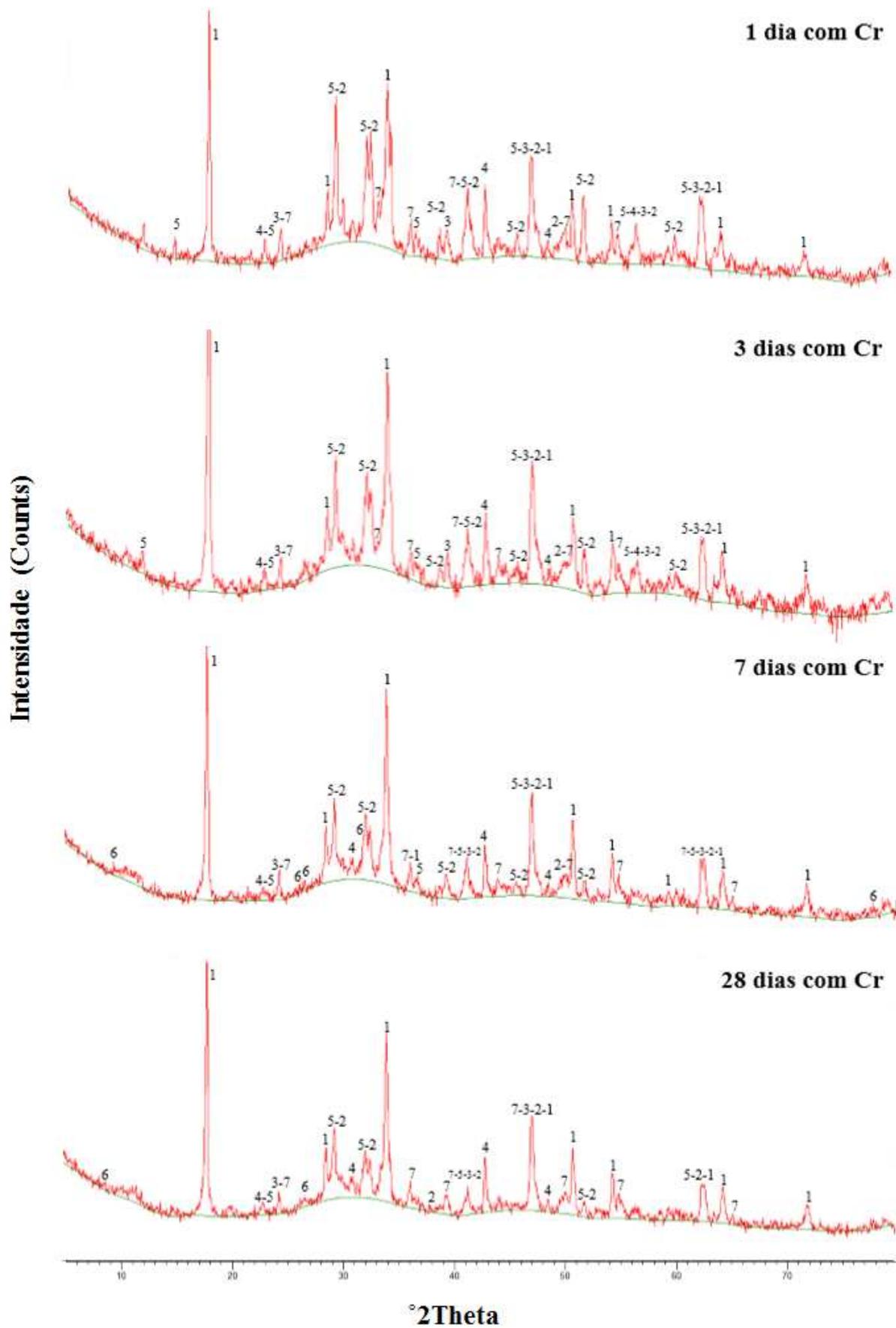


Figura 24 - Difratoograma de raios X em amostra de pasta de cimento com Cr
 Fonte: Elaborada pela autora

Através da análise dos difratogramas, é possível observar que não houveram diferenças significativas dos difratogramas das pastas de cimento sem adição de Cr, quando comparadas as pastas de cimento com adição de Cr_2O_3 . Nas pastas com adição de Cr_2O_3 além de picos cristalinos de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), silicato de cálcio-magnésio-alumínio ($\text{Ca}_{54}\text{MgA}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$), hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), calcita (CaCO_3), silicato de cálcio (Ca_3SiO_5) e silicato de cálcio hidratado ($\text{CaSiO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), os difratogramas apresentaram picos de Cr_2O_3 , sendo que este já era esperado nas amostras, devido a adição do mesmo nas pastas de cimento. Nos difratogramas das pastas de cimento sem adição de Cr, nas idades de 7 e 28 dias, foram identificados picos de $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, devido a hidratação do cimento.

A altura dos picos de portlandita se manteve igual em todas as amostras sem e com Cr, apresentando seu pico maior a 18° e 34° , diferente do encontrado por Hekal et al. (2013) onde o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, apresentou picos menores nas amostras contendo 10% de escórias de aciaria em todas as idades de hidratação, quando comparados aos difratogramas da pasta com 0 e 5%. Uma alternativa para avaliar a variação da quantidade da fase seria a realização de análise pelo método de Rietveld, que considera todo o conjunto dos picos do difratograma, levando em consideração os detalhes dos perfis destes, conseguindo separar as contribuições dos picos sobrepostos (BREHM, 2004).

Neste contexto, possivelmente devido à baixa adição de Cr nas amostras (somente 2%) e forma de mistura, por meio da análise de DRX nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, não foram detectadas diferenças no mecanismo de hidratação do cimento em relação a adição de Cr_2O_3 , nem observado formação de fases, como apresentado por Wang e Vipulanandan (2000), Pinto (2005), Lin, Chen e Lin (1997) e Sinyoung et al. (2011). Isso pode ter ocorrido pois os autores em suas pesquisas adicionaram o Cr já incorporado a algum resíduo, este resíduo quando adicionado à matriz cimentícia já estava combinado com outro elemento (WANG; VIPULANANDAN, 2000 E LIN; CHEN; LIN, 1997) ou conforme estudo de Sinyoung et al. (2011) a adição do Cr_2O_3 foi diretamente na produção do clínquer do cimento. Nenhum dos autores adicionou o Cr_2O_3 diretamente na matriz cimentícia como analisado neste estudo.

4.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Análise de microrregiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

Foram analisadas amostras com idades de 1, 3, 7 e 28 dias via MEV (elétrons retroespalhados) em 10.000 X com a finalidade de determinar a composição das fases. Sendo

analisada por EDS acoplada ao MEV a composição química elementar dessas fases. As amostras da Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28 ainda foram submetidas ao mapeamento por raios X característico para avaliação das distribuições dos elementos nas suas respectivas fases.

Segundo Brehm (2004), a análise de MEV, empregando elétrons retroespalhados, resulta em um aspecto mais brilhante para os metais pesados, com isso no momento da análise foram priorizadas estas regiões, visando à identificação de compostos de Cr nas amostras.

Na Figura 25 encontram-se os resultados obtidos para a amostra de pasta de cimento ao 1 dia de idade.

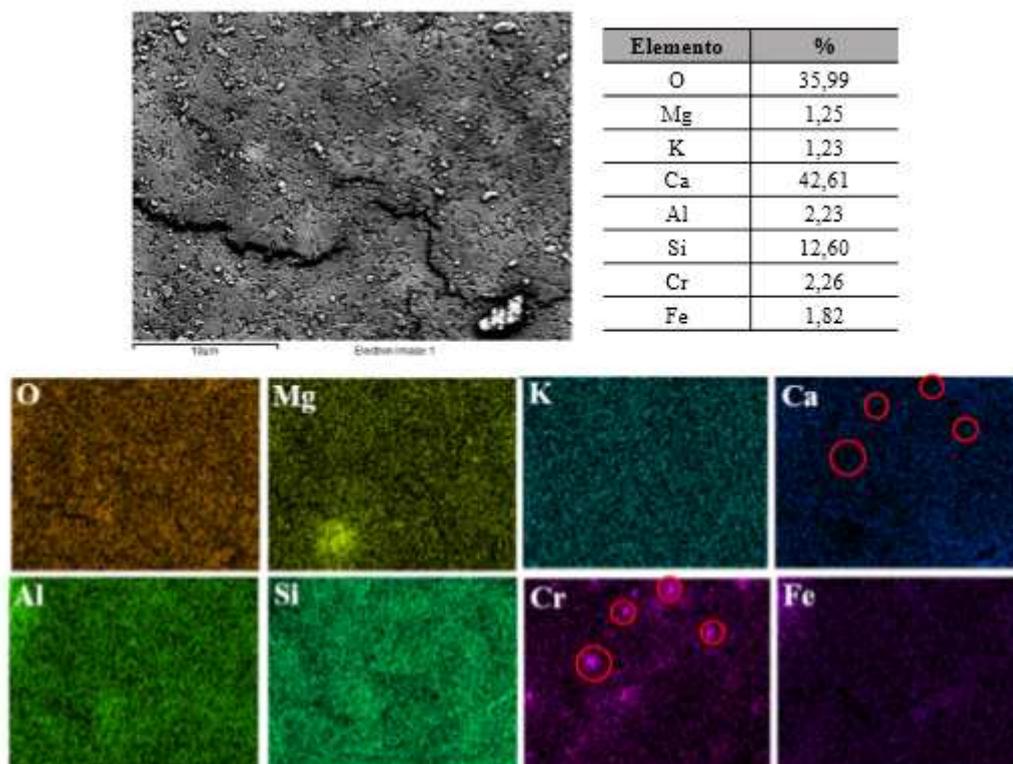


Figura 25 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 1 dia de idade com Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando-se a Figura 25 é possível observar que os elementos Ca e Cr estão distribuídos em regiões distintas. Esse resultado confirma os resultados obtidos via DRX, onde na amostra com 1 dia de idade com Cr o único composto detectado contendo Cr é o Cr_2O_3 . Os elementos Mg, Ca, Al, Si apesar de estarem distribuídos em toda a amostra apresentaram-se combinados formando as fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, CaCO_3 e CaSiO_5 .

Na Figura 26 encontram-se os resultados obtidos para a amostra de pasta de cimento aos 3 dias de idade.

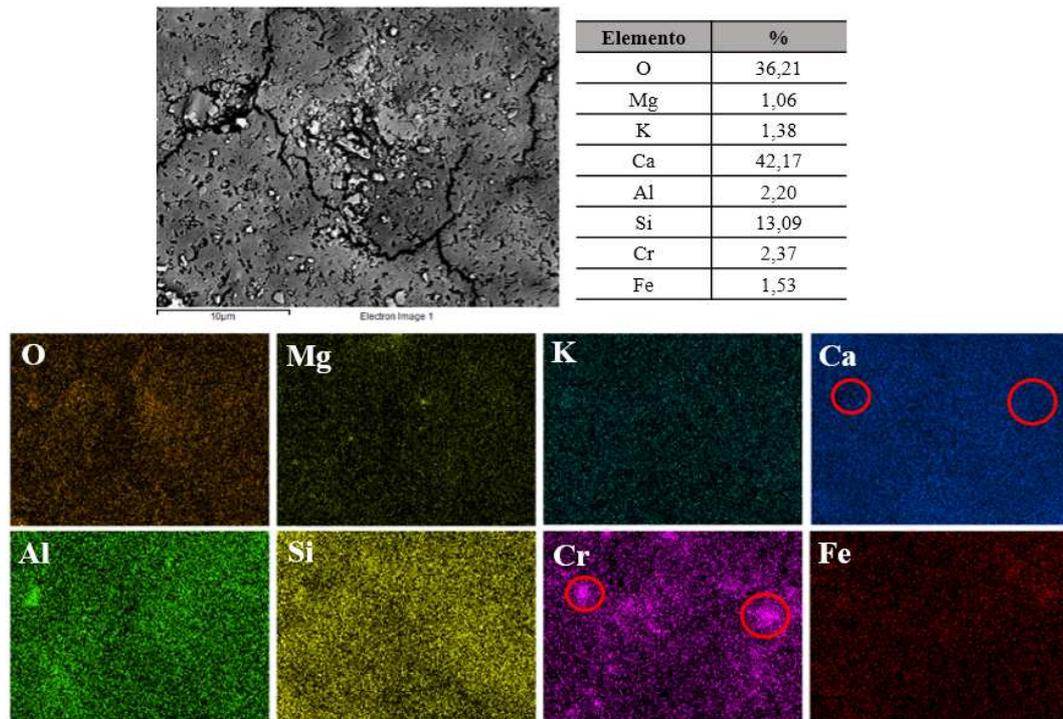


Figura 26 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 3 dias de idade com Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 26 nota-se que o elemento Cr encontra-se distribuído de forma isolada em toda a região analisada. Sendo possível observar que conforme apresentado no mapeamento da pasta de 1 dia (Figura 25) houve também a combinação dos elementos Mg, Ca, Al, Si formando as fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, CaCO_3 e CaSiO_5 .

Na Figura 27, é possível visualizar os resultados obtidos para a amostra de pasta de cimento aos 7 dias de idade.

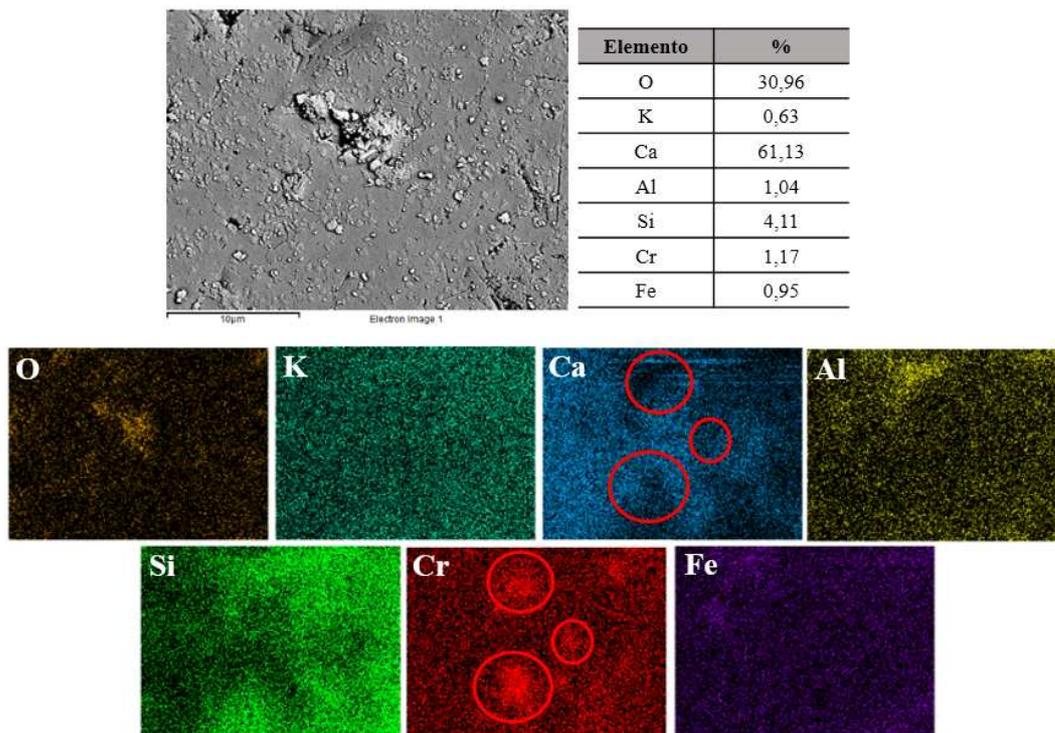


Figura 27 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 7 dias de idade com Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando-se a distribuição do Cr na Figura 27, é possível notar que o mesmo está distribuído pela matriz da amostra, sendo possível verificar que existem pontos onde há uma maior concentração deste elemento, onde parece não haver sobreposição com o Ca. O Mg não foi detectado no mapeamento, mas conforme apresentado na difração da pasta de cimento aos 7 dias com Cr houve a formação de $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, a não detecção desse elemento, pode ter ocorrido pois o mapeamento é realizado em uma pequena região da superfície do material, portanto não significa que ele não esteja presente na amostra.

Conforme apresentado nos mapeamentos ao 1 e 3 dias também houve a combinação na distribuição dos elementos Mg, Ca, Al, Si indicativo da formação das fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, CaCO_3 e CaSiO_5 e a formação de $\text{CaSiO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, devido a hidratação do silicato de cálcio.

Na Figura 28 encontram-se os resultados obtidos para a amostra de pasta de cimento aos 28 dias de idade.

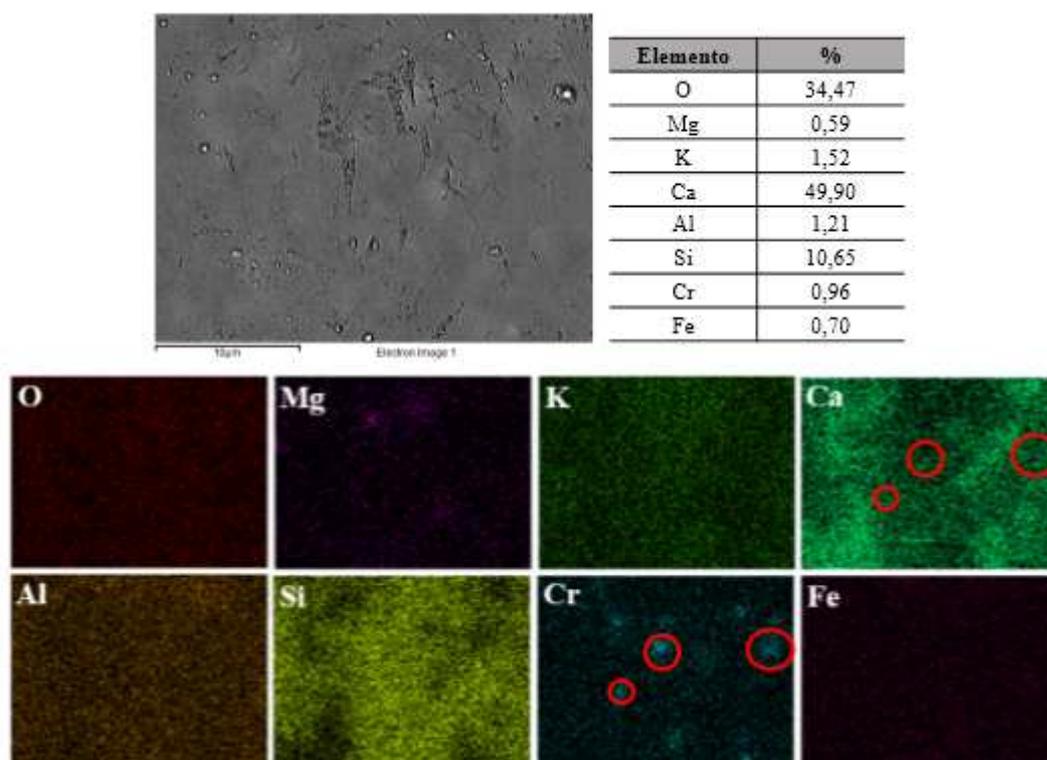


Figura 28 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra de pasta de cimento - 28 dias de idade com Cr_2O_3

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 28, é possível observar que o elemento Cr se encontra distribuído pela matriz da amostra apresentando alguns pontos onde está em maiores concentrações, também não apresentando combinação na distribuição com outros elementos. O Mg, Ca, Al e Si que foram anteriormente identificados nas pastas de cimento hidratadas ao 1, 3, 7 dias de idade, também apresentaram combinações aos 28 dias de idade indicativo da formação dos compostos $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, CaCO_3 , CaSiO_5 . Sendo que os elementos Al, Si, Fe, Ca, Mg também estão presentes na composição química do cimento.

É importante ressaltar que o hidrogênio (H) é um elemento muito leve não sendo detectado via MEV e EDS, o erro associado à análise deste elemento ocorre pelas baixas energias de raios-x emitidas (BREHM, 2004).

A presença do K pode ser justificada, pois o mesmo é um dos principais compostos alcalinos presentes no cimento utilizado nesta pesquisa. Outro fator a ser ressaltado é que o K pode não estar na forma amorfa, justificando assim, sua não detecção via DRX.

Analisando a Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28, é possível observar que o elemento Cr está concentrado em regiões diferentes do elemento Ca na amostra. Esse

resultado também foi observado nos difratogramas obtidos via DRX, onde apenas foi encontrado o Cr_2O_3 contendo Cr.

Na Tabela 19, apresenta-se uma relação dos resultados das fases identificadas com Cr encontradas na literatura.

Tabela 19 – Fases identificadas com Cr por DRX pela literatura

Resíduo ou composto adicionado	Autores	Cr no resíduo	Fases identificadas com Cr
Escória de aciaria	Hekal et al. (2013)	0,8%	Não formou fases com Cr
Cromato de potássio - K_2CrO_4	Wang e Vipulanandan (2000)	0,5; 2 e 5%	K_2Cr_4 e $\text{CaCr}_4\text{H}_2\text{O}$
Lodo de curtume	Pinto (2005)	0,02%	Carbonato de cálcio e cromo hidratado, óxido de cromo hidratado e hidróxido de cromo hidratado
Nitrato de cromo hidratado - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Lin, Chen e Lin (1997)	20%	$\text{CaCrSiO}_4\text{O}_{10}$, $\text{CaCrO}_4\text{H}_2\text{O}$, CaCr_2O_7
Óxido de cromo III - Cr_2O_3	Sinyoung et al. (2011)	0,1; 0,5; 1; 2 e 5%	$\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{CaCrO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$

Fonte: Elaborada pela autora

Comparando-se os resultados obtidos com a bibliografia consultada (Tabela 19) nota-se que apenas Hekal et al. (2013) não observou Cr na DRX. No entanto, comparando com Wang e Vipulanandan (2000), Pinto (2005), Lin, Chen e Lin (1997) e Sinyoung et al. (2011), Wang e Vipulanandan (2000) e Lin, Chen e Lin (1997) e Sinyoung et al. (2011), verifica-se que houveram diferenças dos resultados encontrados, conforme já discutido no DRX, pois neste trabalho não foi possível observar a formação de compostos de Cr com o Ca, durante a hidratação do cimento, conforme observado por esses autores. Isto pode estar relacionado com o composto de Cr adicionado ao cimento.

4.3.1.3 Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Com a finalidade de verificar a concentração de Cr na pasta de cimento foi realizado ensaio por ICP-OES, conforme descrito no item 3.2.5.4 da etapa 4 da metodologia.

Tabela 20 – Concentração de Cr (em mg/L) nas pastas de cimento

Concentração de Cr (em mg/L) verificado nas pastas de cimento	
Pasta de cimento Cr 0%	nd
Pasta de cimento Cr 2%	0,22

nd = não detectado

Limite de detecção 0,070 mg/L

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 20, estão apresentados os resultados da concentração de Cr nas pastas de cimento, sendo que na pasta com 0% de Cr_2O_3 ele não foi detectado, já na pasta com

adição de 2% de Cr_2O_3 foi detectado 0,22 mg/L. Com esses dados será possível analisar juntamente com os resultados da análise por ICP-OES da concentração de Cr no extrato lixiviado se houve encapsulamento ou não do Cr na matriz cimentícia.

4.3.2 Caracterização dos corpos de prova de concreto

A caracterização dos corpos de prova de concreto foi realizada conforme descrito na etapa 2 da metodologia.

O ensaio do abatimento no tronco de cone, foi realizado conforme a NBR NM 67 (ABNT, 1998). Além deste ensaio também foi monitorada a temperatura e umidade relativa do ar, nos dias de moldagem, na Tabela 21 é possível verificar essas informações. As identificações dos corpos de prova estão descritas na Tabela 6 na etapa 2 da metodologia.

Tabela 21 – Características dos concretos moldados

Corpo de prova	Cr_2O_3 (%)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Abatimento (mm)
T1 0%	0	18,2	92	140
T2 0%	0	35,5	61	175
T3 0%	0	35,5	61	185
T1 2%	2	27,1	73	110
T2 2%	2	18,2	92	140
T3 2%	2	27,1	73	155

Fonte: Elaborada pela autora

A resistência à compressão do concreto (100 x 200 mm) sem e com adição de Cr_2O_3 , foi executada apenas para fins de controle. No apêndice B da dissertação, encontram-se os resultados obtidos deste ensaio.

4.3.2.1 Características geométricas e pesagem dos corpos de prova

Na Tabela 22 e Tabela 23 é possível verificar as características geométricas, massa e umidade respectivamente dos corpos de prova de concretos submetidos aos métodos de lixiviação (200 x 400 x 25 mm).

Tabela 22 – Características geométricas dos corpos de prova de concreto

Corpo de prova	Área (mm²)	Média (mm²)
CP 01 T1 0%	81706,50	81152,78
CP 04 T1 0%	81204,32	
CP 05 T1 0%	80660,58	
CP 07 T1 0%	82023,72	
CP 08 T1 0%	80640,96	
CP 09 T1 0%	80680,60	
CP 01 T2 0%	81446,16	81273,32
CP 02 T2 0%	81083,04	
CP 03 T2 0%	80802,00	
CP 04 T2 0%	81563,40	
CP 07 T2 0%	80328,60	
CP 08 T2 0%	82416,72	
CP 01 T3 0%	80761,68	81271,81
CP 02 T3 0%	81607,92	
CP 03 T3 0%	81365,76	
CP 04 T3 0%	81143,78	
CP 05 T3 0%	81325,44	
CP 06 T3 0%	81426,27	
CP 04 T1 2%	81769,60	81396,82
CP 05 T1 2%	81002,28	
CP 06 T1 2%	82618,48	
CP 07 T1 2%	80862,28	
CP 08 T1 2%	81727,80	
CP 09 T1 2%	80400,48	
CP 01 T2 2%	81688,32	81352,50
CP 02 T2 2%	80881,44	
CP 03 T2 2%	81285,04	
CP 04 T2 2%	80760,96	
CP 05 T2 2%	81083,24	
CP 09 T2 2%	82416,00	
CP 01 T3 2%	80962,80	81214,68
CP 02 T3 2%	80741,26	
CP 03 T3 2%	81324,00	
CP 04 T3 2%	80842,16	
CP 05 T3 2%	81446,48	
CP 06 T3 2%	81971,40	

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 23 estão expostos o peso em massa dos corpos de prova de concreto a serem submetidos aos ensaios de lixiviação (imersão e irrigação), bem como a umidade que os mesmos apresentaram aos 28 dias, início do primeiro ciclo de lixiviação.

Tabela 23 – Massa e umidade dos corpos de prova de concretos submetidos a lixiviação

Corpo de prova	Massa (g) 28 dias	Média massa (g) aos 28 dias	Umidade (%)	Desvio padrão (%)
CP 01 T1 0%	5596,7	5410,6	99,72	0,02
CP 04 T1 0%	5220,9		99,73	
CP 05 T1 0%	5339,2		99,69	
CP 07 T1 0%	5374,9		99,74	
CP 08 T1 0%	5414,0		99,74	
CP 09 T1 0%	5517,8		99,74	
CP 01 T2 0%	5257,1	5454,8	99,30	0,06
CP 02 T2 0%	5531,5		99,50	
CP 03 T2 0%	5716,0		99,50	
CP 04 T2 0%	5531,6		99,49	
CP 07 T2 0%	5139,1		99,45	
CP 08 T2 0%	5553,7		99,47	
CP 01 T3 0%	5386,8	5369,8	97,61	0,63
CP 02 T3 0%	5414,6		99,26	
CP 03 T3 0%	5579,1		99,25	
CP 04 T3 0%	5204,8		99,04	
CP 05 T3 0%	5584,3		99,06	
CP 06 T3 0%	5049,4		99,06	
CP 04 T1 2%	5491,1	5694,9	99,76	0,04
CP 05 T1 2%	5861,2		99,75	
CP 06 T1 2%	5445,4		99,69	
CP 07 T1 2%	5551,3		99,71	
CP 08 T1 2%	5844,9		99,70	
CP 09 T1 2%	5975,5		99,65	
CP 01 T2 2%	5179,4	5462,32	99,54	0,06
CP 02 T2 2%	5609,1		99,59	
CP 03 T2 2%	5302,9		99,54	
CP 04 T2 2%	5479,4		99,53	
CP 05 T2 2%	5526,9		99,51	
CP 09 T2 2%	5676,2		99,40	
CP 01 T3 2%	5416,0	5389,9	99,29	0,06
CP 02 T3 2%	5509,3		99,28	
CP 03 T3 2%	5548,9		99,23	
CP 04 T3 2%	5289,1		99,28	
CP 05 T3 2%	5227,1		99,21	
CP 06 T3 2%	5348,9		99,14	

Fonte: Elaborada pela autora

Os corpos de prova de concreto foram alocados em câmara úmida com 100% de umidade, após a desmoldagem. Aos 21 dias foram retirados da câmara, pesados e enviados para laboratório onde a umidade estava sendo controlada em $70 \pm 5\%$, ou seja, menor umidade, fazendo com que os concretos perdessem massa após 7 dias expostos ao ambiente do laboratório. Aos 28 dias foram pesados novamente e após submetidos aos ensaios de lixiviação (imersão e irrigação).

4.4 ETAPA 4 - METODOLOGIA DE LIXIVIAÇÃO PARA TESTAR PRODUTOS E/S: MÉTODO UNISINOS/INOVATEC E NBR

Conforme já descrito seguem nos itens subsequentes os resultados e discussões da etapa 7 da metodologia.

4.4.1 Testes de lixiviação por imersão e irrigação – Método Unisinos/Inovatec

4.4.1.1 Potencial hidrogeniônico (pH) do extrato lixiviado

Os valores dos pHs de todas as amostras por ciclo de lixiviação podem ser visualizados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores do pH verificados no extrato lixiviado

Valores do pH - grupo 1									
Tanque	Amostra	Solução lixivante ciclo 1	Extrato lixiviado ciclo 1	Solução lixivante ciclo 2	Extrato lixiviado ciclo 2	Solução lixivante ciclo 3	Extrato lixiviado ciclo 3	Solução lixivante ciclo 4	Extrato lixiviado ciclo 4
IM 1	T1 Cp 04 0%	3,01	11,75	3,00	11,38	3,02	11,07	2,97	10,97
IM 2	T1 Cp 01 0%	3,05	11,60	3,02	10,86	3,02	10,48	3,05	10,28
IM 3	T1 Cp 09 0%	3,04	11,63	3,01	10,82	3,01	10,4	3,05	10,29
IM 4	T2 Cp 09 2%	2,98	11,65	3,05	11,29	3,00	10,87	3,04	10,84
IM 5	T2 Cp 01 2%	2,97	11,72	3,03	11,33	3,01	11,01	3,05	10,88
IM 6	T2 Cp 03 2%	2,96	11,69	2,99	10,70	3,03	10,43	3,04	10,36
IR 1	T1 Cp 07 0%	2,95	10,01	3,01	9,02	2,96	6,93	3,03	7,30
IR 2	T1 Cp 05 0%	3,01	9,51	3,02	6,26	2,99	7,48	3,05	6,27
IR 3	T1 Cp 08 0%	3,00	9,94	3,05	9,01	2,99	5,03	3,04	4,98
IR 4	T2 Cp 02 2%	3,01	6,90	3,03	6,80	3,00	4,94	3,01	6,73
IR 5	T2 Cp 04 2%	3,01	7,35	3,02	9,15	2,97	6,53	3,03	5,83
IR 6	T2 Cp 05 2%	2,99	7,97	2,97	4,15	2,98	6,02	3,04	6,67
Valores do pH - grupo 2									
Tanque	Amostra	Solução lixivante ciclo 1	Extrato lixiviado ciclo 1	Solução lixivante ciclo 2	Extrato lixiviado ciclo 2	Solução lixivante ciclo 3	Extrato lixiviado ciclo 3	Solução lixivante ciclo 4	Extrato lixiviado ciclo 4
IM 1	T1 Cp 04 2%	2,96	11,04	3,05	11,39	3,02	9,37	3,04	10,84
IM 2	T1 Cp 05 2%	2,95	10,92	2,99	11,22	3,00	9,72	3,02	10,23
IM 3	T1 Cp 06 2%	2,96	10,76	3,00	10,74	3,04	9,67	3,04	10,13
IM 4	T3 Cp 01 2%	2,95	10,85	3,05	11,25	3,02	9,07	3,03	10,78
IM 5	T3 Cp 02 2%	3,02	10,87	3,04	11,25	2,99	8,72	3,03	10,75
IM 6	T3 Cp 03 2%	3,02	10,67	3,03	10,67	3,00	9,50	3,05	10,15
IR 1	T1 Cp 07 2%	2,95	9,20	2,95	8,07	3,05	7,59	3,01	8,11
IR 2	T1 Cp 08 2%	2,97	8,78	3,05	8,39	3,04	7,33	3,02	5,35
IR 3	T1 Cp 09 2%	2,96	9,74	3,05	8,55	3,01	7,04	3,03	7,79
IR 4	T3 Cp 04 2%	2,95	8,90	3,05	6,43	3,01	6,37	3,02	6,00
IR 5	T3 Cp 05 2%	2,95	8,64	3,01	9,01	3,04	7,49	3,04	6,93
IR 6	T3 Cp 06 2%	2,98	8,46	2,97	6,18	3,03	4,94	3,03	6,82
Valores do pH - grupo 3									
Tanque	Amostra	Solução lixivante ciclo 1	Extrato lixiviado ciclo 1	Solução lixivante ciclo 2	Extrato lixiviado ciclo 2	Solução lixivante ciclo 3	Extrato lixiviado ciclo 3	Solução lixivante ciclo 4	Extrato lixiviado ciclo 4
IM 1	T2 Cp 01 0%	3,05	11,16	2,99	10,41	3,04	10,89	2,96	11,00
IM 2	T2 Cp 02 0%	3,04	11,22	3,05	10,16	3,01	10,47	2,97	10,50
IM 3	T2 Cp 03 0%	3,04	11,26	3,05	10,07	3,05	10,30	3,03	10,44
IM 4	T3 Cp 04 0%	3,02	11,30	3,04	10,44	3,04	11,00	3,04	11,07
IM 5	T3 Cp 05 0%	3,00	11,30	3,05	10,49	3,04	10,99	3,03	11,10
IM 6	T3 Cp 06 0%	3,04	11,27	3,04	10,15	3,05	10,33	3,01	10,48
IR 1	T2 Cp 04 0%	3,02	4,61	2,96	6,20	2,97	9,05	2,98	7,57
IR 2	T2 Cp 07 0%	3,01	9,49	3,04	6,69	3,04	8,84	2,96	7,43
IR 3	T2 Cp 08 0%	3,02	9,20	3,01	7,01	3,04	8,44	3,02	7,59
IR 4	T3 Cp 01 0%	3,01	9,08	3,01	6,37	2,97	8,20	2,99	6,17
IR 5	T3 Cp 02 0%	2,96	9,83	3,00	5,62	2,99	8,86	2,97	8,02
IR 6	T3 Cp 03 0%	2,97	8,10	3,00	6,21	3,02	7,66	2,96	6,28

IM: Imersão - IR: Irrigação

Fonte: Elaborada pela autora

O pH dos extratos lixiviados dos testes de lixiviação, por imersão, nos 4 ciclos, apresentaram uma média de 11,01 (grupo 1 de concretos), 10,44 (grupo 2 de concretos) e 10,74 (grupo 3 de concretos). Já para os testes de lixiviação, por irrigação, o pH dos extratos lixiviados apresentaram média de 7,12 (grupo 1 de concretos), 7,59 (grupo 2 de concretos) e 7,61 (grupo 3 de concretos). A elevação do pH ácido da solução lixiviante ($\text{pH } 3 \pm 0,05$) para um pH alcalino no extrato lixiviado com média de 11 (teste de lixiviação por imersão) e 7 (teste de lixiviação por irrigação), pode estar associada ao próprio pH do cimento Portland, que de acordo com Sloot et al. (1997) pode variar de pH 12,5 a 13,5.

Esta elevação do pH, pode ter ocorrido através da carbonatação dos corpos de prova de concreto, pela combinação do CO_2 com Ca(OH)_2 , causando assim alterações de valores do pH (PETER et al., 2008), pelo excesso de portlandita na amostra já hidratada (SLOOT et al., 1997). Sendo que o valor do pH no teste de lixiviação, por imersão, foi superior ao encontrado no teste de lixiviação por irrigação, devido a imersão da amostra na solução lixiviante durante os quatro ciclos de lixiviação.

Conforme ainda os autores Kindness, Macias e Glasser (1994), esta elevação no pH, pode ser explicada, pois uma das características da química dos fluídos dos poros é a sua alta concentração de cátions de metais alcalinos. Estes cátions são em sua maioria, em relação aos ânions de OH, já que os ânions dos silicatos e aluminatos são relativamente insolúveis.

4.4.1.2 Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no extrato lixiviado

Na Tabela 25, são apresentados os resultados da concentração de Cr no extrato lixiviado. Para uma melhor compreensão dos resultados, o ciclo 1 corresponde aos 7 primeiros dias de teste, o ciclo 2 aos 14 dias, o ciclo 3 aos 21 dias e o ciclo quatro aos 28 dias, finalizando assim os testes de lixiviação.

Tabela 25 – Concentração de Cr (em mg/L) no extrato lixiviado

Concentração de Cr (em mg/L) verificado no extrato lixiviado				
IMERSÃO	Traço 1 0% Ciclo 1	0,007	Traço 1 2% Ciclo 1	0,010
	Traço 1 0% Ciclo 2	nd	Traço 1 2% Ciclo 2	nd
	Traço 1 0% Ciclo 3	nd	Traço 1 2% Ciclo 3	nd
	Traço 1 0% Ciclo 4	nd	Traço 1 2% Ciclo 4	nd
	Traço 2 0% Ciclo 1	0,005	Traço 2 2% Ciclo 1	0,006
	Traço 2 0% Ciclo 2	nd	Traço 2 2% Ciclo 2	nd
	Traço 2 0% Ciclo 3	nd	Traço 2 2% Ciclo 3	nd
	Traço 2 0% Ciclo 4	nd	Traço 2 2% Ciclo 4	nd
	Traço 3 0% Ciclo 1	0,008	Traço 3 2% Ciclo 1	0,009
	Traço 3 0% Ciclo 2	nd	Traço 3 2% Ciclo 2	nd
	Traço 3 0% Ciclo 3	nd	Traço 3 2% Ciclo 3	nd
	Traço 3 0% Ciclo 4	nd	Traço 3 2% Ciclo 4	nd
IRRIGAÇÃO	Traço 1 0% Ciclo 1	nd	Traço 1 2% Ciclo 1	0,003
	Traço 1 0% Ciclo 2	nd	Traço 1 2% Ciclo 2	nd
	Traço 1 0% Ciclo 3	nd	Traço 1 2% Ciclo 3	nd
	Traço 1 0% Ciclo 4	nd	Traço 1 2% Ciclo 4	nd
	Traço 2 0% Ciclo 1	nd	Traço 2 2% Ciclo 1	0,006
	Traço 2 0% Ciclo 2	nd	Traço 2 2% Ciclo 2	nd
	Traço 2 0% Ciclo 3	nd	Traço 2 2% Ciclo 3	nd
	Traço 2 0% Ciclo 4	nd	Traço 2 2% Ciclo 4	nd
	Traço 3 0% Ciclo 1	nd	Traço 3 2% Ciclo 1	nd
	Traço 3 0% Ciclo 2	nd	Traço 3 2% Ciclo 2	nd
	Traço 3 0% Ciclo 3	nd	Traço 3 2% Ciclo 3	nd
	Traço 3 0% Ciclo 4	nd	Traço 3 2% Ciclo 4	nd

Nd: não detectado - Limite de detecção: 0,00055 mg/L

Fonte: Elaborada pela autora

Conforme dados da Tabela 25, a lixiviação no teste de imersão ocorreu desde o 1º ciclo para todas as amostras, sendo o Cr estabilizado já no 2º ciclo. Os mesmos resultados foram apresentados no teste de lixiviação, por irrigação, também estabilizando o Cr no 2º ciclo.

No teste de lixiviação por imersão, as amostras de extrato lixiviado apresentaram concentrações de Cr para o T1 2% de 0,010 mg/L, para o T2 2% de 0,006 mg/L, e para o T3 2% igual a 0,009 mg/L. A presença de Cr no extrato lixiviado dos corpos de prova de referência (0% de Cr), pode ser justificada devido à presença de 0,010 % de Cr₂O₃ na composição química do cimento Portland, conforme análise de FRX. Possivelmente, devido à alta solubilidade do Cr em HNO₃, o mesmo foi detectado via ICP-OES em concentração <0,008 mg/L. Cabe salientar que mesmo com essa pequena detecção, ocorrida no 1º ciclo, nos ciclos subsequentes o Cr foi totalmente encapsulado não sendo mais detectado a partir do 2º ciclo de lixiviação por imersão.

A análise das amostras de extrato lixiviado, obtidas pelo teste de lixiviação por irrigação, indicou presença de Cr somente no 1º ciclo, com concentrações de Cr igual a 0,003 mg/L, para o T1 2%, e de 0,006 mg/L para o T2 2%.

Ao comparar os resultados da concentração de Cr dos extratos lixiviados, obtidos por ambos os métodos, com os resultados de concentração obtidos na pasta de cimento, de 0,22 mg/L (Tabela 20), observa-se uma tendência positiva de estabilização do Cr nos corpos de prova em matriz de cimento Portland.

Comparando os resultados da Tabela 25 com os obtidos por Lunkes (2013), verifica-se que na matriz de concreto existe um estabilização adequada do Cr, pois já no 2º ciclo de lixiviação, feita pelos dois teste do Método Unisinos/Inovatec, não foi observada a presença de Cr nos extratos lixiviados, enquanto que nos resultados verificados por Lunkes (2013), em matriz de cerâmica vermelha, somente no 4º ciclo de lixiviação, em ambos os testes, é que se observou uma concentração de Cr muito pequena, abaixo do teor prescrito na NBR 10.004 (ABNT, 2004). Deste modo, os testes em matrizes de concreto podem ser realizados em apenas 14 dias (2 ciclos de lixiviação), enquanto que em matrizes de cerâmica vermelha deve ser realizado em 28 dias (4 ciclos de lixiviação).

Alguns autores afirmam que o cimento Portland é considerado como o melhor tratamento para os resíduos que não podem ser reduzidos ou reciclados, devido à sua alcalinidade, capaz de fazer com que alguns metais se tornem menos solúveis como também pelas reações de hidratação do cimento (STEGEMANN e BUENFELD, 2002; BREHM et al., 2013). Visto que a cerâmica vermelha, por mais que também seja uma boa matriz para encapsulamento, tem fatores que influenciam diretamente em sua qualidade para a utilização em E/S de resíduos, como a composição da argila, velocidade de perda de água na secagem, temperatura de queima, taxa de aquecimento do forno e velocidade de resfriamento, podendo formar fissuras ou apresentar uma matriz porosa (KAZMIERCZAK, 2010; BREHM et al., 2013), ela pode ser menos efetiva quanto ao encapsulamento do resíduo quando comparada a matriz com cimento Portland.

Os resultados obtidos por Lunkes (2013) indicam uma estabilização de Cr, na matriz de cerâmica vermelha, de 99,97% do Cr_2O_3 , no teste de lixiviação por imersão, e de 99,99% no teste de lixiviação por irrigação. No presente estudo, o Cr_2O_3 foi estabilizado na matriz de concreto em 99,99% em ambos os testes, mesmo com maior adição de Cr na matriz, que, como já citado, foi de 2% em relação à massa de cimento Portland, sendo que Lunkes (2013) empregou um teor de Cr_2O_3 de apenas 0,05% em relação à massa total da argila

empregada para a produção de cerâmica vermelha. É importante salientar que as comparações estão feitas em relação à matriz de estabilização (aglomerantes). Com isso, é possível confirmar uma tendência favorável de encapsulamento de Cr na matriz de cimento Portland do concreto.

Resultados similares também foram observados por outros pesquisadores. Chen et al. (2011), através do teste de lixiviação holandês NEN 7345 (1995) com monólitos em imersão por 64 dias, verificaram a estabilização do Cr presente no resíduo de lodo de galvanoplastia em pasta de Cimento Portland. Assim como Laforest e Duchesne (2007), que observaram a estabilização do Cr proveniente de resíduos (pó de forno elétrico e escória de alto forno) solidificados em matriz de cimento Portland, empregando o teste de lixiviação ANS 16,1, cujos corpos de prova em forma de monólito imersos por 28 dias.

Estes resultados são importantes quando comparados aos obtidos no presente trabalho, pois reforçam a crítica ao emprego do método da NBR 10.005 (ABNT, 2014) para avaliar a E/S em componentes de construção civil, bem como dão suporte à proposta do método Unisinos/Inovatec para o emprego de amostras íntegras (monólitos) na execução da avaliação ambiental destes produtos.

Na Figura 29 é possível visualizar o aspecto, em geral observado, de corpos de prova de concreto não submetidos aos testes de lixiviação (A), submetidos ao teste de lixiviação por imersão (B) e ao teste de lixiviação por irrigação (C), com Cr (2%) e sem Cr (0%).

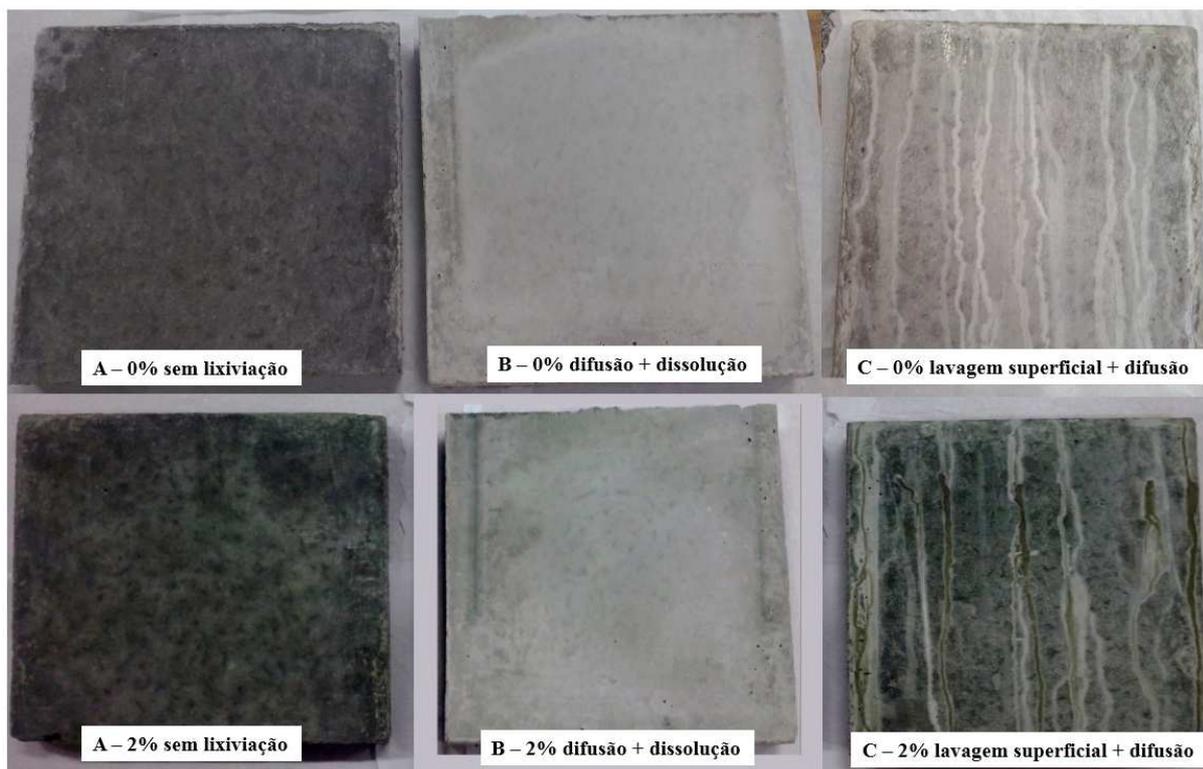


Figura 29 – Aspecto dos corpos de prova de concreto não lixiviados (A), lixiviados pelo teste de imersão (B), e lixiviados por irrigação (C), com Cr (2%) e sem Cr (0%)

Fonte: Registrada pela autora

Observando a Figura 29 e os resultados obtidos via ICP-OES, é possível inferir que os mecanismos de lixiviação observados foram de lavagem superficial e difusão para os corpos de prova submetidos ao teste de lixiviação por irrigação. Já para os corpos de prova submetidos a lixiviação por imersão, pode-se supor que os mecanismos observados tenham sido de dissolução e difusão, pois os corpos de prova estão submersos em solução ácida com capacidade de dissolução e remoção do Cr.

Contudo, alguns autores, como, Groot e Sloop (1992), colocam que, em monólitos de materiais cimentícios, a lixiviação é principalmente controlada por difusão, sendo este o mecanismo de controle da lixiviação do Cr (SOPHIA e SWAMINATHAN, 2005; LAFOREST e DUCHESNE, 2007). No presente trabalho, este parece ser o mecanismo que rege a remoção do Cr também nos testes de lixiviação por imersão. Entende-se que, para que ocorra dissolução, o Cr deva estar combinado quimicamente, no entanto nas análises de DRX de pastas de cimento com Cr do presente trabalho, não foram identificados produtos de hidratação com Cr, como hidróxidos, silicatos e aluminatos, mas apenas picos característicos de Cr_2O_3 .

Por outro lado, ocorreu a dissolução da matriz de concreto, pois, sempre que se realizava a troca da solução lixiviante dos tanques de vidro do teste de imersão, observava-se um material aderido nas bordas e depositado no fundo do tanque de vidro na forma de uma pasta de pó branco, constituído provavelmente por compostos de Ca. Neste caso, o mecanismo provável é de dissolução e difusão, pois, conforme Jain e Neithalath (2009), o gradiente de concentração de Ca entre a água livre circundante, que penetra nos poros da matriz de cimento, e a solução dos poros pode promover a remoção dos íons cálcios dissolvidos, até o meio externo, por difusão. Esta remoção diminui a concentração de Ca na solução dos poros e esta diminuição de concentração pode levar à dissolução de produtos hidratados de cimento, abastecendo a solução dos poros com mais Ca.

Já, segundo Slood e Dijkstra (2004), a lavagem superficial é o mecanismo de lixiviação que ocorre na parte externa de produtos monolíticos devido aos compostos solúveis, sendo normalmente o principal mecanismo de transporte de materiais monolíticos antes do mecanismo de difusão. O mecanismo de lavagem superficial foi identificado nos testes de lixiviação por irrigação, juntamente com o mecanismo de difusão. Neste caso, como já explicado, o contato da solução lixiviante com o corpo de prova era por gotejamento, se espalhando pela superfície dos corpos de prova, criando um desgaste no alinhamento do ponto em que as gotas entravam em contato com a superfície e ao longo da região por onde escoavam na amostra. Este desgaste pode ser observado na Figura 29 (C), tanto nos corpos de prova com 0 quanto nos corpos de prova com 2% de Cr, lixiviando o Cr pela lavagem superficial e fazendo com que ocorresse a migração do Cr para a superfície, por difusão e pela secagem e molhagem dos corpos de prova.

4.4.1.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Os resultados de porosimetria foram previamente analisados, dividindo o conjunto de dados entre amostras obtidas a partir da superfície rugosa e amostras obtidas a partir da superfície lisa. Os resultados da superfície rugosa apresentarem uma grande dispersão de resultados, provavelmente pela falta da homogeneidade conferida pelo acabamento manual e por uma eventual exsudação heterogênea. Assim, optou-se por analisar somente os dados da superfície que foi moldada em contato com a fôrma (lado liso). Os resultados do lado rugoso podem ser conferidos no apêndice C, deste trabalho.

Na Figura 30 é possível verificar os resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio nas amostras sem imersão e por imersão, sem e com 2% de adição de Cr_2O_3 , as identificações das amostras seguem as já adotadas e apresentadas na Tabela 6 deste trabalho.

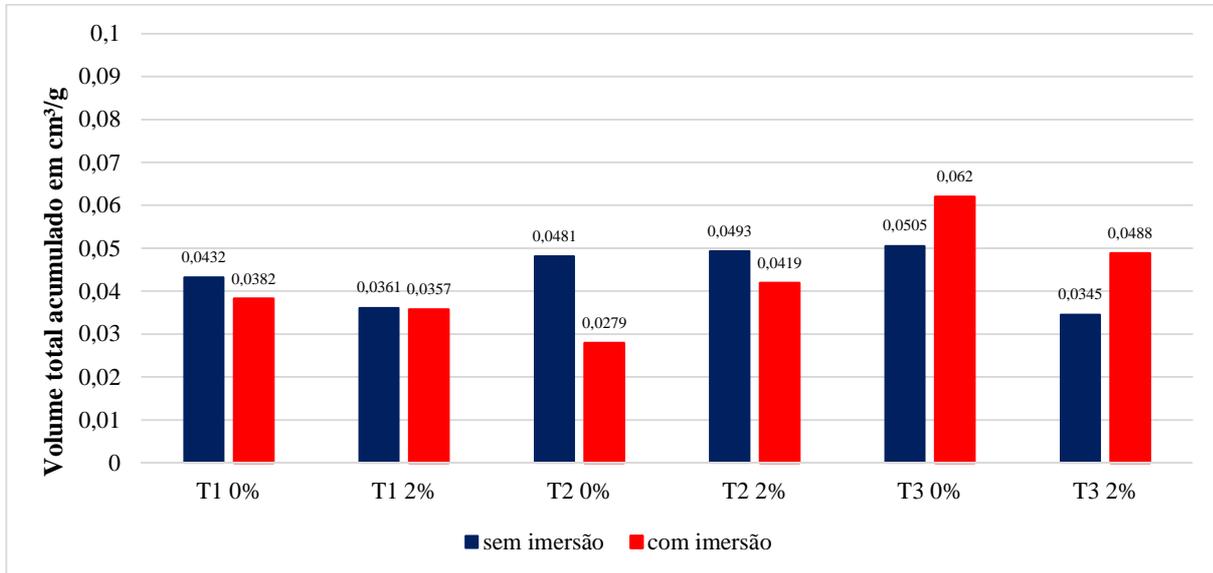


Figura 30 – Porosidade total das amostras de concreto sem imersão e com imersão

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 30, observa-se que o T3 (relação a/c 0,65; 0% de Cr) que foi submetido à imersão, apresentou maior volume de poros (volume acumulado 0,062 cm^3/g) possuindo maior porosidade em relação a todas as outras amostras, já o menor volume de poros foi apresentado na amostra T2 (relação a/c 0,53; 0% de Cr) que foi submetido à imersão com 0,0279 cm^3/g .

Verifica-se no T1 (relação a/c 0,42) que a amostra T1 2% com imersão é a que apresentou menor volume de poros (0,0357 cm^3/g), enquanto que a amostra T1 0% sem imersão apresentou maiores volumes (0,432 cm^3/g). Nas amostras T2 observa-se maiores volumes nas amostras sem lixiviação (T2 0% e T2 2% sem imersão) de 0,0481 e 0,0493 cm^3/g respectivamente e diminuição do volume de poros de 0,0419 cm^3/g em T2 2% imersão para 0,0279 cm^3/g em T2 0% imersão. Para as amostras T3, as que apresentaram maiores porosidades foram a T3 0% imersão (0,062 cm^3/g) e T3 0% sem imersão (0,0505 cm^3/g), já as amostras que apresentaram menores porosidades foram a T3 2% imersão (0,0488 cm^3/g) e a T3 2% sem imersão (0,0345 cm^3/g).

A partir dos resultados apresentados na Figura 30, pode-se verificar que houve uma diminuição da porosidade após a lixiviação nas amostras T1 e T2 (a/c 0,42 e 0,53) de menor porosidade total. Esta menor porosidade parece estar sendo colmatada pelos produtos

de hidratação que, em função da difusão, podem estar migrando para a superfície. Quando a porosidade é maior, como no T3 (a/c 0,65), os produtos lixiviados do interior da matriz para a superfície parecem não serem suficientes para colmatar os poros. Sendo que essas hipóteses podem explicar a diminuição de porosidade no T1 e T2 após a lixiviação e aumento de porosidade no T3.

A Figura 31 apresenta a distribuição do volume de intrusão em função do diâmetro de poros nas amostras de concreto. As distribuições de poros foram divididas e apresentadas separadamente em duas faixas de porosidade. A Figura 32 mostra a distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros maiores (300 a 0,10 μm) e a Figura 33 mostra a distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros menores (0,10 a 0,005 μm).

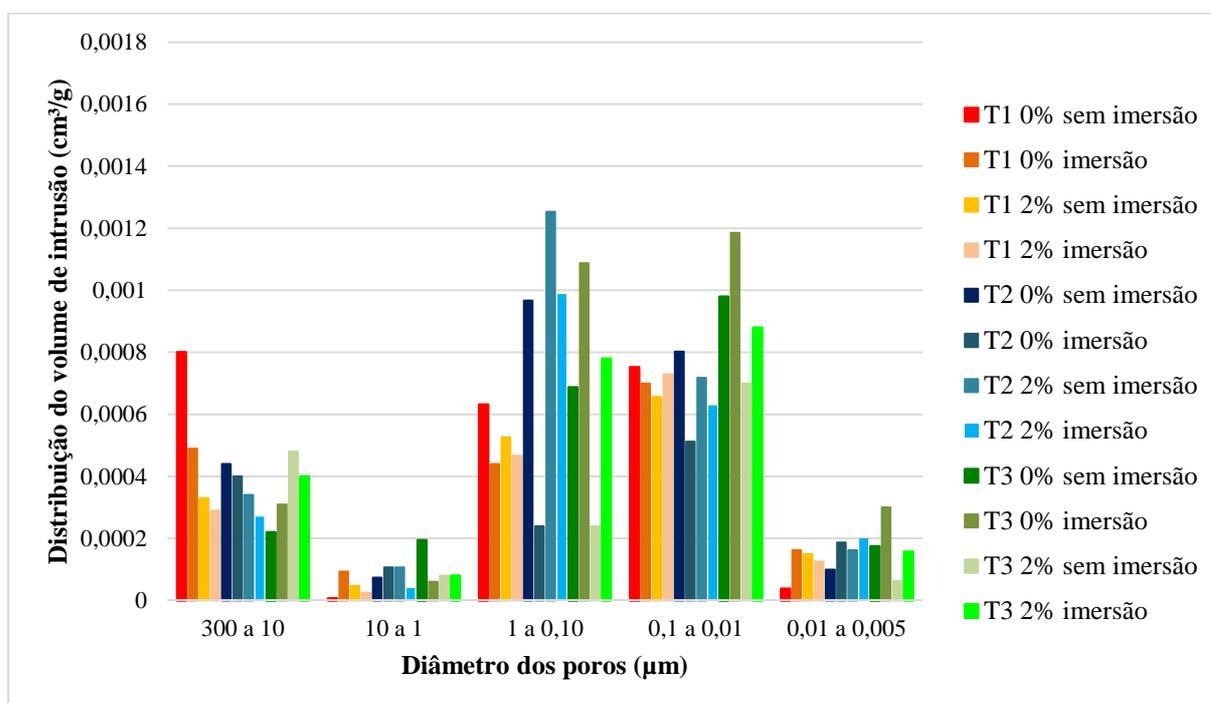


Figura 31 - Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros

Fonte: Elaborada pela autora

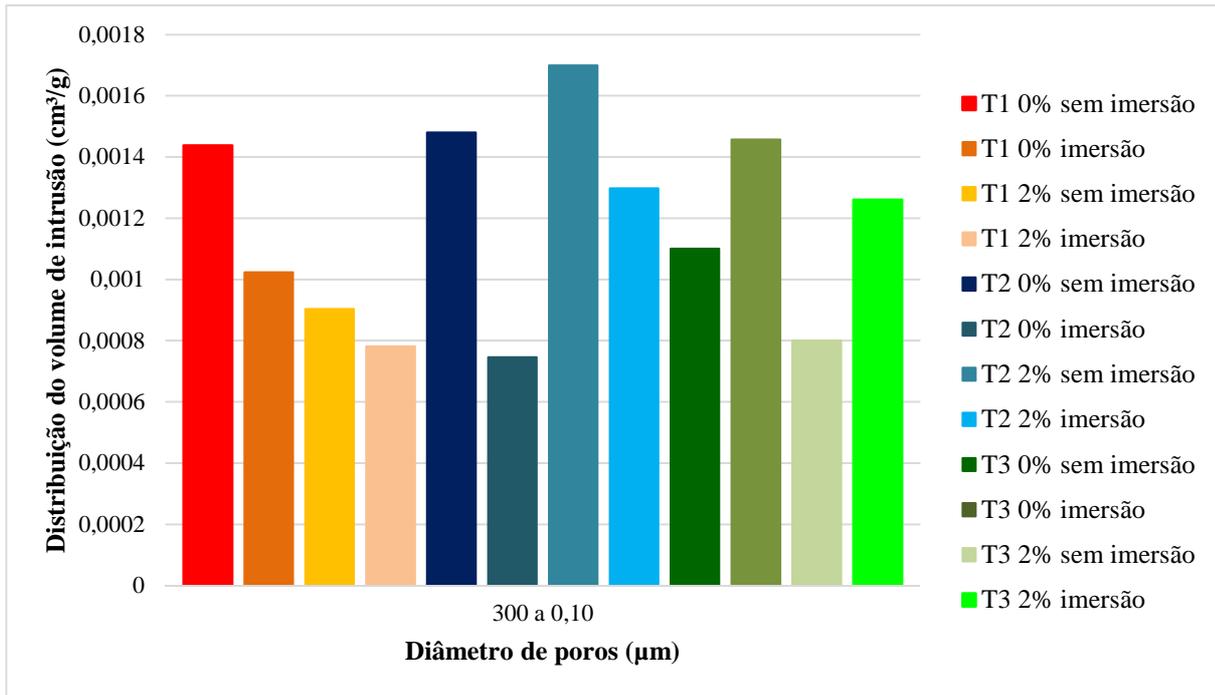


Figura 32 - Distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros maiores

Fonte: Elaborada pela autora

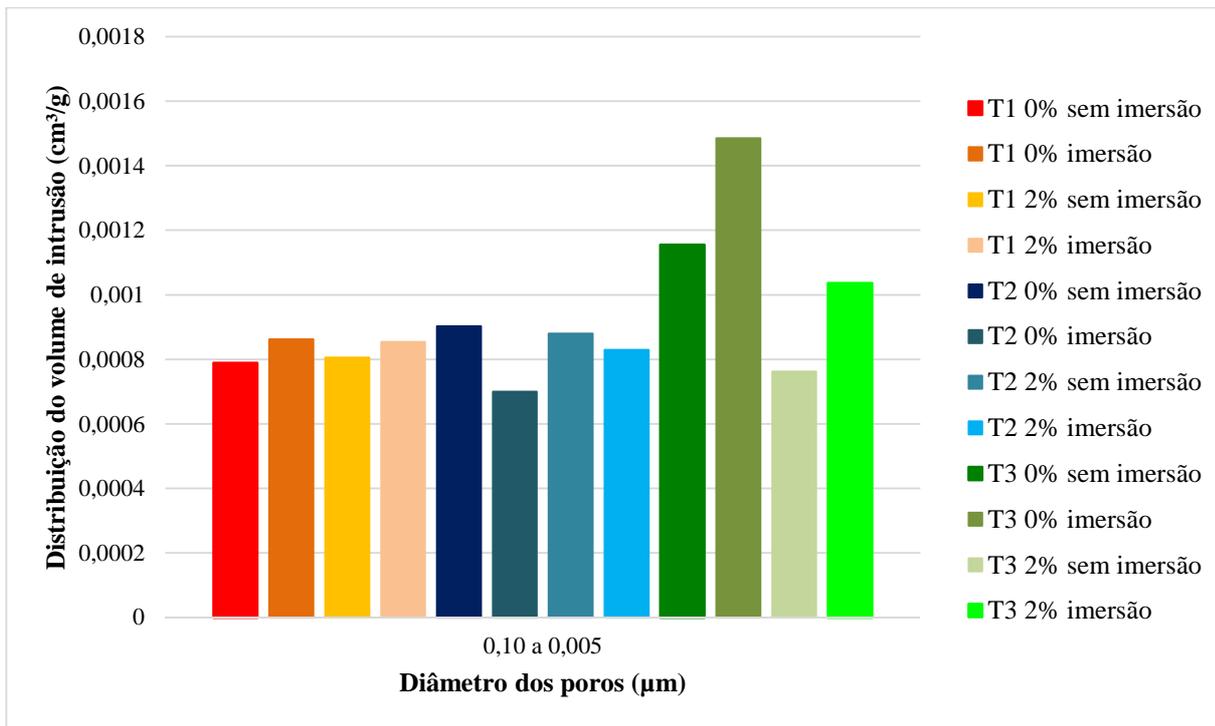


Figura 33 - Distribuição do volume de intrusão de acordo com os diâmetros de poros menores

Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos gráficos apresentados na Figura 32 e Figura 33 percebe-se que o T1 2% sem imersão possui mais poros de maiores dimensões do que o T3 2% sem imersão. O extrato lixiviado do T1 apresentou concentração de Cr 10% maior em relação ao extrato

lixiviado do T3. Desta forma, uma hipótese a ser levantada é que a lixiviação do Cr, neste trabalho, foi regida pelo volume de poros de maior dimensão e não pela porosidade total.

Outra hipótese a ser levantada acerca da influência da porosidade na lixiviação de compostos relaciona-se à estrutura dos poros dessas amostras, ou seja, a sua geometria e interconectividade. Este é um fator que pode influenciar significativamente na lixiviação, pois a estrutura dos poros da pasta de cimento pode alterar a quantidade de compostos lixiviados da matriz cimentícia. Uma estrutura de poros com tortuosidade poderá influenciar na velocidade de percolação da solução lixiviante e na velocidade de lixiviação de compostos, enquanto que se a estrutura dos poros for de forma paralela e cilíndrica esses contaminantes irão lixiviar mais rapidamente (BATCHELOR, 2006; ANDRADE; REBOLLEDO; MENÉNDEZ; PEREZ; BAZ, 2014).

Em relação ao T2 2%, os resultados encontrados não corresponderam à tendência de comportamento esperada. Isto pode ter ocorrido devido à execução da mistura, pois tanto a forma de incorporação do Cr como o equipamento empregado foram diferentes do empregado para os traços T1 2% e T3 2%.

No entanto, para se estabelecer a relação entre a porosidade obtida por intrusão de mercúrio e a capacidade de estabilização do Cr, deve-se realizar um programa experimental mais extenso, ou seja, com um número maior de amostras destinadas à caracterização da porosidade.

4.4.2 Teste de lixiviação - NBR 10.005:2004

As amostras de concretos com 0% e 2% de Cr_2O_3 foram expostas ao ensaio de lixiviação conforme NBR 10.005 (ABNT, 2004b). Cabe salientar, que primeiramente, esta análise seria realizada em um laboratório contratado, onde o limite de detecção para o Cr era de 0,001 mg/L. No entanto, ao proceder os trâmites financeiros, este o laboratório, que já havia realizado outras análises para pesquisas da Unisinos, informou que não estava mais realizando este ensaio. Assim, o ensaio pela norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b) foi realizado com a contratação de serviços de outro laboratório, cujo limite de detecção do equipamento para o Cr é de 0,015 mg/L, maior do que o primeiramente elencado. Desta forma, a expectativa de uma maior precisão ao se empregar um limite de detecção de menor concentração não foi alcançada.

Em razão do Cr nesta pesquisa ser o elemento de interesse, os resultados da lixiviação que se referem a este elemento estão descritos na Tabela 26. As identificações das amostras estão especificadas na Tabela 6, na etapa 3 da metodologia.

Tabela 26 – Concentração de Cr (em mg/L) pela NBR 10.005 (ABNT, 2004b)

Concentração de Cr (em mg/L) pela NBR 10.005	
Amostra	Cr (em mg/L)
T1 0%	< 0,015
T2 0%	< 0,015
T3 0%	< 0,015
T1 2%	< 0,015
T2 2%	< 0,015
T3 2%	0,030

Limite de detecção < 0,015 mg/L

Limite máximo do elemento permitido pela norma – 5 mg/L

Fonte: Elaborada pela autora

Devido a maioria dos resultados apresentarem valores no limite de detecção (<0,015mg/L), não foi possível comparar os mesmos com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação por imersão e irrigação.

Considerando que apenas a amostra T3 2% ficou acima do limite de detecção do teste, possivelmente por apresentar maior porosidade, esses resultados, segundo a NBR 10.005 (ABNT, 2004b), indicam que as amostras analisadas seriam classificadas em Classe II – não perigosos.

Da mesma forma que o realizado para o método Unisinos/Inovatec, ao comparar os resultados obtidos para o método NBR 10.005 com os encontrados por Lunkes (2013), que foi de 0,023 mg/L em amostra de cerâmica vermelha, obteve-se a mesma tendência de comportamento, confirmando que a matriz de cimento Portland dos concretos estudados apresentaram maior capacidade de encapsulamento, com exceção apenas do T3 2%. No entanto, os resultados obtidos para o T3 2% confirma a hipótese inicial de que um maior teor de água na produção dos concretos tende a diminuir a fixação do Cr na matriz.

4.4.3 Análise dos testes de lixiviação do Método Unisinos/Inovatec

Ao realizar uma análise do Método Unisinos/Inovatec para obtenção de extratos lixiviados, é importante considerar os diversos aspectos envolvidos. Estes aspectos relacionam-se com os corpos de prova, com o tempo de execução, e com a comparação entre os testes de lixiviação propostos.

a) Corpos de prova

Na Figura 34, pode-se visualizar corpos de prova de concreto, com as dimensões propostas (200 x 400 x 25 mm) para a realização dos testes.



Figura 34 – Corpos de prova antes da lixiviação (imersão e irrigação)

Fonte: Registrada pela autora

As dimensões propostas tiveram por objetivo simular, em escala reduzida, uma superfície de grandes dimensões sujeita à ação de intempéries, como, por exemplo, uma parede. Para fins de comparação entre os testes de lixiviação, foi estabelecido o emprego de corpos de prova de mesma geometria tanto para imersão quanto para irrigação.

As dimensões adotadas de 200 x 400 x 25 mm e a relação volume do corpo de prova com o volume de solução lixiviante, principalmente no teste de imersão, demandaram tanques de dimensões consideráveis. O tanque para imersão possui dimensões de 500 x 300 x 150 mm (22,5 L), sendo que o reservatório de irrigação possui 330 x 330 x 770 mm (69,3 L). Estas dimensões dificultaram o manuseio dos recipientes, demandando muito tempo na coleta e troca de solução ao longo dos 4 ciclos. Na Figura 35, pode-se visualizar a aplicação do método de lixiviação, por imersão, realizado na matriz de concreto, e na Figura 36, é possível visualizar a aplicação do método de lixiviação por irrigação realizado na matriz de concreto.



Figura 35 – Aplicação do método de lixiviação por imersão em matriz de concreto

Fonte: Registrada pela autora



Figura 36 - Aplicação do método de lixiviação por irrigação em matriz de concreto

Fonte: Registrada pela autora

Outro aspecto a ser considerado é que a manipulação de produtos químicos leva à geração de efluentes, que, por sua vez, precisam ser tratados antes de serem destinados à rede de coleta de esgoto. Estes efluentes foram gerados tanto na manutenção dos reservatórios (limpeza), quanto no descarte do excedente de extrato lixiviado. No presente estudo, após 4 ciclos foi gerado efluente com volume total de aproximadamente 538 L, correspondente aos

dois testes e a uma bateria de 12 corpos de prova. O programa experimental completo deste trabalho gerou aproximadamente 1613 L de efluente, devidamente tratado e controlado pelo SGA – Sistema de Gestão Ambiental da Unisinos.

As dimensões adotadas garantem uma maior representatividade dos componentes construtivos, porque além do tamanho adotou-se o emprego de três repetições para cada traço testado. Por outro lado, a agilidade do método fica comprometida. Neste contexto, sugere-se que os métodos de lixiviação, por imersão e irrigação, sejam aprimorados. Para a continuidade e auto ajuste do método, é necessário reconsiderar as dimensões dos corpos de prova, que levam a redução dos aparatos e insumos dos testes e facilitam o manuseio dos tanques e das amostras, bem como uma menor geração de efluente.

b) Ciclos de ensaio e tempo de execução dos testes

Conforme Kulakowski et al. (2014), o tempo de execução do Método Unisinos/Inovatec teve por finalidade adequar os testes a um período de tempo aceitável e usual para o meio técnico da construção civil, e que, ao mesmo tempo, permitam obter resultados confiáveis. Neste aspecto, a confiabilidade dos resultados somente poderá ser atestada após um extenso programa interlaboratorial. Por sua vez, os ciclos de exposição, com intervalos de secagem auxiliam no processo de aceleração dos testes. Considera-se que 4 ciclos de 7 dias, perfazendo um período de 28 dias seja adequado ao proposto. No entanto, deve-se investigar a possibilidade de se realizar os testes pelo método Unisinos/Inovatec em matriz de cimento Portland em 2 ciclos de 7 dias. E a secagem de 6 horas dos corpos de prova do teste de imersão em estufa, para garantir uma maior perda de massa devida à água livre.

c) Considerações e comparações entre os testes de lixiviação

Quanto aos testes de lixiviação empregados, é necessário, primeiramente, retomar algumas premissas destas propostas. O teste de imersão simula um cenário de alagamento, o que, apesar de frequente em alguns períodos do ano em determinadas regiões do Brasil, o leva a ser mais agressivo comparado ao método de irrigação, que simula um cenário de chuva ácida. Os resultados de ambos os testes, ao retornar uma maior concentração de Cr no extrato lixiviado obtido pelo teste de imersão do que no extrato obtido nos testes de irrigação reforça a afirmação anterior.

Se for considerada a questão de segurança ambiental, quando da exposição de um componente construtivo com resíduos, o teste de imersão se mostra mais adequado, contudo o cenário de alagamento é, em geral, menos frequente e, muitas vezes, poderá tornar mais

restritivo o emprego de determinado componente composto com resíduo. Por sua vez, o teste de irrigação representa uma condição de agressividade, acelerada pela solução ácida, mais frequente e corriqueira em se tratando da exposição à intempérie de um componente que irá compor um elemento de um sistema construtivo, o que pode ampliar o emprego de materiais e componentes com resíduos.

5 CONCLUSÃO

Neste item de finalização, que conclui o trabalho, tendo como suporte as discussões das análises dos resultados, é possível tecer algumas considerações finais sobre o emprego do concreto de cimento Portland como uma matriz para E/S do Cr e sobre a proposta do Método Unisinos/Inovatec para obtenção do extrato lixiviado.

Por sua vez, muitos aspectos do estudo não contemplados no escopo deste trabalho, seja por motivos de delimitação da pesquisa, seja em função dos frutos originados nas discussões dos resultados, são apresentados na forma de sugestões de trabalhos futuros a serem desenvolvidos.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da análise e discussão dos resultados, foi possível concluir:

Quanto à **avaliação da influência do traço de concreto de cimento Portland na estabilização do Cr**, no que se refere à verificação da estabilização, por meio dos testes propostos, foi verificado o encapsulamento de 99,99% do Cr no concreto, em média. Porém não foi possível observar a tendência de comportamento esperada para a influência da relação água cimento na estabilização do Cr. O extrato de concreto de maior relação a/c (T3) teve uma concentração de Cr 10% menor do que o traço de menor relação a/c (T1). A análise de porosidade por intrusão de mercúrio retornou uma porosidade total maior em T3 do que em T1, no entanto, T1 apresentou maior volume de poros de maior dimensão do que T3. Neste caso, a hipótese a ser levantada é que a lixiviação do Cr, neste trabalho, pode ter sido regida pelo volume de poros de maior dimensão e não pela porosidade total. Ao analisar a tendência de comportamento da estabilização do cromo a partir do método da NBR 10.005, a tendência de comportamento esperada foi confirmada;

No que se refere à **existência de interação do Cr com os produtos hidratados do cimento Portland**, a análise foi executada por DRX e por mapeamento de elementos em MEV via EDS, empregando-se pastas de cimento com e sem Cr. O difratograma de raios X da pasta com Cr não identificou produtos hidratados com Cr, mas apenas Cr_2O_3 . No mapeamento elementar via EDS também não houve indicativos de interação. Desta forma, pode-se, no escopo deste trabalho afirmar que o Cr na matriz de cimento Portland em concreto não foi estabilizado por combinação química, mas, provavelmente, por adsorção à fase hidratada;

Ao avaliar a **viabilidade técnica do teste de lixiviação por imersão e do teste de lixiviação por irrigação para obtenção do extrato lixiviado**, o estudo com os concretos deste programa experimental mostrou que 2 ciclos seriam suficientes para avaliar a estabilização do Cr, no entanto, por maior abrangência do método, foi considerado que 4 ciclos são adequados tanto em termos técnicos como em termo de tempo de obtenção da avaliação ambiental. No entanto, sugere-se que seja reavaliado o tamanho dos corpos de prova do método. Sua redução tornaria o método mais amigável na sua execução, reduzindo o tamanho dos aparatos empregados e volumes de efluentes para descarte;

Na **comparação dos resultados da análise do extrato lixiviado obtido pelo teste de lixiviação por imersão e pelo teste de lixiviação por irrigação**, percebe-se que a concentração de Cr no extrato lixiviado é maior no teste de imersão do que no de irrigação. Este fato leva a inferir que a adoção do teste de imersão aumentaria a segurança da avaliação, mas, por outro lado, poderia trazer restrições ao emprego de resíduos nos componentes de construção civil. Por outro lado, estando as construções sujeitas com maior frequência ao cenário de chuvas, o teste de irrigação representa melhor as condições de exposição dos componentes.

Desta forma, ao estudar a proposta do Método Unisinos/Inovatec para obtenção de extrato lixiviado em concretos com Cr, possível observar uma mesma tendência de comportamento já observada em estudo anterior com cerâmica vermelha. Este fato pode ser considerado como um aspecto positivo para a adoção da proposta para fins de avaliação ambiental da incorporação de resíduos em componentes de construção civil. No entanto, sugere-se que seja revisada e otimizada a geometria dos corpos de prova, a preparação das mesmas a serem destinadas ao teste de irrigação. Para finalizar, destaca-se a necessidade de se implementar um projeto em rede de cooperação de pesquisa a fim de realizar ajustes e analisar o erro inerente ao método.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a realização de trabalhos futuros, sugere-se:

- realizar testes com diferentes percentuais de Cr em matriz cimentícia e verificar como acontece o processo de lixiviação nas amostras;
- realizar testes nos tanques pelos métodos propostos, comparando testes de lixiviação (solução ácida) e solubilização (somente água);

- realizar ensaio de porosimetria com maior número de amostras para ser possível a reprodutibilidade do ensaio;

- avaliar outras dimensões e geometrias de corpos de prova a serem produzidos em fôrmas de aço;

- estudar formas de extrair e preparar corpos de prova para os testes do Método, a partir de componentes pré-existente;

- realizar análises e ajustes para fins de obtenção do mecanismo de transporte envolvido na extração de compostos por lixiviação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos.** São Paulo, 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, 2006.

ANDRADE, C.; REBOLLEDO, N.; MENÉNDEZ, E.; PEREZ, R.; BAZ, M. Characterization through mercury porosimetry of tortuosity factors of concretes containing mineral additions. In: XIII International Conference on Durability of Building Materials and Components, 2014, São Paulo. **Anais...** 2014. p. 1061-1065.

ANGULO, S. C.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V. M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil.** IV Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na construção civil - materiais reciclados e suas aplicações. IBRACON. São Paulo - SP. 2001. Disponível em: <www.reciclagem.pcc.usp.br>. Acesso em 18 jun. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2013.** Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/panorama_envio.cfm?ano=2013>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004:** Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

_____.**NBR 10.005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

_____.**NBR 10.006:** Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.

_____.**NBR 10.007:** Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004d.

_____.**NBR NM 45:** Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____.**NBR NM 52:** Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009a.

_____.**NBR NM 53:** Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009b.

_____.**NBR 7211:** Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009c.

_____.**NBR NM 248:** Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

_____.**NBR 5739:** Concreto – Ensaio de compressão com corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

_____. **NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento de tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ASAVAPISIT, S.; NAKSRICHUM, S.; HARNWAJANAWONG, N. Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1042-1049, 2005.

BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas de incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**, v.1, 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste Management (Elmsford)**, v. 26, p. 689-698, 2006.

BREHM, F. A; MORAES, C. A. M; MOLIN, D. D; VILELA, A. C. F. Estudo dos fenômenos físico-químicos relacionados à adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento como contribuição ao estudo de reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil. In: XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 2006, Florianópolis. **Anais...** 2006. p. 1786-1794.

BREHM, F. A. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

BREHM, F. A; KULAKOWSKI, M. P; CALHEIRO, D. MORAES, C. A. M. PAMPANELLI, A. B. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 15-27, abr./jun. 2013. Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 15-27, 2013.

BRITO, A. L. F. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2007.

CHANG, R; GOLDSBY, K. **Química**. 11. Ed. AMGH Editora Ltda., 2013. 1196 p.

CHEN, Y. L.; KO, M. S; LAI, Y. C; CHANG, J. E. Hydration and leaching characteristics of cement pastes made from electroplating sludge. **Waste Management (Elmsford)**. v 31, p. 1357–1363, 2011.

CONNER, J. R.; HOFFNER, S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 397-462, 1998.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. cap. 14, p. 403-436.

EIGHMY, T. T.; CRIMI, D.; WHITEHEAD, I. E.; ZHANG, X.; GRESS, L. D. **The influence of monolith physical properties and integrity on diffusional behavior of asphaltic pavements constructed with MSW combustion bottom ash**. In: Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice. Proceedings of the International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, WASCON 97, Houthem St. Gerlach, The Netherlands, 1997.

ELLIS, A. S.; JOHNSON, T. M.; BULLEN, T. D. Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. **Science**, v. 295, n. 5562, p. 2060–2062, 2002.

ENVIRONMENT AGENCY - EA. **NEN 7343**: Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. UK, 1995.

_____**NEN 7371**: Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching: The maximum availability leaching test. UK, 2004.

_____**NEN 7375**: Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials Determination of Leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test. “The Tank Test”. UK, 2004.

FEDUMENTI, M. B. **Avaliação da influência da cinza de casca de arroz no comportamento de concretos com agregado reciclado de concreto em relação a propriedades mecânicas e de durabilidade, com ênfase no transporte de íons cloreto**. 2013. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil: Gestão de Resíduos. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2013.

FRANCO, J. M. **Produção de blocos de concreto para pavimentação (BCP) utilizando resíduos de galvanoplastia**. Maringá, 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Maringá, PR. 2011.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (FEPAM). **Inventário nacional de resíduos sólidos industriais**. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2002. Disponível em: <http://www2.al.rs.gov.br/forumdemocratico/LinkClick.aspx?fileticket=g4ehaPC7VGg%3D&tabid=3230&mid=4650>. Acesso em: 17 fev. 2015.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento portland**. 2009. 273 f. Tese (Tese em Recursos Naturais e Hidrogeologia) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

GOMES, G. M. F. **Redução do impacto ambiental da escória de obtenção do chumbo por via secundária**. 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.

GROOT, G.J.; VAN DER SLOOT, H.A. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification, In: Gdliam, T. M.; Wiles, C. C. **Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes**. Philadelphia, Pennsylvania: ASTM, 1992. v. 2, p. 149-170.

HAGA, K.; SHIBATA, M.; HIRONAGA, M.; TANAKA, S.; NAGASAKI, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 943– 950, 2005.

HEKAL, E.E.; ABO-EL-ENEIN, S.A.; EL- KORASHY, S.A.; MEGAHED, G.M.; EL-SAYED, T.M. Hydration characteristics of Portland cement – Electric arc furnace slag blends. **Housing and Building National Research Center - HBRC Journal**, v. 9, p. 118–124, 2013.

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, v. 2, 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2017. p. 905-944.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL (IEMI). **Estudo do Setor de Curtumes (outubro de 2013)**. São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2014/11/estudo-IEMI.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2015.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais – Relatório de Pesquisa**. Brasília, 2012. Disponível em: http://ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927_relatorio_residuos_solidos_industriais.pdf. Acesso em: 5 jan. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/>. Acesso em: 15 jan. 2014.

ISERHARD, J. L. R. F. **Contribuição ao estudo da viabilidade da cura do concreto por energia solar**. 2008. 181 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2008.

JACOB, J. S. **Modelos de previsão da liberação de metais pesados em matrizes cimentícias produzidas com resíduos inorgânicos**. 2012. 172f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2012.

JAIN, J.; NARAYANAN, N. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p.176–185, 2009.

JONH, V. M.; ÂNGULO, S. C. Metodologia para desenvolvimento de reciclagem de resíduos. **Coletânea Habitare**, Rio de Janeiro, vol. 4, cap. 4, p. 8 -71, 2003.

KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2010. v. 1, cap. 18, p. 565-588.

KINDNESS, A.; MACIAS, A.; GLASSER, F. P. Immobilization of chromium in cement matrices. **Waste Management**, v. 14, n. 1, p. 3-11, 1994.

KULAKOWSKI, M. P.; BREHM, F. A.; KAZMIERCZAK, C. DE S.; LUNKES, M. Contribuição à avaliação ambiental de materiais e componentes construtivos: proposta de método para obtenção de extrato lixiviado. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 4, p. 69-81, 2014.

LAFOREST, G.; DUCHESNE, J. Investigation of stabilization/solidification for treatment of electric arc furnace dust: Dynamic leaching of monolithic specimens. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p.1639–1646, 2007.

LAGUNA, L. A; IKEMATSU, P. A influência da temperatura na desforma do concreto. **Revista Técnica**. Ed. 150, 2009.

LUNKES, M.; KOSTE, E. C.; KULAKOWSKI, M. P.; BREHM, F. A. Leaching of chromium in red ceramic monolith by immersion and irrigation. **Key Engineering Materials** (Online), v. 634, p. 307-317, 2015.

LUNKES, M. **Avaliação de lixiviação de cromo em monólito de cerâmica vermelha por imersão e irrigação**. São Leopoldo - RS: Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil: Gestão de Resíduos. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2013.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization industrial waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 267–276, 2006.

MATOS, W. O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas, 2006**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química: Química Analítica, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, SP, 2006.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3^a. ed. São Paulo - SP: IBRACON, 2008.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.

NEVILLE, A. M; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OLIVEIRA, L. T. **Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos – uma alternativa para redução de passivo ambiental, 2008.** 104 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais: Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, Mato Grosso do Sul, MS, 2008.

PARK, C. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using cementitious materials. **Cement and Concrete research**, v. 30, p. 429-435, 2000.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BOHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1385–1393, 2008.

PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, 2005.

REED, S.J.B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology.** 2. ed. Cambridge: Cambridge Academic Press, 2005. 201 p.

ROMANO, R. C. O.; CARDOSO, F.A; PILEGGI, R. G. Propriedades do concreto no estado fresco. In: ISAIA, Geraldo Cechella . **Concreto: Ciência e Tecnologia.** São Paulo: IBRACON, 2011. cap. 13, p. 453-500.

ROSA, M. A. **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto a imobilização de cromo.** 2001. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.

SANCHEZ, A. G.; AYUSO, E. A.; BLAS, O. J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. **Clay minerals**, v. 34, p. 469-477, 1999.

SCHAEFER, C. O. **Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Civil. Florianópolis, 2007.

SCHIOPU, N.; TIRUTA-BARNA, L.; JAYRA E.; MÉHUE J.; MOSZKOWICZ, P. Modelling and simulation of concrete leaching under outdoor exposure conditions. **Science of the total environment.** v. 407, p.1613-1630, 2009.

SILVA, M. A. R. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais: estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização, 2007.** 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química: Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2007.

SILVEIRA, A.A. **Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado.** 2007. 227f. Tese (Doutorado em

Engenharia) Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SINGHAL, A; TEWARI, V.K.; PRAKASH, S. Characterization of stainless steel pickling bath sludge and its solidification/stabilization. **Building and Environment**, v. 43, p. 1010–1015, 2008.

SLOOT, Hans van der. Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal. **Trends in analytical chemistry**, v. 17, n. 5, p. 298-310, 1998.

SLOOT, Hans van der; HEASMAN, Leslie, QUEVAUVILLER, P. Harmonization of Leaching/Extraction Tests. Studies in Environmental Science. **Elsevier Science**. Bilthoven, v. 70, 1997.

SLOOT, Hans van der; DIJKSTRA, J.J. Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Material Based or Release Based Approach? Identical leaching mechanisms for different leaching materials, **ENC: Energy Commission of the Netherlands -C-04-060**, Petten, 56p, 2004.

SOPHIA, A. C.; KANCHANA, S. Assessment of the mechanical stability and chemical leachability of immobilized electroplating waste. **Chemosphere**, v. 58, p.75–82, 2005.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, p. 169-188, 2002.

STEGEMANN, J.A.; CÔTÉ, P.L. A proposed protocol for evaluation of solidified wastes. **The science of the total environmental**. v. 178, p. 103-110, 1996.

TOWNSEND, T.; JANG, Y. C.; TOLAYMAT, T. Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision Making. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. State University System of Florida, Gainesville, FL, USA. 2002.

TREZZA, M. A.; FERRAIUELO, M. F. Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI). **Cement and Concrete Research**. v. 33, n. 7, p. 1039–1045, 2003.

TREZZA, M.A.; SCIAN, A.N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**. v. 147, p. 188–196, 2007.

U.S. Department of the Interior - USGS. **Mineral commodity summaries 2014**. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey; 2014.

U.S. United States Environmental Protection Agency - EPA. Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation. EPA/600/R-09/148, Cincinnati, OH, 2009.

_____**Method 1311**: Toxicity characteristic leaching procedure. U.S, 1992.

____**Method 1310b**: Extraction procedure (ep) toxicity test method and structural integrity test. U.S., 2004.

VAN GERVEN, T.; DUTRE V.; GEYSEN D.; VANDECASTEELE, C. Use of Na and K as inert elements for the long-term leaching assessment of heavy metals from cementitious matrices containing waste material, In: DHIR, R. K; DYER, T. D, HALLIDAY, J. E. **Sustainable Concrete Construction**, Dundee, Scotland, 2002.p. 345-354.

VOLLPRACHT, A; BRAMESHUBER, W. Investigations on the leaching behaviour of irrigated construction elements. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 17, n. 5, p. 1177-1182, 2010.

WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the Significance of Calcium Hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 4, p. 647-654, 1991.

WAN, S.; VIPULANANDAN, C. Solidification/stabilization of Cr (VI) with cement. Leachability and XRD analyses. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.3, p.385-389, 2000.

WBCSD. The cement sustainability initiative: recycling concrete. In: Klee H editor. Geneva (Switzerland): **World Council for Sustainable Business Development**; 2009. p. 1–42.

WILES, C.C. A review of solidification/stabilization technology. **Journal of Hazardous Materials**, n. 14, p. 5-21, 1987.

YOUSUF, M.; MOLLAH, A.; VEMPATI, R.K.; LIN, T.-C.; COCKET, D.L. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. **Waste Management (Elmsford)**, vol.15, 2, p. 137-148, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND PELO FABRICANTE

Tabela 27 – Caracterização física, química e mecânica do cimento Portland CP V - ARI

Parâmetro	Lote 13 de março de 2014
Al ₂ O ₃ (%)	4,27
SiO ₂ (%)	19,27
Fe ₂ O ₃ (%)	2,78
CaO (%)	60,74
MgO (%)	4,66
SO ₃ (%)	2,94
Perda ao fogo (%)	2,67
CaO livre (%)	0,9
Resíduo insolúvel (%)	0,69
Equivalente alcalino (%)	0,61
Expansão à quente (mm)	0
Início de pega (h:min)	02:20
Fim de pega (h:min)	03:00
Água cons.normal (%)	28,5
Blaine (cm ² /g)	4.060
#200 (%)	0,4
#325 (%)	2,9
fc 1 dia (MPa)	23,5
fc 3 dias (MPa)	40,2
fc 7 dias (MPa)	43,4
fc 28 dias (MPa)	52,2
Massa específica (g/cm ³)	3,12

Fonte: Fabricante

APÊNDICE B – RESULTADO DA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DOS CONCRETOS

Tabela 28 – Resultados do ensaio de resistência a compressão dos concretos

Relação a/c	Referência (MPa)	Com 2% de Cr ₂ O ₃ (MPa)
0,42	47,9	41,3
0,42	55,3	39,0
0,42	48,1	32,9
0,53	28,9	43,6
0,53	30,9	44,8
0,53	29,4	44,3
0,65	27,1	27,3
0,65	23,5	29,2
0,65	24,5	27,4

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 29 – Resultado das médias dos resultados de resistência a compressão

Relação a/c	Média Referência (MPa)	Média com 2% de Cr ₂ O ₃ (MPa)
0,42	50,4	37,7
0,53	29,7	44,2
0,65	25,0	28,0

Fonte: Elaborada pela autora

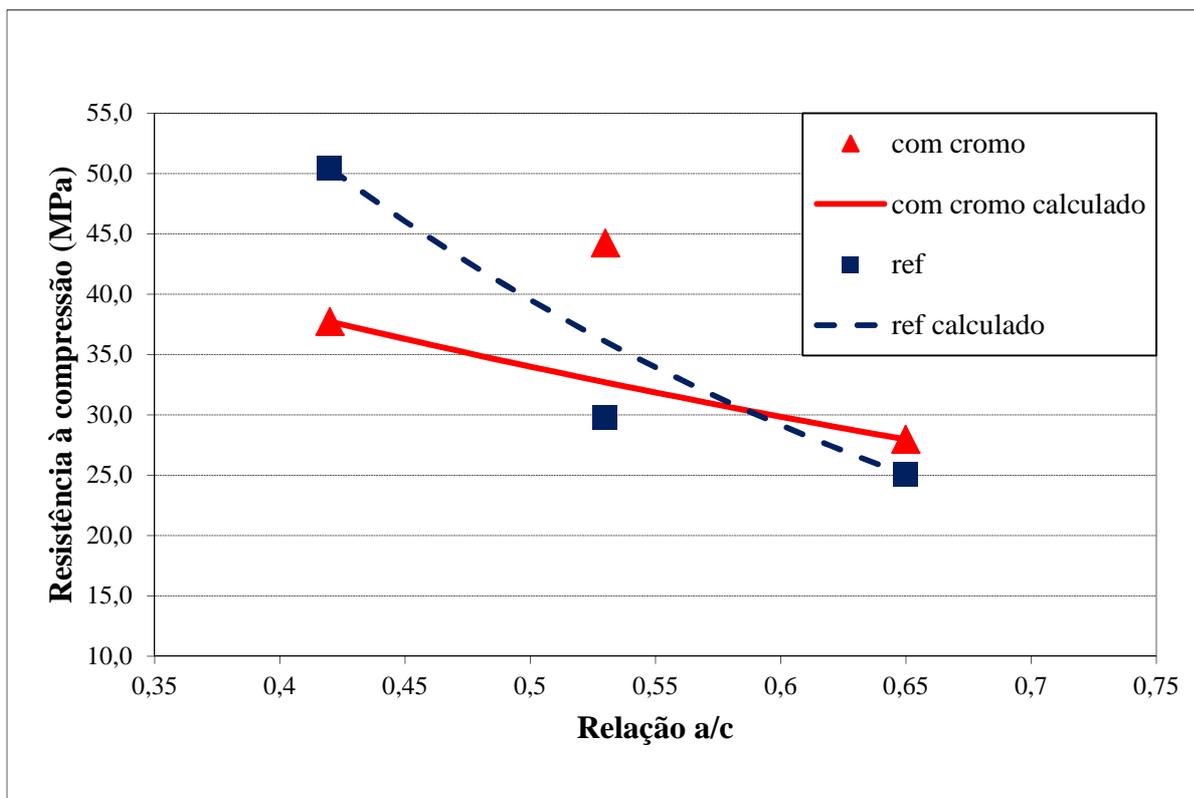


Figura 37 – Resistência a compressão dos concretos

Fonte: Elaborada pela autora

APÊNDICE C – RESULTADO DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE CONCRETOS DO LADO RUGOSO

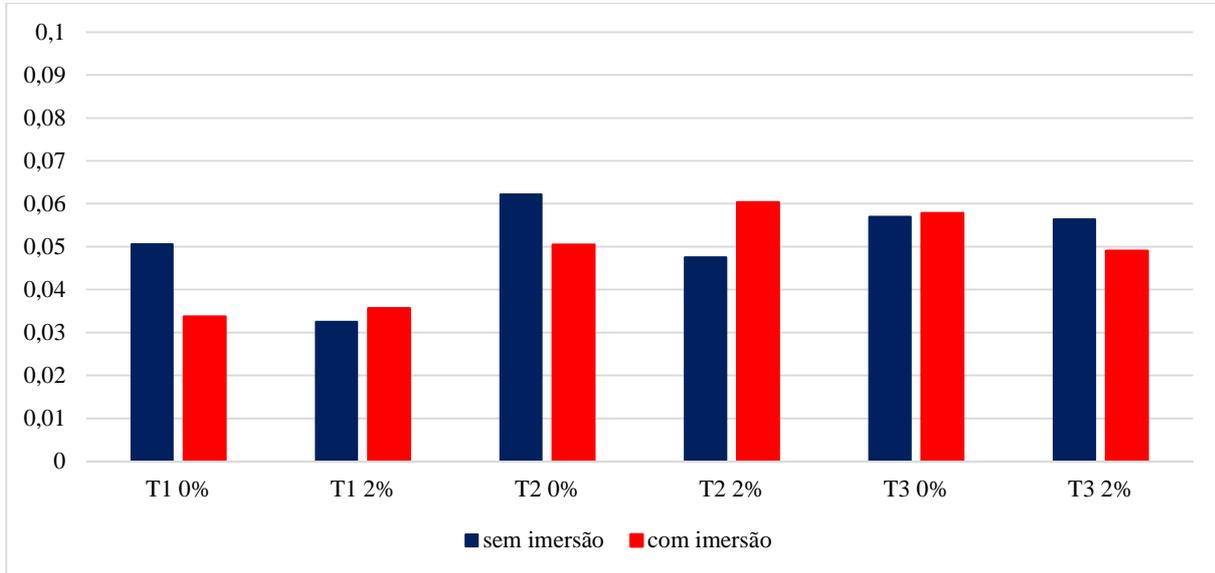


Figura 38 – Porosidade total das amostras de concreto do lado rugoso

Fonte: Elaborada pela autora

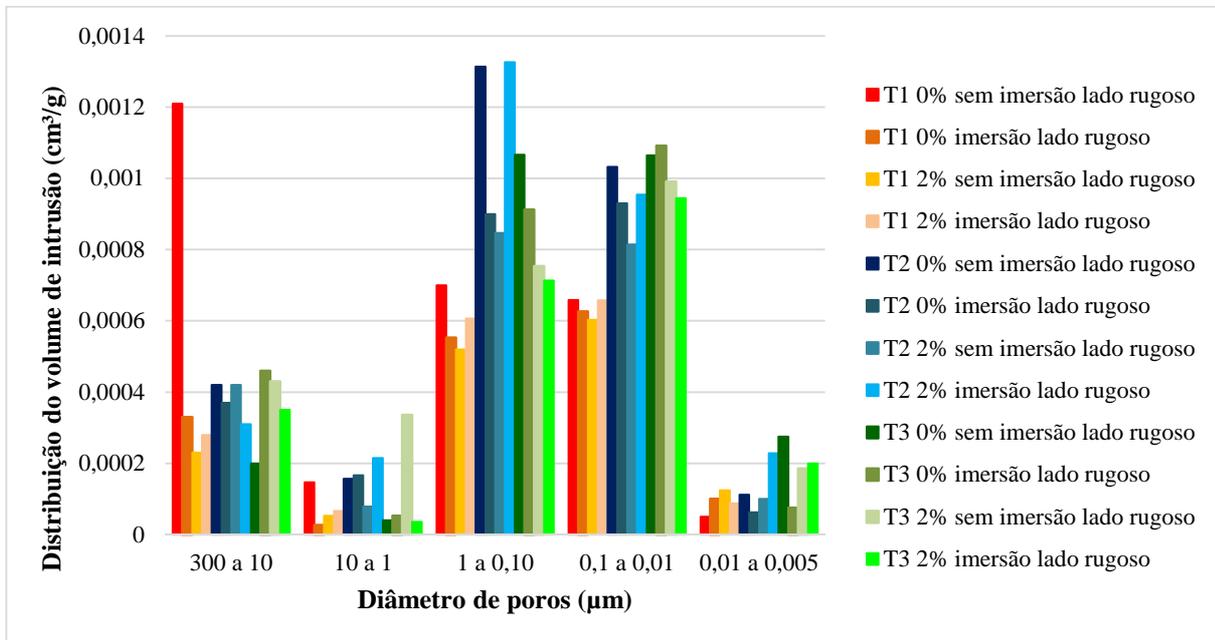


Figura 39 - Distribuição do volume de intrusão das amostras de concreto de acordo com o diâmetro de poros do lado rugoso

Fonte: Elaborada pela autora

