

João Marcos Miranda Vaillant

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS
PESADOS EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO
DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dra. Janaíde Cavalcante Rocha

Coorientador: Prof. Dr. Malik Cheriaf

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vaillant, João Marcos Miranda

Avaliação dos parâmetros de lixiviação de metais pesados em matriz de cimento Portland por meio da condutividade elétrica / João Marcos Miranda Vaillant ; orientadora, Janaíde Cavalcante Rocha ; co-orientador, Malik Cheriaf. - Florianópolis, SC, 2013.

247 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Lixiviação. 3. Condutividade elétrica. 4. Metais pesados. I. Rocha, Janaíde Cavalcante. II. Cheriaf, Malik. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

João Marcos Miranda Vaillant

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS
PESADOS EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND POR MEIO
DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 14 de agosto de 2013.

Prof. Roberto Caldas de Andrade Pinto, Dr.
Coordenador

Banca Examinadora

Prof^a Janaíde Cavalcante Rocha, Dr^a.-Ing (UFSC/ECV)
Orientadora

Prof. Malik Cheriaf, Dr.-Ing (UFSC/ECV)
Coorientador

Prof^a Elba Calesso Teixeira, Dr^a. (FEPAM/RS)

Prof. Jardel Gonçalves Pereira, Dr. (UFBA)

Prof. Armando Borges Castilho Júnior, Dr.(UFSC/ENS)

Prof. Luíz Roberto Prudêncio Júnior, Dr. (UFSC/ECV)

Prof. Phillippe Jean Paul Gleize, Dr. (UFSC/ECV)

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pela proteção e energia em toda jornada.

Á minha esposa Raquel que partilhou comigo todas as etapas e os momentos da vida acadêmica e pessoal. Sem a sua presença, este trabalho não seria possível!

Ao meu filho André, que cresce e me faz crescer a cada dia...

Aos meus orientadores, Prof. Dra. Janaíde Cavalcante Rocha e Prof. Dr. Malik Cheriaf pela oportunidade e pela acolhida generosa, também pela confiança e ensinamentos transmitidos. Em especial pelo respeito e dedicação a mim e ao projeto.

Aos professores Dr. Luiz Roberto Prudêncio Júnior, Dr. Ivo Padaratz e Dr. João Cardoso de Lima pelas ricas contribuições dadas durante a Qualificação. E aos professores Dra. Elba Calessio Teixeira, Dr. Jardel Pereira Gonçalves, Dr. Armando Borges de Castilhos Júnior, Dr. Luiz Roberto Prudêncio Júnior e Dr. Philippe Jean Paul Gleize por terem gentilmente aceito compor a Banca de defesa.

Aos colegas do Laboratório Valores, Caroline Venâncio, Cecília Ogliari, Eliz Manfroi, Jefferson Jacob, e outros tantos colegas que compartilharam o mesmo espaço e deixarão boas lembranças.

A todos os meus professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC, cujo ensinamento foi e será valioso na minha vida acadêmica.

Aos colegas funcionários do LMCC: Luiz Henrique, Renato Lapa e Roque Medeiros.

Aos coordenadores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da UFSC, pela atenção, simpatia e eficiência. Agradeço especialmente a Mari Vieira.

Á HOLCIN S.A na pessoa do Eng. Nelson Duarte Viana, pela colaboração nas análises químicas e na doação das amostras de cimento.

Ao CEFET-MG pelo investimento e estímulo para a minha capacitação.

Á Agência de Fomento CAPES pela bolsa de estudos que contribuiu grandemente para o sucesso dessa empreitada.

Ao CNPq pela ajuda financeira nos projetos de pesquisa desenvolvidos no Laboratório Valores.

RESUMO

Esta pesquisa analisou a condutividade elétrica como alternativa à obtenção de parâmetros de lixiviação de metais pesados em materiais cimentícios. Utilizaram-se corpos de prova cilíndricos de argamassas produzidas nos moldes recomendados para ensaios de resistência do cimento (NBR 7215:1997). O cimento escolhido foi do Tipo V e o agregado miúdo foi areia padrão. A contaminação das amostras se deu a partir de nitratos de metal pesado, por esta ser uma forma mais solúvel e susceptível à lixiviação. Foram utilizados nitratos de cromo, chumbo e zinco nas dosagens de 250 mg/kg, 500 mg/kg, 750 mg/kg e 1000 mg/kg. Os testes de lixiviação foram realizados de acordo com os procedimentos da norma holandesa NEN 7375:2004, na sua versão mais recente, no qual o extrato utilizado é a água deionizada. Trabalhou-se com tempos de cura variando de 28, 60 e 100 dias, para averiguação dessa influência sobre as taxas de liberação. As medidas da condutividade elétrica da solução lixiviada fazem parte dos procedimentos normalizados e servem para indicação da presença de elementos solubilizados. A condutividade elétrica da amostra monolítica foi tomada nos intervalos da troca do extrato a partir de eletrodos de cobre pressionados nas extremidades do corpo cilíndrico. Os equipamentos elétricos utilizados para leitura da condutividade do material consistiram de um gerador de tensão alternada e um medidor de corrente, posicionados em série. A tensão gerada foi fixada em 30 V e a frequência de 60 Hz, conforme a rede local. Os resultados mostraram existir semelhanças no comportamento à lixiviação das espécies e a condutividade elétrica, medida tanto na solução quanto no sólido. As correlações observadas permitiram a estimativa da concentração máxima de uma espécie qualquer disponível para liberação e, também, do tempo máximo decorrido até o seu esgotamento. Este procedimento pode substituir a realização dos ensaios prévios para determinação da disponibilidade de elementos susceptíveis à lixiviação. Os resultados parecem indicar não haver alteração na cinética de transporte das espécies iônicas ao longo do tempo e nem influência da concentração nesse movimento.

Palavras-chave: Lixiviação 1. Condutividade elétrica 2. Metais pesados 3.

ABSTRACT

This research examined the electrical conductivity as an alternative to obtaining parameters of metal leaching in cementitious materials. Cylindrical specimens of mortars produced in the manner recommended for testing the compressive strength of cement were used (NBR 7215:1997). The chosen cement was Type V, and the fine aggregate was default standard sand. The contamination of the samples occurred from heavy metal nitrates, as this is more soluble and susceptible form to leaching. Nitrates of chromium, lead and zinc in doses of 250 mg/kg, 500 mg/kg, 750 mg/kg and 1000 mg/kg were used. The leaching tests were performed according to standard procedures of the Dutch NEN 7375:2004, in its latest version, in which the liquid solvent used is deionized water. The cure times ranged from 28, 60 and 100 days to investigate its influence on rates of release. The measurements of the electrical conductivity of the leach solution are part of the standard procedures and serve to indicate the presence of solubilized elements. The electrical conductivity of monolithic sample was taken at the intervals of exchange of the liquid solvent from pressed copper electrodes at the ends of the cylindrical specimens. The electrical equipment used for reading the conductivity of the material consisted of an alternating voltage generator and a current meter positioned in series. The generated voltage was set at 30 V and the frequency of 60 Hz, according to the mains. The results showed similarities in the leaching behavior of the species and the electrical conductivity, measured both in solution and in the solid. The observed correlations allowed the estimation of the maximum concentration of any species available for release and also the maximum time elapsed until its exhaustion. This procedure can replace the prior tests for determining the availability of elements susceptible to leaching. The results seem to indicate there is neither change in the kinetics of transport of ionic species over time nor influence of the concentration in this movement.

Keywords: Leaching 1. Electrical conductivity 2. Heavy metals 3.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Indicação dos metais pesados em função de sua massa específica	30
Figura 2 – Relações empíricas do coeficiente de difusão com a porosidade	49
Figura 3 – Relações experimentais entre tortuosidade e porosidade segmentada	51
Figura 4 – Relações empíricas da difusividade do cálcio com a porosidade	51
Figura 5 – Relação da tortuosidade com a porosidade segmentada	52
Figura 6 – Ilustração do mecanismo de condução eletrolítica	55
Figura 7 – Condutividade molar em solução aquosa em função da raiz quadrada da concentração	57
Figura 8 – Correlação entre o Número de MacMullim (NM) e a densidade	67
Figura 9 – Condutividade elétrica em função da resistência iônica (J_M)	69
Figura 10 – Relações entre o coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica de concretos com e sem adição de cinza volante	70
Figura 11 – Relações entre coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica para concretos com adições pozolânicas ...	71
Figura 12 – Correlação entre o coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica de concretos com adições pozolânicas	71
Figura 13 – Relação da resistividade elétrica com a difusividade do Cl^- para argamassas com microssílica	72
Figura 14 – Esquema do equipamento para extração da água do poro de amostra sólida	75
Figura 15 – Influência do tipo e concentração de adições minerais sobre o Número de MacMullim das pastas de cimento	76
Figura 16 – Relação da resistividade com a porosidade para argamassas	77
Figura 17 – Esquema para determinação da resistividade de testemunhos de concreto	78
Figura 18 – Esquema do aparato para medida da resistência elétrica	79
Figura 19 – Condutividade elétrica versus o tempo de hidratação de pastas de cimento a diferentes temperaturas	80
Figura 20 – Esquema do aparato utilizado na medida da resistividade da pasta fluida sem contato com eletrodos	81

Figura 21 – Relações entre a concentração de íons, a resistividade da pasta e a relação $a/c=0,35$	81
Figura 22 – Fluxograma do procedimento experimental implementado	84
Figura 23 – Moldes cilíndricos e materiais preparados para moldagem	88
Figura 24 – Amostras acondicionadas para o período de cura	89
Figura 25 – Equipamento para filtração do extrato lixiviado	94
Figura 26 – Esquema para leitura de resistência elétrica das argamassas	96
Figura 27 – Montagem do ensaio de lixiviação e dos equipamentos de leitura da condutividade elétrica da amostra sólida	97
Figura 28 - Cinética de lixiviação de metais a partir da amostra sólida	98
Figura 29 – Concentrações médias de cobre, chumbo e zinco liberadas ao longo do tempo para os sistemas R#1-4 (a) e Pb1000#1-4 (b)	111
Figura 30 – Concentrações médias de cobre, chumbo e zinco liberadas cumulativamente ao longo do tempo para os sistemas R#1-4 (a) e Pb1000#1-4 (b)	112
Figura 31 - Cinética de lixiviação do cobre para os sistemas REF, Cr1000 e Pb1000	113
Figura 32 - Cinética de lixiviação do cobre entre sistemas replicados de referência e contaminados com 1000 mg/kg de cromo e chumbo	114
Figura 33 - Cinética da lixiviação do cobre para amostras de referência replicadas	115
Figura 34 - Comportamento da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada com o tempo para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000	116
Figura 35 - Comportamento da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada com o tempo, para as amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4	117
Figura 36 – Cinética da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000	118
Figura 37 – Cinética da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4	119
Figura 38 – Cinética da condutividade elétrica equivalente da	

solução lixiviada para dados da literatura	122
Figura 39 – Condutividade da amostra sólida com o tempo de lixiviação, para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000	123
Figura 40 – Condutividade acumulada da amostra sólida com o tempo de lixiviação para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000	124
Figura 41 – Condutividade da amostra sólida com o tempo de lixiviação para as amostras replicadas	124
Figura 42 – Condutividade acumulada da amostra sólida com o tempo de lixiviação para amostras replicadas	125
Figura 43 – Relações entre as medidas de condutividade elétrica equivalente na solução lixiviada e na amostra sólida	126
Figura 44 – Relações entre as medidas de condutividade elétrica equivalente na solução lixiviada e na amostra sólida para amostras replicadas	127
Figura 45 – Relações das concentrações de cobre, cromo e zinco com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para a amostra REF	129
Figura 46 - Concentrações médias de cobre liberadas com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4	129
Figura 47 - Relações das concentrações de cobre e zinco com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras contaminadas Cr1000 e Pb1000	130
Figura 48 – Concentrações acumuladas de cromo versus condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada, em amostras não contaminadas, para dados da literatura	131
Figura 49 – Cinética de liberação de espécies metálicas a partir da solução do poro para a amostra REF	133
Figura 50 – Cinética de liberação do cobre a partir da solução do poro para amostras replicadas, em valores médios	134
Figura 51 – Correlações obtidas na cinética de liberação de espécies metálicas da solução do poro para a amostra REF	135
Figura 52 – Cinética da condutância iônica do cálcio, cromo e cobre para a amostra REF	137
Figura 53 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre, para a amostra REF	137
Figura 54 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cobre e cromo para amostras de referência replicadas R#1-4	138
Figura 55 – Cinética da condutância iônica acumulada do cromo para dados da literatura	139

Figura 56 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para a amostra REF	141
Figura 57 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para as amostras de referência replicadas	141
Figura 58 – Cinética da condutância iônica do cromo experimental e prevista a partir das constantes de regressão	143
Figura 59 – Condutância iônica versus condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada das amostras de referência (REF e R#1-4) para os íons cálcio, cromo e cobre	144
Figura 60 – Condutância iônica do cromo versus condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para dados da literatura	145
Figura 61 – Condutância iônica versus condutividade elétrica equivalente da amostra sólida para um sistema de referência (REF)	146
Figura 62 – Variação do Número de MacMullin (NM) com a porosidade do sistema cimentício	155
Figura 63 – Taxa de imobilização do cobre, chumbo e zinco para argamassas contaminadas com zinco	160
Figura 64 - Taxa de imobilização do cobre, chumbo e zinco para argamassas contaminadas com cobre	160
Figura 65 – Taxa de imobilização do cromo, cobre e chumbo para argamassas contaminadas com chumbo	161
Figura 66 - Taxa de imobilização do cromo, cobre e chumbo para argamassas contaminadas com cromo	161
Figura 67 – Difusividade das espécies versus a porosidade de argamassas estudadas	164
Figura 68 – Difusividade das espécies versus porosidade de argamassas replicadas	165
Figura 69 - Variação do índice de lixiviação dos metais cromo (a) e cobre (b) com o aumento dos níveis de contaminação de cromo	166
Figura 70 – Cinética de liberação de cromo entre amostras contaminadas e não contaminadas para os sistemas de lixiviação prolongada (a) e de amostras replicadas (b)	167
Figura 71 – Concentrações liberadas de cromo, cobre e chumbo com o tempo de lixiviação prolongado em um sistema não contaminado	169
Figura 72 – Variações da condutividade elétrica da solução (a) e da amostra sólida (b) com o tempo de lixiviação, para sistemas contaminados e não contaminados	170
Figura 73 – Variação do pH com o tempo de lixiviação para	

sistemas contaminados e não contaminados	171
Figura 74 – Cinética de liberação de espécies iônicas a partir da amostra Cr500*	173

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição química de três cimentos europeus comuns	34
Quadro 2 - Desenvolvimento de fases cristalinas na suspensão de C_3S	39
Quadro 3 – Condutâncias iônicas equivalentes em diluição infinita a $25^{\circ}C$	59
Quadro 4 – Mobilidade iônica em solução aquosa (298 K)	60
Quadro 5 – Determinação das quantidades de nitrato no traço das argamassas	87
Quadro 6 - Representação das amostras confeccionadas na primeira etapa	90
Quadro 7 - Representação das amostras confeccionadas na segunda etapa	91
Quadro 8 - Representação das amostras confeccionadas na terceira etapa	92
Quadro 9 – Características físicas das amostras produzidas na primeira e na segunda etapas	102
Quadro 10 - Características físicas das amostras produzidas na terceira etapa (valores médios)	103
Quadro 11 - Condutividade elétrica e pH dos extratos lixiviados e solubilizados para amostras da segunda etapa	103
Quadro 12 - Análise química dos extratos lixiviados (NBR 10005: 2004) para a série de amostras contaminadas com cromo e chumbo (2ª etapa)	104
Quadro 13 - Análise química dos extratos lixiviados (NBR 10005: 2004) para a série de amostras contaminadas com cobre e zinco (2ª etapa)	105
Quadro 14 - Análise química dos extratos solubilizados (NBR 10006: 2004) para a série de amostras contaminadas com cromo e chumbo (2ª etapa)	106
Quadro 15 - Análise química dos extratos solubilizados (NBR 10006: 2004) para a série de amostras contaminadas com cobre e zinco (2ª etapa)	107
Quadro 16 - Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra REF	108
Quadro 17 - Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra Cr1000	110
Quadro 18 - Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra Pb1000	110

Quadro 19 - Determinação do tempo necessário para esgotamento total das espécies metálicas presentes na matriz cimentícia	120
Quadro 20 - Determinação do tempo necessário para esgotamento total das espécies metálicas em amostras com diferentes porosidades	121
Quadro 21 - Estatística dos resultados de NM para as amostras replicadas	128
Quadro 22 - Concentrações residuais na solução do poro após liberações periódicas	133
Quadro 23 - Condutância iônica de espécies presentes na amostra REF calculada para cada período de extração	136
Quadro 24 - Condutância iônica calculada a partir de Sloop et al. (2001)	140
Quadro 25 - Fator de condutância iônica das espécies ($S.cm^2$) para as amostras R#1-4	142
Quadro 26 - Fator de condutância iônica corrigido para as amostras R#1-4	142
Quadro 27 - Coeficiente de difusão determinado pela norma NEN 7375: 2004 para amostras de referência da segunda e terceira etapas	148
Quadro 28 - Coeficientes de difusão determinados pela norma NEN 7375:2004 para a amostra R30*	149
Quadro 29 - Coeficientes de difusão determinados pela ANS 16.1 para a amostra REF	150
Quadro 30 - Coeficientes de difusão determinados pelo método proposto por Schwantes e Batchelor (2006)	151
Quadro 31 - Coeficientes de difusão determinados pela equação de Nerst-Einstein modificada	153
Quadro 32 - Coeficientes de difusão determinados pela equação de Nerst-Einstein remodelada	154
Quadro 33 - Difusividade e retenção química (R) de espécies metálicas no sistema de referência (R#1)	157
Quadro 34 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 1000 ppm	158
Quadro 35 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 750 ppm	158
Quadro 36 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 500 ppm	159
Quadro 37 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 250 ppm	159
Quadro 38 - Taxa de imobilização do chumbo para amostras replicadas do sistema Pb1000	162

Quadro 39 - Difusividade (m^2/s) de espécies metálicas em relação à porosidade do sistema	163
Quadro 40 - Difusividade (m^2/s) de espécies metálicas em relação aos níveis de contaminação de cromo	165
Quadro 41 - Difusividade (m^2/s) de espécies metálicas em relação aos níveis de contaminação de cromo e chumbo, para amostras com lixiviação prolongada (1ª etapa)	166
Quadro 42 - Difusividade (m^2/s) das espécies obtidas pelo método NEN 7375: 2004 para amostras da 1ª etapa	166
Quadro 43 - Variações nas concentrações de metais para as amostras de referência replicadas	175
Quadro 44 - Variações nas medidas de condutividade elétrica para as amostras replicadas (3ª etapa)	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de metais pesados no cimento	31
Tabela 2 – Efeitos dos metais pesados nas propriedades do cimento	32
Tabela 3 – Limites máximos permissíveis para avaliar o critério de imobilização dos contaminantes nos ensaios de lixiviação e solubilização	33
Tabela 4 – Condutividade molar de eletrólitos a 25°C em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$	57
Tabela 5 – Coeficientes de condutividade (G) a 25°C para algumas espécies iônicas	69
Tabela 6 – Valores da difusão efetiva do Cl^- (D_{eff}), da permeabilidade da água (K) e da condutividade elétrica volumétrica (bulk) para argamassas com 450 dias (20°C)	78
Tabela 7 – Composição química do cimento CP V-ARI	85
Tabela 8 – Teores de metais totais detectados na amostra de cimento CP V-ARI	85
Tabela 9 - Concentrações máximas esperadas para liberação, em mg/l	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANS – American Nuclear Society
ANC – Capacidade de Neutralização Ácida
C₃A – Aluminato tricálcio
CSH – Silicato hidratado de cálcio
EDX – Energia Dispersiva de Raio-X
E/S – Sistema de estabilização e solidificação de resíduos
ICP – Espectroscopia de Emissão Atômica
HOLCIM – Holderbank Cimentos
NEN – Netherlands Normalisation Institute Standard
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
a/c – Relação água e cimento
EPA – Environmental Protective Agency
EA – Environmental Agency
ACID – Accelerated chloride íon diffusion test method
AASHTO – American Association of State Highway and Transport Officials
IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológica
DEMAT/CEFETMG – Departamento de Engenharia de Materiais/Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
VALORES/UFSC – Laboratório de Valorização de Resíduos/Universidade Federal de Santa Catarina
RESOTEC – Divisão da Holcim Brasil para aproveitamento de resíduos
TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
c -	Concentração volumétrica	mg/l
t -	Tempo decorrido na lixiviação	seg
x -	Distância percorrida pelo íon em difusão	m
D _e -	Coefficiente de difusão efetivo	m ² /s
V -	Volume da amostra	m ³
S -	Área superficial da amostra	m ²
a _n -	Massa de contaminante lixiviado	mg
A ₀ -	Massa de contaminante inicial disponível para lixiviação	mg
t _n -	Tempo de lixiviação decorrido até o período n	seg
M _t -	Massa de contaminante lixiviada num tempo determinado	mg
M ₀ -	Massa de contaminante inicial na amostra	mg
D _{obs} -	Difusividade observada	m ² /s
L -	Relação entre o volume e a área de superfície exposta à lixiviação	m
S -	Inclinação da reta de regressão entre a fração lixiviada cumulativa da espécie iônica e a raiz quadrada do tempo	-
E -	Condutância elétrica do material	S.cm ²
C _h -	Condutividade elétrica do material homogêneo	S/cm
A -	Área de superfície da amostra perpendicular ao movimento dos íons ou corrente	m ²
L -	Comprimento da amostra no sentido do fluxo da corrente	m
D _i -	Coefficiente de difusão de uma espécie iônica	m ² /s
R -	Constante dos gases	J/K.mol
T -	Temperatura	Kelvin
F -	Constante de Faraday	J/V.mol
f _i e j _i -	Densidade de fluxo molar da espécie iônica	mol/m ³
c _i -	Concentração da espécie na fase fluida	mol/m ³
I _c e z _i -	Carga iônica (valência)	-
ΔY -	Diferença de potencial aplicado	Volt
δV -	Campo elétrico	v/m
L -	Espessura da amostra sólida	m
K -	Condutividade elétrica	S/cm

P -	Resistividade elétrica	$\Omega \cdot \text{cm}$
Λ -	Condutividade molar	$\text{S} \cdot \text{cm}^2$
C_E -	Concentração de soluto	Eg/l
Λ_0 -	Condutividade molar limite	$\text{S} \cdot \text{cm}^2$
λ_0^+ -	Condutância iônica equivalente do cátion	$\text{S} \cdot \text{cm}^2$
λ_0^- -	Condutância iônica equivalente do ânion	$\text{S} \cdot \text{cm}^2$
C -	Concentração do eletrólito	Mol/l
u^+ -	Mobilidade iônica do cátion	$\text{m}^2 \cdot \text{s/V}$
u^- -	Mobilidade iônica do ânion	$\text{m}^2 \cdot \text{s/V}$
t^+ -	Número de transporte do cátion	-
t^- -	Número de transporte do ânion	-
J_i -	Fluxo de massa de uma espécie iônica através de um plano normal ao movimento	$\text{mg/m}^2 \cdot \text{s}$
D_0^+ -	Coefficiente de difusão do cátion em solução aquosa ...	m^2/s
D_0^- -	Coefficiente de difusão do ânion em solução aquosa ...	m^2/s
ρ -	Resistividade do concreto	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_m -	Resistividade da pasta	$\Omega \cdot \text{cm}$
V_m -	Fração volumétrica da pasta	cm^3
F -	Fator de formação de Archie	-
R_0 -	Resistividade elétrica do material poroso	$\Omega \cdot \text{cm}$
R_w -	Resistividade elétrica da solução do poro do material	$\Omega \cdot \text{cm}$
E -	Condutância elétrica do material poroso	S
C_s -	Condutividade elétrica do material sólido poroso	S/cm
C_p -	Condutividade elétrica da solução do poro do material sólido	S/cm
A_p -	Área do poro perpendicular à direção do fluxo de corrente	cm^2
L_p -	Comprimento do poro na direção do fluxo de corrente	cm
τ -	Tortuosidade da rede porosa do material	-
ε -	Porosidade do material	%
NM -	Número de MacMullin	-
D_m -	Difusividade molecular em solução limite (D_0)	m^2/s
R_s -	Resistividade elétrica do material poroso	$\Omega \cdot \text{cm}$
R_p -	Resistividade elétrica da solução do poro do material sólido	$\Omega \cdot \text{cm}$
σ_{calc} -	Condutividade elétrica da solução lixiviada	S/cm
J_M -	Resistência iônica da espécie	mg/l
G_i -	Coefficiente empírico da espécie iônica	-
ρ_{concreto} -	Resistividade elétrica do concreto	$\Omega \cdot \text{cm}$
R_{medida} -	Resistência medida entre duas placas de eletrodos	Ω

- B - Área da superfície de contato com o eletrodo de placa cm^2
- L - Altura da amostra ou distância entre os eletrodos de placa cm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2	HIPÓTESE	25
1.3	OBJETIVOS	25
1.4	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÕES	26

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE METAIS PESADOS NO CIMENTO	29
2.2	SISTEMAS DE IMOBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS	34
2.3	ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZ CIMENTÍCIA	35
2.3.1	Imobilização do chumbo	37
2.3.2	Imobilização do cobre	39
2.3.3	Imobilização do cromo	39
2.3.4	Imobilização do níquel	41
2.3.5	Imobilização do zinco	41
2.4	AVALIAÇÃO DE SISTEMAS E/S	42
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	43
2.5.1	Influência da estrutura porosa sobre a difusividade iônica	48
2.6	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	52
2.6.1	Condução iônica	53
2.6.2	Variação da condutividade molar em função da concentração	56
2.6.3	Condutividade independente dos íons	57
2.6.4	Condutividade e velocidade iônica	59
2.6.5	Condutividade e número de transporte	61
2.6.6	Condutividade e difusão iônica	62
2.7	A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO PORTLAND	64
2.7.1	Generalidades	64
2.7.2	Correlações da condutividade elétrica com o coeficiente de difusão iônica	70
2.7.3	Considerações sobre o Número de MacMullin	72
2.7.4	Outras aplicações da condutividade elétrica em concretos	74

3 MATERIAIS E MÉTODOS DE PESQUISA

3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	84
3.1.1	Aglomerante	84

3.1.2	Agregado miúdo	85
3.1.3	Água de amassamento	85
3.1.4	Metal pesado	86
3.2	PRIMEIRA ETAPA	87
3.2.1	Argamassa 1:3	88
3.3	SEGUNDA ETAPA	90
3.3.1	Argamassa 1:2	90
3.4	TERCEIRA ETAPA	91
3.5	OBTENÇÃO DOS EXTRATOS LIXIVIADOS E SOLUBILIZADOS	92
3.6	OBTENÇÃO DOS EXTRATOS LIXIVIADOS NO TESTE DE TANQUE	93
3.7	ANÁLISE QUÍMICA	95
3.8	MEDIDA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	95
3.9	CRITÉRIOS PARA ANÁLISE DOS DADOS	97
4	ANÁLISE DOS DADOS	
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS	101
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	103
4.3	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE TANQUE (NEN 7375:2004)	107
4.3.1	Concentrações liberadas	108
4.3.2	Condutividade elétrica da solução lixiviada	115
4.3.3	Condutividade elétrica da amostra monolítica	123
4.4	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E CONCENTRAÇÃO IÔNICA	128
4.4.1	Na solução lixiviada	128
4.4.2	Na amostra sólida	132
4.5	CONDUTÂNCIA IÔNICA DAS ESPÉCIES	135
4.6	COEFICIENTE DE DIFUSÃO IÔNICA	146
4.6.1	NEN 7375:2004	147
4.6.2	ANSI/ANS 16.1	149
4.6.3	Método de Schwantes e Bachelor (2006)	150
4.6.4	Equação de Nernst e Einstein	151
4.7	IMOBILIZAÇÃO OU RETENÇÃO DE METAIS	156
4.8	IMPACTO DA POROSIDADE NA DIFUSIVIDADE DAS ESPÉCIES	162
4.9	IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO NA DIFUSIVIDADE DAS ESPÉCIES	165
4.10	CONSIDERAÇÕES SOBRE O FINAL DA LIXIVIAÇÃO	168

4.11	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REPETIBILIDADE DOS DADOS	174
5	CONCLUSÃO	
5.1	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	179
	REFERÊNCIAS	181
	ANEXOS	193

1 INTRODUÇÃO

Esta tese trata de uma pesquisa desenvolvida com foco na aplicação da condutividade elétrica para determinação dos parâmetros de lixiviação¹ de metais pesados em matriz de cimento Portland. Neste capítulo, será feita uma contextualização da pesquisa, apresentada sua hipótese, descritos os objetivos a serem alcançados e, por fim, apresentam-se as justificativas do trabalho e as possíveis contribuições que ele pretende promover.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A utilização de materiais cimentícios para incorporação de resíduos é uma técnica consolidada pelas agências ambientais no sentido de reduzir os impactos causados pelos metais pesados ao meio ambiente (ENVIRONMENTAL PROTECTIVE AGENCY - EPA, 1999; ENVIRONMENTAL AGENCY - EA, 2004). Esse processo vem sendo divulgado como sistema de estabilização e solidificação (E/S) de resíduos, em que a estabilização é entendida como um processo químico de imobilização que se dá por meio de reações químicas entre os produtos de hidratação do cimento e os componentes tóxicos inseridos na matriz. O mecanismo de solidificação é um processo físico de encapsulamento dos componentes tóxicos, em que esses são confinados em poros não conectados e, dessa forma, são permanentemente aprisionados na matriz sólida (EPA, 1999; BATCHELOR, 2006; CHEN et al, 2008).

Advoga-se que a difusão é o mecanismo de transporte químico predominante na lixiviação natural de espécies iônicas em meio poroso, embora ele não seja o único (CHATTERJI, 1999; SNYDER E MARCHAND, 2001; LUPING E NILSSON, 2001; CERNY E ROVNANIKOVA, 2002). Daí, o modelo matemático mais simples para representar esse movimento de transporte das espécies é a Lei de Fick. Esse modelo, no entanto, foi desenvolvido para difusão de moléculas (não-iônico) e apresenta limitações inerentes a sua aplicação em material cimentício. Diante disso, alguns autores vêm sugerindo o emprego de uma abordagem mais completa baseada na equação de Nernst-Planck ou Nernst-Einstein (CHATTERJI, 1999; SNYDER E MARCHAND, 2001; LUPING

¹ Neste trabalho, parâmetros de lixiviação é o termo usado para fazer referência às variáveis envolvidas nos mecanismos de transporte de massa que ocorrem durante a lixiviação, tais como: concentração disponível da espécie, tempo para liberação total da espécie, estrutura porosa e coeficiente de difusão da espécie.

E NILSSON, 2001; CERNY E ROVNANIKOVA, 2002; OH E JANG, 2004; entre outros). Essa abordagem leva em conta o efeito de um campo elétrico atuando sobre as partículas carregadas.

Entretanto, a Lei de Fick é predominante entre os modelos matemáticos existentes para avaliação da eficiência de um sistema de estabilização e solidificação (E/S) de resíduos em matriz cimentícia. Os parâmetros do modelo são normalmente obtidos através de teste de lixiviação semidinâmica em laboratório, no qual o coeficiente de difusão da espécie iônica é determinado. Esse parâmetro permite inferir o comportamento do material solidificado residual ao longo do tempo, relativamente à liberação de íons perigosos ao meio ambiente.

Com a evolução dos estudos, surgiram procedimentos normalizados para realização dos testes de lixiviação associados a uma equação baseada na Lei de Fick para calcular o coeficiente de difusão efetivo. O termo efetivo refere-se ao movimento da espécie em difusão que, nesse caso, é estacionário ou permanente. Isso significa dizer que não há reações químicas interferindo no movimento da partícula. As normas mais difundidas atualmente para testes de lixiviação em matriz cimentícia são da *American Nuclear Society* (ANS 16.1: 1986) e da *Environmental Agency* (NEN 7375:2004). Essa última trata-se na verdade da norma NEN 7345:1995 da Agência Ambiental Holandesa que lançou um método específico para obtenção do coeficiente de difusão de espécies iônicas a partir de amostras monolíticas ou moldadas. O método é conhecido como Teste do Tanque, no qual uma amostra do material é submetida à lixiviação por imersão.

Nesse método, o coeficiente é obtido a partir da dinâmica de liberação das espécies iônicas observada na solução lixiviada, nos intervalos periódicos de tempo, num total de oito (8) extrações, até 64 dias de ensaio. Essa norma, entretanto, tem caráter provisório, o que significa que ainda existem estudos sendo realizados para seu aperfeiçoamento.

Segundo Batchelor (1990; 2006), o método mais adequado para determinação do coeficiente de difusão das espécies iônicas em materiais à base de cimento é por meio da medida da condutividade elétrica do sólido e da solução aquosa presente nos poros. A primeira é uma medida de fácil e rápida obtenção com a utilização de equipamentos e técnicas simples. A segunda medida - condutividade elétrica da água do poro do material sólido - é muito mais complexa e, às vezes, impossível de se obter (M^{AC}CARTER, 2000; S^{NY}DER, 2003). Daí vem a dificuldade de aplicação dessa técnica e o surgimento de propostas de métodos analíticos, baseados na teoria dos eletrólitos no intuito de fornecer uma medida estimada desse parâmetro (S^{NY}DER, 2003).

1.2 HIPÓTESE

É hipótese deste trabalho que a condutividade elétrica, medida tanto na solução do tanque quanto no material cimentício, sejam parâmetros eficazes para a determinação da cinética de liberação iônica. Essas medidas são facilmente obtidas e possuem relação com a concentração de eletrólitos. Além disso, a condutividade do material possui estreita relação com sua microestrutura e, portanto, devem representar melhor a difusividade dos elementos e, assim, evitar divergências entre métodos.

Nesse contexto, essa pesquisa será focada na obtenção dos parâmetros de difusão a partir da condutividade elétrica da solução lixiviada e da amostra monolítica. A partir das relações de condutividade e concentração obtidas, espera-se poder estimar a condutância de cada espécie para uso na equação de Nernst-Einstein.

Assim, na existência de uma relação da condutância do íon com a condutividade equivalente da solução ou da amostra monolítica, como parece ser o caso, talvez seja possível estabelecer também estimativas indiretas da concentração total das espécies disponíveis para lixiviação, a partir dos novos parâmetros.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa é encontrar um método alternativo para obtenção de parâmetros de lixiviação de metais pesados em matriz cimentícia, baseado nas variações da condutividade elétrica do sistema, que possa ser utilizado nos diversos modelos existentes.

Como objetivos específicos pretende-se:

a) Avaliar:

- influência dos níveis de incorporação de metais pesados na liberação (transporte) destes a partir da matriz cimentícia;
- influência da concentração de metais pesados na cinética de lixiviação e na condutividade elétrica da matriz sólida;
- relação da condutividade elétrica obtida na solução lixiviada e na amostra sólida com as respectivas concentrações dos íons presentes;
- relação entre a difusividade molecular e a difusividade efetiva em materiais cimentícios.

b) Determinar:

- tempo necessário para esgotamento das espécies metálicas (t_{esg});

- a concentração máxima das espécies metálicas disponíveis no sistema (C_0);
- o coeficiente de difusão efetivo das espécies metálicas (D_e);
- níveis de condutividade da amostra sólida para o esgotamento (σ_{\max}).

Estes objetivos podem ser desdobrados nos seguintes questionamentos:

- a) Quais informações podem ser obtidas a partir da condutividade elétrica com as concentrações de metais presentes na solução lixiviada e na matriz sólida?
- b) Como obter o parâmetro de condutividade elétrica da espécie iônica para aplicação na equação de Nernst-Einstein?
- c) Qual a concentração total de uma espécie iônica será liberada do material cimentício contaminado?
- d) Qual será a taxa de imobilização de metais pesados na matriz cimentícia?
- e) Qual é o tempo de lixiviação necessário para esgotamento total das espécies iônicas?

1.4 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÕES

Acredita-se que os subsídios fornecidos pelos procedimentos metodológicos e as análises dos resultados viabilizem algumas possibilidades inéditas de contribuição dessa pesquisa. Embora não seja objetivo desse estudo propor modificações às normas de lixiviação existentes, pode-se perceber que existem lacunas em alguns de seus procedimentos, em especial no que diz respeito à disponibilidade dos elementos e ao tempo de esgotamento. Por isso, os resultados aqui obtidos certamente poderão servir de insumo para revisões futuras das normas existentes ou mesmo para criação de outra, em território brasileiro.

A obtenção do coeficiente de difusão conforme estabelecido nos métodos existentes, pode não representar a quantidade real de massa iônica lixiviada. Esse coeficiente representa apenas a fração transportada por difusão, que pode corresponder apenas a uma parcela do total lixiviado, ou seja, são desprezadas as quantidades lixiviadas por lavagem superficial, dissolução e esgotamento.

A propósito do esgotamento, acredita-se que este mereça uma atenção maior no contexto da lixiviação considerando que o tempo de ensaio não é longo o suficiente para representar o esgotamento total de algumas espécies. Existe também a possibilidade de que esse processo (o

esgotamento) se estenda para além dos 64 dias de modo que as quantidades transportadas sejam bastante relevantes para serem desprezadas.

Outra discussão dessa pesquisa será no âmbito da avaliação das concentrações das espécies disponíveis para lixiviação. As concentrações disponíveis são um parâmetro importante no cálculo do coeficiente de difusão baseado na Lei de Fick, que pode ser obtido experimentalmente a partir de outro método padronizado pela norma holandesa NEN 7371: 2004. Esse procedimento, no entanto, mostra-se bastante agressivo² e mede quantidades muito conservadoras dos metais, ou seja, não mede apenas aqueles íons que realmente estão disponíveis para liberação. Por outro lado, as quantidades obtidas no acumulado lixiviado ao final do último período de extração estabelecido pela norma NEN 7375:2004, também não é real, pois haverá ainda quantidades significativas de material a ser lixiviado, como indica esta pesquisa.

Existem, portanto, dois testes a serem realizados para a obtenção do que se chamou “parâmetros de lixiviação”. Entende-se que ambos não conseguem traduzir com eficiência a dinâmica da lixiviação de metais a partir dos materiais cimentícios. Com a introdução da condutividade elétrica como um novo parâmetro de análise, acredita-se ser possível contribuir para que se obtenha, de uma forma mais simples e objetiva, aqueles parâmetros de interesse no processo de lixiviação de metais, como o tempo para esgotamento (t_{esg}) e a concentração máxima esperada ($C_{máx}$). Talvez seja possível, ainda, a obtenção de um coeficiente ou fator relativo à rede porosa do material.

² Perspectiva de Batchelor (2006).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são estabelecidos os fundamentos teóricos que orientam a análise dos dados coletados por esta pesquisa.

Inicialmente são apresentadas algumas considerações sobre a presença dos metais pesados nos cimentos e a sua imobilização na matriz hidratada. Esse estudo objetiva contextualizar, justificar e evidenciar a relevância desta pesquisa no contexto da Construção Civil, direcionada aos materiais e processos construtivos.

Em seguida, abordam-se os mecanismos de lixiviação e, em especial, a difusão iônica em materiais cimentícios, destacando os principais fatores que influem nessa forma predominante de transporte de massa. Destacam-se, também, algumas formulações matemáticas existentes para a medida da intensidade desse transporte, que é representado pelo coeficiente de difusão.

Na sequência, apresentam-se os fundamentos teóricos da condutividade elétrica, parâmetro chave deste estudo, e mostradas as suas principais aplicações no contexto da Construção Civil, existentes na literatura mundial. Esse tópico pretende salienta a lacuna existente no campo de aplicação da condutividade elétrica para, posteriormente, reforçar as contribuições deste trabalho.

2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE METAIS PESADOS NO CIMENTO

O termo metal pesado ainda encontra diferentes conotações em função do contexto e da área de conhecimento em que é utilizado. As definições mais comuns baseiam-se na densidade do elemento, classificando como metal pesado aqueles situados acima de $3,5 \text{ g/cm}^3$ como o chumbo, zinco e cobre. A incerteza no uso desse conceito é reflexo da evolução do entendimento e da incorporação de novos critérios (LIMA E MERÇON, 2011). A Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU) considera, no entanto, os metais pesados como aqueles que possuem peso específico maior do que o titânio, que é $4,52 \text{ g/cm}^3$ (CARPIO, 2005). Tendo em vista o contexto desse estudo, os metais pesados podem ser considerados aqueles com densidade maior do que $3,5 \text{ g/cm}^3$, conforme destacado na Figura 1.

materiais e combustíveis residuais na fabricação de cimento não aumentam os níveis de metais pesados no clínquer. Segundo Carpio (2005), os testes de lixiviação realizados com cimentos fabricados com e sem resíduos apresentaram os mesmos resultados.

A quantidade de metais pesados encontrados no clínquer estão contidos em uma pequena parcela do total dos minerais identificados, em torno de 3-4%. Os principais elementos metálicos encontrados nestes minerais, os chamados elementos traços, são o cloro (Cl), o cromo (Cr), o zinco (Zn) e o chumbo (Pb). Estes elementos se apresentam em baixos níveis de concentrações, menores do que 0,02% ou 100 ppm, conforme citado em Carpio (2005).

Para que não houvesse alterações significativas no processo de produção de clínquer, foi necessário estabelecer limites máximos de aceitação de alguns metais pesados na composição do cimento. Carpio (2005) apresenta uma tabela dos valores máximos para estas concentrações (Tabela 1). Segundo o autor, e com base na Tabela 1, os elementos mais frequentemente encontrados nas matérias primas dos cimentos brasileiros são o zinco (Zn), o vanádio (V), o cromo (Cr), o chumbo (Pb) e o cloro (Cl).

No estudo de Barthy, citado por Carpio (2005), são descritos alguns dos principais efeitos que os metais pesados podem causar nas propriedades do cimento (Tabela 2).

Tabela 1 – Concentração de metais pesados no cimento

Metal	Níveis aceitáveis (ppm)
Antimônio	50.000
Arsênio	200
Bário	50.000
Cádmio	1.000
Cromo III	50.000
Cromo VI	100
Chumbo	5.000
Mercúrio	5.000
Níquel	-
Selênio	-
Tálio	10.000

Fonte: CARPIO (2005)

Tabela 2 – Efeitos dos metais nas propriedades do cimento

Metal	Níveis aceitáveis (ppm)
Antimônio	Informação não disponível
Arsênio	Retarda a hidratação
Bário	Ativa a hidráulidade, melhora o desempenho
Cádmio	Oxida na medida em que a mistura é retardada
Cromo	Aumenta a resist. inicial, provoca a expansão dos sulfatos
Chumbo	Retarda a hidratação, mas a resist. final e razoável
Mercúrio	Sem efeitos
Níquel	Incrementa a resist. e os sais solúveis funcionam como aceleradores
Selênio	Informação não disponível
Tálio	Informação não disponível
Vanádio	Aumenta a hidráulidade, provoca a expansão dos sulfatos
Zinco	Oxida na medida em que a mistura é retardada, baixa resist. inicial mas altas resist. finais

Fonte: CARPIO (2005)

Em Brito e Soares (2009) encontra-se uma relação com os limites máximos permissíveis para presença de alguns metais pesados nos ensaios de lixiviação e solubilização, conforme prescrito nas normas e legislação brasileiras (Tabela 3). Os valores dados em mg/kg tem o objetivo de avaliar a imobilização do resíduo em uma matriz solidificada.

Além dos estudos mencionados, existem outros que tratam exclusivamente do comportamento à lixiviação dos metais pesados em materiais cimentícios. Destacam-se especialmente os estudos de De Groot e Sloot (1992) e Sloot et al (2001). Neste último trabalho os autores concluíram que o teor de elementos traços no cimento não possuem relação direta com as características de lixiviação e, por isso, não seriam bons indicadores da qualidade ambiental dos materiais cimentícios. Neste mesmo estudo, os autores apresentam resultados de lixiviação realizadas em 12 diferentes variedades de cimento europeu, cujos resultados poderão ser explorados para comparação com os dados desta pesquisa. Naturalmente, aqueles autores apresentaram também os teores dos elementos traços encontrados nos cimentos. O Quadro 1 apresenta um destaque para três tipos de cimento comum (clinquer, gesso e filler) utilizado no estudo. Este tipo de cimento tem as mesmas características daquele que foi utilizado nesta pesquisa.

Tabela 3 – Limites máximos permissíveis para avaliar o critério de imobilização dos contaminantes nos ensaios de lixiviação e solubilização

	Lixiviação		Solubilização	
	(mg/l)	(mg/kg)	(mg/l)	(mg/kg)
Arsênio	1,0	20,0	0,01	0,04
Alumínio	0,2	4,0	0,2	0,8
Bário	70,0	1400,0	0,7	2,8
Cádmio	0,5	10,0	0,005	0,03
Chumbo	1,0	20,0	0,01	0,02
Cobre	2,0	40,0	2,0	8,0
Cromo total	5,0	100,0	0,05	0,2
Ferro	0,3	6,0	0,3	1,2
Fluoreto	150,0	3000,0	1,5	6,0
Manganês	0,1	2,0	0,1	0,4
Mercúrio	0,1	2,0	0,001	0,004
Níquel	0,02	0,4	0,02	0,08
Nitrato	10,0	200,0	10,0	40,0
Nitrito	1,0	20,0	1,0	4,0
Prata	5,0	25,0	0,05	0,2
Selênio	1,0	20,0	0,01	0,04
Zinco	5,0	100,0	5,0	20,0

Fonte: adaptado de BRITO e SOARES (2009)

Quadro 1 – Composição química de três cimentos europeus comuns

	Elementos traços (ppm) Sloot et al (2001)		
	A1	A2	A3
As	2,3	10,2	4,5
Cd	0,15	0,51	0,38
Cr	92	129	70
Cu	16	16,3	14
Mn	676	329	364
Mo	<1	<1	5
Sb	<1	<1	<1
Ti	<0,5	<0,5	<0,5
V	73	34	30
Zn	33	30	43

2.2 SISTEMAS DE IMOBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS

O processo de estabilização/solidificação (E/S) é uma combinação de misturas de resíduos com agentes de tratamento para imobilizar tanto fisicamente quanto quimicamente os constituintes tóxicos presentes naquelas substâncias.

Chen et al. (2008) afirma que a E/S de metais pesados contidos em lodos, resíduos industriais e solos contaminados é uma tecnologia atrativa para reduzir a toxicidade e facilitar a manipulação antes da disposição final.

A estabilização consiste em uma série de reações químicas entre o resíduo tóxico e seu ambiente que levam a uma redução na mobilidade e toxicidade dos seus componentes. Ou seja, o resíduo é convertido em uma forma fisicamente e quimicamente mais estável. Isso se dá por meio de transformações de fase do contaminante onde ele passa de uma fase dissolvida para uma fase sólida (BATCHELOR, 2006; CHEN ET AL., 2008).

A solidificação consiste em uma série de alterações físicas no material residual (líquido, lodo semisólido ou pó) de modo a convertê-lo a um estado monolítico ou granular - chamado de forma residual solidificada - na qual a fase líquida desaparece e a resistência é aumentada. Em consequência disso, o manuseio, o transporte e a disposição do resíduo

serão grandemente facilitados, causando um menor impacto sobre o ambiente (BATCHELOR, 2006; CHEN ET AL., 2008).

Outro aspecto relevante da solidificação do resíduo, segundo Batchelor (2006), é a redução da permeabilidade, que faz com que o fluxo de líquidos no interior da massa sólida seja dificultado e, assim, a liberação do contaminante também será reduzida.

A migração dos contaminantes é normalmente restringida pela diminuição da área de superfície exposta para lixiviação ou pela sedimentação de materiais de baixa permeabilidade. Na prática, segundo a Agência Ambiental Inglesa (EA, 2004), a efetividade dos sistemas E/S depende de fatores como a caracterização do material a ser tratado, a seleção do aglomerante a ser usado, o contato entre os contaminantes e os reagentes, o grau de consistência química e física do resíduo, o uso de equipamentos apropriados de mistura e boa prática de trabalho, o controle exercido sobre fatores externos como temperatura e umidade, a quantidade de mistura, o desenvolvimento de resistência, a durabilidade dos produtos solidificados, a ausência ou o controle das substâncias que inibem o processo de E/S e afetam as propriedades dos produtos.

Os objetivos de um sistema E/S são específicos para cada caso de tratamento e devem incluir uma avaliação da uniformidade química e física do resíduo. Ainda segundo a EA (op. cit.), os mecanismos envolvidos na interação dos contaminantes com algum tipo de aglomerante geralmente envolvem adsorção numa matriz de aglomerante ou solo, precipitação - devida ao pH ou controlada por reações de oxidação e redução de compostos insolúveis - absorção/encapsulação em nano poros do gel de C-S-H e incorporação dentro de componentes cristalinos da matriz de cimento. A alta resistência, baixa permeabilidade e relativamente alta durabilidade da pasta de cimento hidratada, faz dele um bom aglomerante para essa técnica de tratamento de resíduo.

2.3 ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Batchelor (2006) e Chen et al. (2008) apontam como principal mecanismo de imobilização do sistema E/S as reações de precipitação de espécies de baixa solubilidade, controladas pelo pH da mistura que, na maioria da vezes, resultam na formação de hidróxidos. É o que ocorre, por exemplo, com os contaminantes metálicos em ambiente de pH alto como aquele que surge da hidratação do cimento. Outra possibilidade além da formação de sólidos puros é a formação de soluções sólidas, consideradas uma forma de substituição. A etringita é a principal responsável pela

imobilização de compostos inorgânicos devido ao seu potencial de substituição iônica, conforme mencionado no relatório da Agência Ambiental Inglesa (EA, 2004). Este relatório descreve, no Capítulo 4, as interações entre uma matriz cimentícia e os contaminantes inorgânicos.

Chen et al (2008) concluíram que a composição das fases associadas aos metais pesados nos sistemas E/S são geralmente misturas amorfas ou fracamente cristalinas em escala nano, cuja caracterização é muito difícil.

Quanto à caracterização do material solidificado, é feita inicialmente pela medida da resistência à compressão, que fornece indicações da sua integridade de longo prazo. Outro importante parâmetro a ser considerado na caracterização do solidificado residual é a permeabilidade, que irá indicar a maior ou menor facilidade percolação de líquidos pelo interior do sólido no seu ambiente de disposição. Por fim, ainda segundo Batchelor (2006), também importante na indicação do nível de liberação de contaminante é a estrutura do poro do solidificado que controla a difusão de contaminante. Nesse caso, se houver muita tortuosidade ou desconectividade de poros, o transporte de contaminantes será mais lento, dificultando sua liberação.

Outro mecanismo de imobilização observado para muitas espécies contaminantes é representado pela adsorção física. Segundo os autores (*op. cit.*), esse fenômeno ocorre quando o contaminante na solução do poro é atraído para a superfície das partículas em função do equilíbrio de carga das partículas.

Já a adsorção química refere-se à alta afinidade e adsorção específica, as quais geralmente ocorrem através de ligações covalentes. As cargas de superfície, reações químicas envolvendo grupos funcionais na superfície do grão e íons adsorvidos especificamente, modificam grandemente a capacidade de ligação dos produtos de hidratação do cimento por metais tóxicos. Na precipitação dos produtos de hidratação do cimento, os íons de metal pesado podem ser adsorvidos sobre sua superfície e então entrar na estrutura para formar uma solução sólida alterando suas estruturas (cristalinidade, tamanho de partícula) e solubilidade (BATCHELOR, 2006). Se esse processo se dá com a liberação de outros íons anteriormente adsorvidos, ele passa a ser chamado de troca iônica (CHEN et. al., 2008).

De acordo com Chen et al. (2008), dependendo das condições de comportamento dos contaminantes nos diferentes estados redox, pode existir ainda outro mecanismo de estabilização, que é a oxidação-redução. Na estabilização com cimento, por exemplo, o ambiente é moderadamente oxidado e, por isso, às vezes é recomendado o uso de aditivos redutores

como a escória e o ferro ferroso, que liberam compostos que promovem a redução de contaminantes e aumentam a efetividade do processo.

Contudo, Batchelor (2006) menciona que, exceto pela complexação, todos os outros mecanismos de estabilização são influenciados pelo pH do sistema, fazendo desse o principal parâmetro controlador. Para medir a capacidade de controlar o pH de um sistema é preciso conhecer a sua capacidade de neutralização ácida (ANC), ou seja, a medida da quantidade de base presente que pode aceitar íons hidrogênio a partir de um ácido forte.

Sendo assim, a ANC dos sistemas de imobilização com cimento vai depender dos ácidos e bases presentes no resíduo e também da ANC do próprio cimento. Nesse contexto é possível obter a ANC resultante da fase sólida do sistema (SANC), pela subtração dos íons hidróxidos na solução da ANC total medida.

Alguns componentes inorgânicos interferem nos processos de hidratação dos materiais à base de cimento, e são essas interferências que causam a sua maior ou menor imobilização na matriz cimentícia. Em seguida apresentam-se algumas conclusões sobre a imobilização de alguns dos principais metais pesados a partir da técnica de solidificação e estabilização com ênfase nas interações e nos mecanismos químicos e físicos que ocorrem em função das combinações com o cimento.

2.3.1 Imobilização do chumbo

Fuessle & Taylor (2004) demonstraram primeiramente que a concentração de Chumbo em uma solução lixiviada com o uso de cimento Portland, depende basicamente do pH da solução. Em outras palavras, à medida que o pH da solução aumenta, a concentração de Chumbo diminui. Se o pH estiver entre 9 e 11, não é possível detectar a concentração de Pb por causa da formação do hidróxido insolúvel. No entanto, se o pH chegar a 12, ela volta a ser detectável por causa da formação de compostos anfotéricos hidroxilados de Chumbo. Estes trabalhos demonstraram ainda que o mecanismo de imobilização do Chumbo envolve não só o encapsulamento físico, mas também formação de nova fase, com surgimento de espécies ricas em alumínio e silício.

Tal constatação de que a imobilização do Chumbo não envolve apenas encapsulamento físico foi corroborada pelo estudo de Halim et. al. (2004), desenvolvido através de imagens de elétrons retro-espalhados e análises de difração de raio-X, uma vez que eles puderam comprovar uma distribuição uniforme do Pb pelas matrizes de cimento estudadas. Essas análises indicaram um pequeno efeito do chumbo na morfologia e estrutura das partículas. Isso significa que o chumbo foi dominado pela matriz de C-

S-H. De fato, a análise quantitativa revelou que o Pb foi eventualmente distribuído pela matriz de C-S-H numa concentração de $4,6 \pm 0,9\%$, em peso. Esta mesma constatação já havia sido feita por Park (2000).

Asavapisit et. al. (1997) observaram que a imobilização de nitratos de chumbo ocorre por um mecanismo de adsorção do $\text{Pb}(\text{OH})_3$ pelos silicatos hidratados, formando uma camada de baixa permeabilidade que irá retardar o processo de hidratação do cimento. Este mecanismo foi evidenciado, em parte, por meio de análise de difração de raio-x.

Thevenin & Pera (1999) constataram uma forte redução na concentração de chumbo num sistema à base de cimento nos primeiros minutos (4,9 mmol/L) e depois vai diminuindo lentamente na proporção de 0,1 mmol/h até 10 horas de cura. Esse fato foi atribuído à formação de óxidos e hidróxidos de chumbo evidenciados em análise de XRD e DTA.

Lee (2007) verificou a formação de alguns compostos como $[\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2]$ e $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a partir das interações ocorridas no sistema à base de cimento. Constatou-se também a presença de dois sais não identificados que, segundo o autor, podem ter sido originados da interação do chumbo com os sulfatos do cimento e dos carbonatos da atmosfera. O mecanismo provável de fixação do chumbo, segundo o autor, foi por adsorção pelo CSH formando gel de C-Pb-S-H. Nas análises da solução lixiviada foi observado um aumento nas concentrações dos íons CO_3 e SO_4 nas soluções com chumbo.

As análises de Lee (2007), também encontrou pequenas porções de Pb localizada na superfície das partículas de cimento como resultado da adsorção/incorporação à estrutura do silicato e, de modo geral, a maioria dos íons Pb estão espalhados pela matriz em áreas inter-partículas. A concentração de Ca e Si diminui rapidamente da borda para o interior da partícula. O Pb está presente em proporções muito pequenas, entre 0,2 e 10% na superfície dos grãos de C_3S . Essa proporção aumenta levemente para 1% próximo da borda do grão, mas na área inter-partícula mais distante do grão essa concentração aumenta substancialmente para algo em torno de 5%. O chumbo difunde-se muito pouco dentro do C_3S sendo que a maior parte apresenta-se como sais precipitados e sulfato, hidróxidos e carbonatos.

Qiao et. al. (2007) concluíram que o $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (hidróxido de chumbo) não tem efeito retardador sobre o C_3S e apenas um pequeno efeito sobre C_3A . Entretanto, na presença de sulfato de cálcio a hidratação do C_3A é fortemente reduzida devido ao efeito de cobertura, semelhante ao que ocorre com os hidróxidos de cobre e zinco.

Chen et. al. (2007) relata que não foram identificados compostos de chumbo na matriz cimentícia, o que sugere que o chumbo foi totalmente absorvido ou adsorvido pelos produtos da hidratação do C_3S .

2.3.2 Imobilização do cobre

Estudos específicos realizados por Chen et. al. (2007) para verificar os efeitos dos metais pesados sobre os produtos de hidratação do cimento, embora afirmem que o cobre tem pouco efeito sobre a hidratação do C_3S , por outro lado revelaram a existência de fases cristalinas de cobre ($2Ca(OH)_2 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot H_2O$) e outros metais formadas a partir de interações com o C_3S . O Quadro 2 produzido pelos autores demonstra mais claramente essas afirmações. Outro produto identificado nas amostras contendo cobre foi o $Cu_6Al_2O_8CO_3 \cdot 12H_2O$.

Quadro 2 – Desenvolvimento de fases cristalinas na suspensão de C_3S

Amostras	Fases identificadas por Raio-X		
	14 dias	28 dias	3 meses
Controle	portlandita, C_3S	portlandita, C_3S	portlandita
Cr^{+3}	$Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$, portlandita	portlandita, calcita, $Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$	portlandita, calcita, $Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$
Cu^{+3}	portlandita, $Ca_2(OH)_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	portlandita, calcita, $Ca_2(OH)_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	portlandita, $Ca_2(OH)_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ calcita
Pb^{+3}	portlandita	portlandita, calcita	portlandita, calcita
Zn^{+3}	$CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O \cdot C_3S$	$CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O \cdot C_3S$	$CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O \cdot C_3S$, vaterita

Fonte: CHEN ET. AL., 2007

2.3.3 Imobilização do cromo

Vários pesquisadores estudaram a solidificação do Cromo tendo o cimento como aglomerante (Omotoso et. al. 1998; Park 2000; Poletini et. al., 2001; Trezza e Scian, 2002; Halim et. al. 2004; Trezza e Ferraiuelo, 2007). Alguns sugerem a correlação da solidificação do Cromo com a formação de aluminatos Ca-Cr e de fases como $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ e $Ca_6Al_4Cr_2O_5$. Outros sugerem que na fase etringita ocorre a substituição de Al por Cr(III) e/ou SO_4^{2-} por CrO_4^{2-} , uma vez que observaram a incidência de etringita ligada ao Cromo ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCrO_4 \cdot 32H_2O$).

Trezza e Ferraiuelo (2007) demonstraram que tanto a hidratação quanto a resistência à compressão do cimento são diminuídas nas fases

iniciais de uma mistura de cimento-calçáreo (20%) em presença de $Cr(VI)$. De acordo com Chen et. al. (2007) este efeito está associado ao ataque de H^+ resultante da hidrólise do íon metálico (Cr^{2+}) e a formação de hidróxidos duplos do tipo $Ca(OH)_2.XM(OH)_2.YH_2O$ que consomem íons Ca^{2+} e facilita a decomposição do C_3S .

O cromo pode ser incorporado dentro de qualquer produto da hidratação do cimento substituindo cálcio e sílica, a princípio. Omotoso et. al. (1998) diz que os íons de Cr^{3+} podem ser ligados dentro da matriz de sílica como $Cr(OH)_3.XSiO_2$.

Duchesne & Laforest (2004) estudaram o efeito de três diferentes sistemas aglomerantes sobre a fixação do cromo, a saber: 1) cimento; 2) escória granulada de alto forno; 3) uma mistura ternária composta de clinker Portland, escória e microssilica.

As análises da solução lixiviada foram obtidas a partir de um espectrofotômetro de absorção atômica (Atomic Absorption Spectrophotometer - AAS). As análises das fases foram realizadas sobre o pó reativo filtrado, em microscópio eletrônico de varredura (SEM) equipado com um sistema de análise de energia dispersiva de raio-x (EDXA).

Os resultados mostraram que os íons cromo foram quase 100% incorporados na fase sólida para todos os sistemas aglomerantes estudados e, isso ocorre independentemente da relação água/sólido inicial (Figura 19). A incorporação do cromo no sistema com escória se deu na superfície do CSH, enquanto que no sistema a base de cimento, a incorporação se deu predominantemente na fase aluminato de cálcio hidratado, embora o cromo fosse também detectado na fase CSH em pequenas proporções e em locais isolados da amostra.

Em estudo posterior utilizando os mesmos sistemas (LAFOREST & DUCHESNE, 2005), os autores observaram em análise de raio-x das amostras sólidas com escória, o aparecimento de fases cromatita ($CaCrO_4$) e uma outra fase relativa ao Cromo. As fases foram mais bem definidas nas amostras com alta concentração de cromo (50000 mg/L) e, a cromatita foi presente apenas nas amostras imersas nessa concentração.

As soluções de imersão, água ou alcalina, não fizeram diferença nessa formação. Já a formação do óxido hidratado de cálcio e cromo ($CaCrO_4.2H_2O$) é observado apenas na amostra com escória imersa em solução de base alcalina com 50000 mg/L de Cromo. A presença de C-S-H é notada nas amostras imersas em 0,30 e 15000 mg/L de Cr, sendo provável que alguns íons Cr foram incorporados ali. Esse fato foi constatado pela microscopia eletrônica de varredura. Também foi identificada calcita naquelas concentrações. A *Hidrocalumita* foi observada nas amostras com

3000 mg/L, o que sugere a incorporação de íons cromo na fase aluminato de cálcio. Os íons Cr foram eventualmente distribuídos no C-S-H das amostras com escória imersas em 3000 mg/L.

Na amostra de OPC imersa na mesma solução, os íons Cr foram encontrados predominantemente na fase aluminato de cálcio hidratado e espalhados na fase C-S-H.

Peysson et al. (2005) notaram que a presença de íons cromo tem um efeito acelerador da precipitação de etringita, e são totalmente consumidos depois de decorridas 7 horas de cura.

2.3.4 Imobilização do níquel

Os estudos sobre estabilização e solidificação do níquel são mais escassos em relação àqueles já mencionados. A maioria dos trabalhos citados usa o cimento Portland como aglomerante principal e também menciona sistemas de cimento e cinza volante e de cimento e zeolita, conforme revela Paria & Yuet (2006).

Alguns estudos trataram o Níquel via encapsulamento físico, utilizando uma mistura de cimento com silicato de alumínio, e sugerem que esse é o principal mecanismo para estabilização do Níquel. Outro mecanismo citado é o da troca de íons, onde o níquel pode ser trocado pelos íons Ca^{2+} na superfície do C-S-H.

O efeito do níquel observado na matriz solidificada foi a redução da hidratação do cimento embora os produtos da hidratação tenham sido os mesmos (PARIA & YUET, 2006).

2.3.5 Imobilização do zinco

Vários estudos sobre a imobilização de zinco em sistemas S/S, afirmam que em soluções cujo pH varie entre 7-7,5, o Zinco hidroliza e forma $\text{Zn}(\text{OH})_2$ quando o pH fica acima de 8. Sob condições anóxicas, o ZnS pode formar ZnOH^+ , ZnCO_3 e ZnCl^+ (PARIA & YUET, 2006). Essa variação de pH da solução lixiviada, no entanto, não é determinante da concentração de Zinco, contrariamente como atestam estudos nesse sentido (HALIM et. al., 2004, FUESSLE & TAYLOR, 2004).

Além disso, Li et. al. (2001) afirmam que os compostos hidroxilados $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e $\text{Zn}(\text{OH})_5^{2-}$ podem também se fazer presentes em soluções altamente alcalinas. Esses autores estudaram a imobilização de zinco em matriz de cimento e cinza volante e concluíram que o metal é fixado como uma fase hidratada ou como hidróxido precipitado sobre a superfície do CSH e das partículas de cinza volante.

Mollah et. al. (1992) acrescentam que as propriedades aniônicas dos compostos hidroxilados formados impedem a ocorrência de adsorção ao C-S-H, mas eles podem formar compostos hidratados de cálcio e zinco tais como $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ que retardam o processo de hidratação do cimento.

Asavapisit et. al. (1997) afirma que os ânions $Zn(OH)_3^-$ são dominantes na matriz de cimento, onde o zinco é rapidamente adsorvido na superfície dos minerais formados..

O efeito de cobertura causado pelo zinco foi confirmado também por Chen et. al. (2007) que observaram um precipitado de cálcio ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$) sobre os grãos de C_3S que retardou a hidratação do cimento nas primeiras idades. O mesmo foi observado por Qiao et. al. (2007), porém, nesse caso o precipitado de cálcio formado foi o $CaO(Zn(OH)_2) \cdot 2H_2O$.

Chen et. al (2007) relatam a formação de dois compostos de zinco ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ e $Zn_6Al_2O_8CO_3 \cdot 12H_2O$) numa matriz de silicato tricálcio (C_3S) contaminada com $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nitrato de zinco). Esse estudo revelou que a adição de Zn inibe totalmente a formação do hidróxido de cálcio durante a hidratação do C_3S . Esse fato é atribuído ao efeito de cobertura do $CaO(Zn(OH)_2) \cdot 2H_2O$ sobre a superfície do C_3S e que retarda sua hidratação posterior.

Qiao et. al. (2007) afirmam ainda que o hidróxido de zinco tenha pouco efeito sobre o C_3A , mas quando na presença de sulfato de cálcio também retarda a hidratação pelo efeito de cobertura. O grau de hidratação, foi muito menor após a adição do $CaSO_4$. Isso sugere que a formação de aluminato hidratado metálico pode também resultar em efeito de cobertura, retardando a hidratação do C_3A . A influência do metal pesado na hidratação do C_3S e $C_3A + CaSO_4$ mostra que o zinco é mais nocivo do que outros metais. Entretanto, com o tempo, a camada de cobertura de $CaO(Zn(OH)_2) \cdot 2H_2O$ e $Ca_4Al_2O_7SO_3 \cdot 12H_2O$, são quebradas tanto no C_3S quanto no C_3A e isso melhora o efeito de S/S.

2.4 AVALIAÇÃO DE SISTEMA E/S

Um sistema de estabilização e solidificação (E/S) de metais pesados em matriz cimentícia é avaliado a partir das suas propriedades físicas e químicas que foram alteradas durante o processo. De acordo com Chen et al. (2008) a densidade total, a porosidade e o teor de umidade são parâmetros utilizados na avaliação física do material solidificado. Já, os testes de lixiviação e a medida da capacidade de neutralização ácida (ANC) são os métodos utilizados para avaliação química do processo de

estabilização, sendo eles os principais indicadores da imobilização de metais pesados na matriz cimentícia.

Para Batchelor (2006), a efetividade de um sistema E/S é avaliada pelo ponto de vista do impacto ambiental causado a partir do momento da liberação de contaminantes para o meio externo. Portanto, todo procedimento de avaliação deveria observar primeiramente o comportamento do material residual solidificado. Partindo desse princípio, é importante determinar a concentração total de contaminantes no resíduo por meio de métodos mais adequados à realidade, que nesse caso, exclui os métodos agressivos de extração e digestão. Entende-se como método realístico, seguindo o autor (*op. cit.*), aqueles desenvolvidos a partir de condições ambientais simuladas, utilizando-se de relações líquido/sólido relativamente altas, partículas pequenas e tempo de lixiviação longo o suficiente. A quantidade total de contaminante liberado medida nesse método é expressa em relação à massa total de resíduo.

Sobre a liberação de contaminantes nos testes de lixiviação simulada em blocos monolíticos de cimento (forma residual solidificada), Chen et al. (2008) mencionam que esse processo é resultado de dois fenômenos complexos que são: a dissolução de espécies solúveis e o seu transporte na solução lixiviante.

2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Os mecanismos de lixiviação, ou em outras palavras, mecanismos de transferência de constituintes, se caracterizam pelo transporte de íons livres de dentro de uma matriz cimentícia para uma solução lixiviante externa. De acordo com De Groot e Slood (1992) os mecanismos de transporte de íons em materiais cimentícios podem ocorrer de três diferentes maneiras: por dissolução, por lavagem superficial e por difusão.

A dissolução é um processo rápido que ocorre devido à maior solubilidade de algumas espécies, como o cálcio (Ca) e o silício (Si). A dissolução implica na desintegração parcial do material monolítico e, nesse caso, nenhum transporte de compostos é necessária (VAN GERVEN et. al., 2002).

A lavagem superficial se caracteriza pela dissolução de compostos presentes na superfície do material monolítico seguido do transporte deste para o extrato lixiviante. Segundo Van Gerven et al. (2002), os compostos aderidos à superfície do monolítico podem ser mais ou menos solúveis e são provenientes do processo de acondicionamento ou de fabricação dos materiais.

A difusão é um mecanismo de transporte de massa que ocorre na presença de um gradiente de concentração e pode ser considerada sob dois aspectos relativos à condição do fluxo, seja ele permanente (estacionário) ou transiente (não estacionário). Na condição de fluxo estacionário não há variação de concentração com o tempo e pode ser descrita pela primeira Lei de Fick. Na condição de fluxo não estacionário, onde a concentração pode variar tanto em função dos efeitos físicos da microestrutura dos poros quanto do efeito de reações químicas ocorridas durante o processo, é descrita pela lei de Fick modificada, ou segunda Lei de Fick, conforme Eq. 1 (BATCHELOR, 1990; CHEN et. al., 2008; KUMPIENE et. al., 2008):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Portanto, a difusão iônica em materiais sólidos torna-se mais complexa, pois sofre influência de fatores como a estrutura porosa do material cimentício, que dificulta a solução matemática pela Lei de Fick (STANISH et. al., 2004). O componente físico da estrutura porosa, ou seja, a tortuosidade dos poros é quem determina o percurso ou trajetória percorrida pelos íons em difusão. Esse componente, por sua vez, tem influência da relação água-cimento, da adição mineral de ação pozolânica e da hidratação da pasta (SAMSON et. al., 2005). A influência da estrutura porosa do material sobre a difusão das espécies iônicas será tratado mais detalhadamente no tópico seguinte.

A concentração da espécie iônica na solução do poro do material cimentício também pode interferir na velocidade de transporte do íon. Luping e Nilsson (2002) explicam que, para manter a neutralidade elétrica, os íons devem se movimentar aos pares (cátions e ânions) provocando um efeito de fricção que dificulta o livre movimento. Assim, quanto maior a densidade de íons no meio, maior será o efeito de fricção. Por outro lado, existe também o efeito do campo elétrico contrário ao movimento dos íons que interfere na sua mobilidade.

Outros fatores que podem interferir na difusão iônica são a temperatura ambiente, que tem relação direta com a concentração (JULIO-BETTANCOURT e HOOTON, 2004), e a temperatura de cura do material cimentício (HOOTON, 2001) que tem relação ora direta e ora indireta, dependendo do tempo de cura.

Os coeficientes de difusão são obtidos por meio de procedimentos experimentais diversos que se utilizam de diferentes soluções matemáticas

da Lei de Fick para descrever o comportamento à lixiviação do material ao longo do tempo (TAFFINDER e BATCHELOR, 1993; MALVIYA e CHAUDHARY, 2006).

Os parâmetros do modelo podem ser obtidos a partir da liberação de contaminantes em testes de lixiviação sequenciais sob imersão, nos quais a solução lixiviante é substituída em intervalos de tempo periódicos e a quantidade de contaminante liberado vai sendo medida em cada período (NEN 7375:2004). O coeficiente de difusão calculado segundo essa norma é o efetivo (D_e), relativo à condição de fluxo estacionário (D_s). Uma solução analítica para determinação do coeficiente de difusão estacionário, a partir do modelo de difusão de Fick, pode ser vista na Equação 2 (MALVIYA e CHAUDARY, 2006).

$$D_e = \frac{\pi}{4} \left[\frac{V}{S} \right] \left[\frac{\sum \frac{a_n}{A_0}}{t^{\frac{1}{2}}_n} \right] \text{ (m}^2\text{/s)} \quad (2)$$

Onde V é o volume da amostra (em m^3); S é a área superficial da amostra (em m^2); a_n é a quantidade de contaminante lixiviado (em mg); A_0 é a quantidade de contaminante inicial disponível para lixiviação (em mg); t é o tempo decorrido no teste de lixiviação (em segundos).

A grande maioria das soluções foi desenvolvida considerando uma variedade de hipóteses, tais como a distribuição homogênea de contaminantes, a não existência de reações químicas, e de outras relativas aos volumes de líquido e sólido do sistema. Batchelor (1990) propõe uma solução simples e generalizada, resolvida pela distribuição da concentração de contaminantes em função do tempo:

$$\frac{M_t}{M_0} = \left[\frac{4D_{obs} \cdot t}{\pi \cdot L^2} \right]^{0,5} \quad (3)$$

Onde,

M_t - é a massa do contaminante lixiviado num tempo (t) determinado;

M_0 - é a massa de contaminante inicial ($t=0$) na forma residual solidificada;

D_{obs} - é a difusividade observada (para fluxo não estacionário - D_{ns});

L - é a relação entre o volume e a área de superfície exposta à lixiviação.

A difusividade observada (D_{obs}) é o produto da difusividade efetiva, obtida experimentalmente, pela fração de contaminante inicialmente móvel (M_0), também obtida experimentalmente.

Mais recentemente, Schwantes e Batchelor (2006) estabeleceram uma nova solução da equação de Fick para obtenção do coeficiente de difusão observada (D_{obs}), a partir dos dados experimentais, como segue:

$$D_{obs} = \frac{S^2 \cdot \pi \cdot L^2}{4} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (4)$$

Onde,

S - é a inclinação da reta de regressão entre a fração lixiviada cumulativa da espécie iônica e a raiz do tempo;

L - é a relação do volume da amostra com sua área superficial.

No contexto dos sistemas de E/S, Taffinder e Batchelor (1993) fizeram uso da técnica de eletromigração para obter maior rapidez na medida da difusividade efetiva. Eles afirmam que esse procedimento pode ser realizado tanto por corrente direta (contínua) quanto por corrente alternada, sendo essa última a mais atrativa porque fornece resultados em menor espaço de tempo e apresenta boas leituras mesmo para coeficientes de difusão muito baixos. Conforme descrito no trabalho dos autores (op. cit.), a condutância elétrica de um material homogêneo pode ser determinada de acordo com a relação apresentada a seguir:

$$E = \frac{C_h \cdot A}{L} \quad (5)$$

Onde,

E - é a condutância elétrica do material;

C_h - é a condutividade elétrica do material homogêneo;

A - é a área da superfície da amostra perpendicular ao movimento dos íons ou corrente;

L - é o comprimento da amostra no sentido do fluxo da corrente.

Este método ficou conhecido como teste de difusão acelerada de íons cloreto ou pela sigla ACID³, que é uma modificação do teste normalizado para determinação da permeabilidade rápida ao cloreto (AASHTO).

Outros modelos de difusão bastante difundidos e associados ao fluxo de corrente elétrica, são baseados na equação de Nernst-Planck (Eq. 6) ou ainda na equação de Nernst-Einstein (Eq. 7), respectivamente, como segue (HOSSAIN, 2005; NARSILIO, 2007).

$$D_i = \frac{RTf_i}{I_c F C_i \delta V} \quad (6)$$

$$D_i = \frac{R.T}{F} \cdot \frac{j_i}{z_i \cdot \left(\frac{\Delta \psi}{l} \right) \cdot c_i} \quad (7)$$

Onde,

- Di – é o coeficiente de difusão aparente;
- R - é a constante dos gases (8,314 J/K mol);
- T - é a temperatura (Kelvin); F é a constante de Faraday (9,65 x 10⁴ C/mol);
- fi e ji - são a densidade de fluxo molar da espécie;
- ci - é a concentração da espécie na solução do poro;
- Ic e zi - são a carga do íon (valência);
- Δψ - é a diferença de potencial aplicado (V);
- δV - é o campo elétrico (V/cm);
- l - é a espessura da amostra (cm)

Os modelos existentes para determinação da difusão iônica são, na sua maioria, dependentes da concentração conforme explicitados nas equações apresentadas. Entretanto, embora poucos tenham mencionado (CHATTERJI, 1999; SAMSOM et. al, 2001), existe uma dúvida sobre essa dependência que ainda não foi totalmente esclarecida. Este assunto voltará a ser abordado no capítulo de Análise dos Dados.

Outras considerações sobre a condutividade elétrica e suas relações com o mecanismo de transporte de íons são abordadas nos tópicos seguintes.

³ ACID – Accelerated chloride íon diffusion test method

2.5.1. Influência da estrutura porosa sobre a difusividade iônica

Conforme mencionado anteriormente, a estrutura porosa do material cimentício tem importância fundamental sobre o coeficiente de difusão das espécies iônicas e, por isso, deve ser avaliada com mais detalhes.

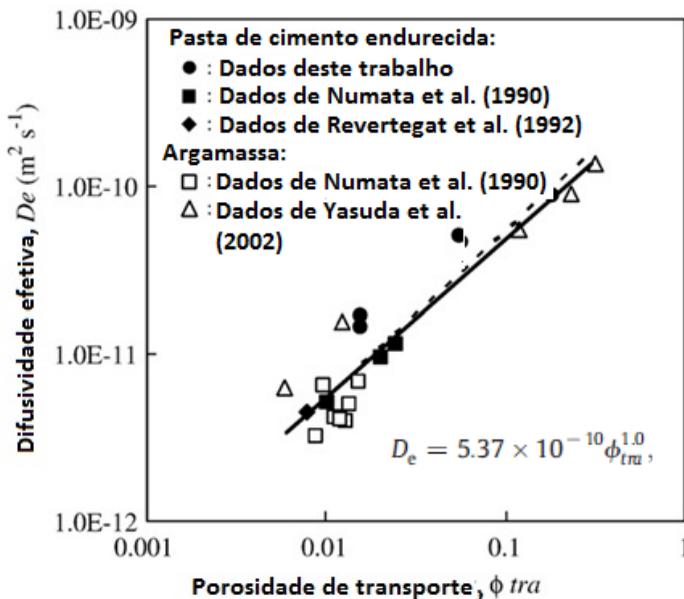
Nesse sentido são encontrados na literatura diversos estudos específicos sobre o tema ou que trazem uma abordagem secundária, embora não menos interessante sobre ele. Os estudos geralmente relacionam o coeficiente de difusão das espécies iônicas à estrutura porosa por meio da porosidade e/ou da tortuosidade do material. Os parágrafos seguintes são dedicados à descrição de alguns desses estudos mais atuais.

Hossain (2005) estudou a difusividade de cloretos e suas correlações com vários parâmetros, entre eles a resistividade e a porosidade de pastas de cimento com adições pozolânicas. Os resultados deste estudo indicaram aumentos na difusividade do cloreto quando a porosidade foi aumentada. Os resultados deste estudo para as relações da difusividade com a resistividade do material será abordada mais adiante.

Shen e Chen (2007) destacam que a maioria dos modelos para fluxo difusivo em meio poroso não representam corretamente as mudanças ocorridas no coeficiente de transporte devido à porosidade do material. Os autores afirmam que o impacto da porosidade sobre o coeficiente de difusão deve ser avaliado juntamente com a tortuosidade do material e, apresentam uma extensa abordagem do fato em estudos realizados sobre sedimentos. Neste estudo são mencionados inúmeros modelos teóricos da tortuosidade com a porosidade dos materiais sedimentares que são na sua maioria baseados numa relação teórica pioneira obtida em rochas saturadas, conhecida como Lei de Archie, que associa resistividade elétrica com a porosidade. Esta lei estabelece uma relação constante entre a resistividade do material poroso com a resistividade da solução do poro, que chamou de Fator de Formação. Essa relação será novamente abordada mais adiante.

Yamaguchi et al. (2009) estudaram modelos para transporte difusivo em materiais cimentícios e também encontraram uma relação entre o coeficiente de difusão e a porosidade do material. Neste estudo os autores apresentam, igualmente, diferentes modelos em que se observa uma relação direta entre os dois parâmetros, conforme pode ser visto na Figura 2. O estudo foi realizado com um elemento não reativo (água pesada) no intuito de observar apenas o mecanismo de transporte físico da matéria.

Figura 2 – Relações empíricas do coeficiente de difusão com a porosidade



Fonte: YAMAGUCHI et al (2009)

Promentilla et al. (2009) realizaram um estudo para quantificação da tortuosidade de pastas de cimento por meio de imagens em três dimensões. O objetivo do estudo foi produzir informações mais objetivas e apuradas sobre um parâmetro físico de conceito controverso e de difícil quantificação. Portanto, é necessário que se estabeleça uma breve conceituação desse parâmetro.

Segundo Promentilla et al (2009), a definição clássica da tortuosidade (τ) é dada como sendo a relação entre a distância efetivamente percorrida por uma partícula, fluido ou corrente elétrica (L_e), e a menor distância percorrida numa linha reta (L). Nesse caso, o valor da tortuosidade será sempre maior ou igual à unidade.

Este conceito é também observado em Taffinder e Batchelor (1993), Snyder (2001), Snyder e Marchand (2001), Sloot et al. (2001), entre outros. Afirmam, da mesma forma, que o valor da tortuosidade pode variar de um (1) ao infinito (∞). Sendo 1 para o mesmo caso anterior e, infinito quando a distância percorrida no transporte for infinita, ou seja, não haverá difusão para o meio exterior.

Alguns autores advogam que a tortuosidade tem valores que variam entre zero e um, sendo um (1) para os casos (fictícios) em que o caminho percorrido pelo íon é uma linha reta, ou seja, a trajetória do íon em difusão é igual ao comprimento do material sólido. No outro caso (zero), é quando não existe tortuosidade, ou seja, não existe transporte do íon ou quando a porosidade aberta do material é zero. Essa linha de pensamento é encontrada em McCarter et al. (2000), Samson et al. (2001), e Cerny e Rovnanikova (2002), entre outros.

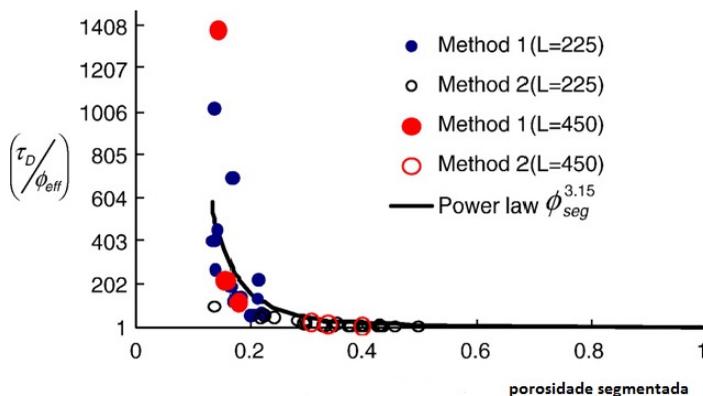
Existem, ainda, outras referências em que a relação entre as difusividades, conforme a definição clássica está associada ao quadrado da tortuosidade (SLOOT et. al, 2001; SHEN e CHEN, 2007). Por outro lado, Cinquepalmi et. al. (2008) mencionam que a tortuosidade pode variar entre um valor menor do que a unidade e maior do que seis, apresentando assim, uma interpretação alternativa para este parâmetro.

Há, portanto, a necessidade de um posicionamento quanto ao conceito de tortuosidade a ser adotado nas pesquisas, quando o parâmetro for utilizado nas análises. Assim, para o caso desta pesquisa, adotou-se o conceito encontrado em Shen e Chen (2007) em que a relação de difusividade é representada pelo quadrado da tortuosidade. Este parece ser o conceito mais encontrado na literatura e de maior coerência quando associado à difusão das espécies iônicas.

Retornando ao trabalho de Promentilla et al (2009) para quantificação da tortuosidade de pastas de cimento, observa-se uma novidade nos resultados. Os autores introduzem na relação com a tortuosidade tanto a porosidade efetiva quanto a porosidade segmentada, conforme mostrada na Figura 3.

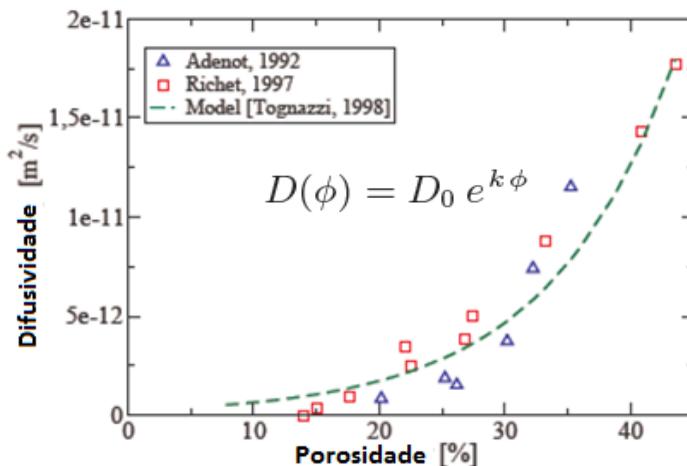
Menciona-se agora um estudo específico sobre a difusão do cálcio em concretos submetidos à lixiviação (de LARRARD et. al., 2010). Neste estudo, os autores destacam a grande influência da porosidade e da difusividade sobre a cinética de lixiviação do cálcio e apresentam uma relação gráfica entre os dois parâmetros, conforme mostrado na Figura 4. A constante observada na relação matemática é um fator de ajuste da equação para pastas de cimento Tipo I e tem o valor $k = 9,95$ de acordo com os autores. O parâmetro D_0 , também constante, é o coeficiente de difusão do cálcio em solução limite.

Figura 3 – Relações experimentais entre tortuosidade e porosidade segmentada



Fonte: PROMENTILLA et al. (2009)

Figura 4 – Relações empíricas da difusividade do cálcio com a porosidade

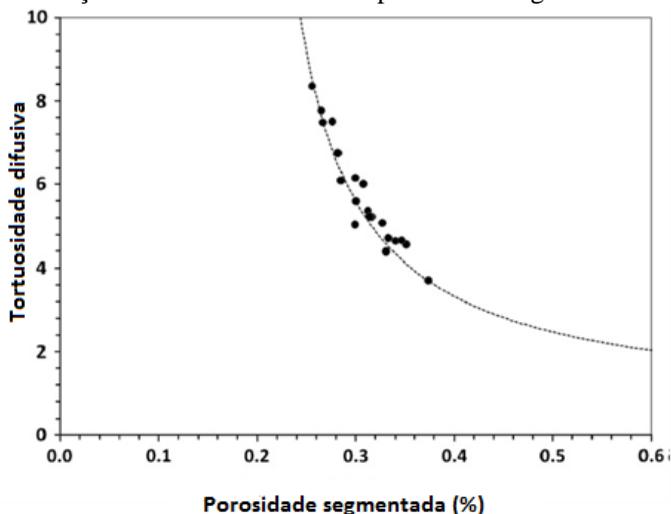


Fonte: de LARRARD et. al. (2010)

Provis et al. (2012) realizaram estudo para a quantificação da porosidade e tortuosidade de aglomerantes alternativos a partir de uma técnica chamada de Microtomografia de Raio-X (μ CT). O estudo é similar

ao realizado por Pomentilla et al (2009) exceto pelo material e a técnica utilizada. Os resultados da relação da tortuosidade com a porosidade segmentada pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Relação da tortuosidade com a porosidade segmentada



Fonte: PROVIS et al. (2012)

2.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Conforme descrito por Yoon e Park (2002), a corrente elétrica pode ser conduzida através de um material de três maneiras diferentes, chamadas de condução ôhmica, condução eletrolítica e condução dielétrica.

A condução ôhmica ocorre em meio sólido, no qual os elétrons fluem através da rede cristalina. Por esta propriedade, os metais são reconhecidos como excelentes condutores, visto que eles permitem a passagem rápida de corrente elétrica.

A condução eletrolítica realiza-se através de íons dissolvidos em água no interior de algum material poroso, tal como nos solos e nas rochas. Conforme Kaya e Fang (1997) e Mahler (2000), quanto maior a concentração iônica na água do poro, menor é a resistividade elétrica do material.

Já na condução dielétrica os íons movimentam-se a partir de um campo elétrico formado. Ainda que não haja fluxo real de partículas

carregadas, o movimento cíclico dos íons na estrutura cristalina é considerado uma corrente alternada.

A grandeza inversa à condutividade elétrica (σ) é a resistividade (ρ) e usar uma ou outra é mais uma questão pessoal do que metodológica. No SI⁴, a unidade para a resistividade elétrica é o ohm.m ($\Omega.m$) e a da condutividade elétrica é o Siemens/m (S/m), ou mho/m.

Cada material ou elemento específico possui uma propriedade ou característica elétrica que o diferencia dos demais. Isto faz com que a resistividade elétrica seja uma propriedade de grande importância na caracterização dos materiais, pois ela indica a capacidade que o material tem de impedir o fluxo de corrente, independentemente de suas dimensões (GIROTTI, 2002).

Os concretos são considerados condutores eletrolíticos, pois se entende que é através do seu sistema de poros conectados que o transporte da corrente elétrica é predominantemente realizado (REVIL e GLOVER, 1997; KHALAF, 1999; POLDER, 2001; JULIO-BETANCOURT, 2004). Portanto, a porosidade e a continuidade do sistema de poros têm influência marcante na intensidade do fluxo de corrente que passa através de uma amostra de concreto. Ela dependerá também da composição, da concentração e mobilidade dos íons presentes na água dos poros e da temperatura (JULIO-BETANCOURT, 2004).

Assim, o fluxo de corrente elétrica nos concretos pode ser estudado com base nas soluções eletrolíticas e na Lei de Ohm. Uma importante aproximação teórica dessa abordagem advém do fato de que a resistência elétrica dos concretos é muito maior do que a de um mesmo volume de eletrólito. Isso faz com que muitos fenômenos intervenientes na medida da resistividade em eletrólitos puros sejam desprezados no concreto, como a polarização dos eletrodos, por exemplo (OHLWEILER, 1974).

2.6.1 Condução iônica

Na condução eletrolítica (ou condução iônica) a transferência de elétrons ocorre devido à migração de íons, conforme já mencionado. A aplicação de um potencial elétrico faz com que os íons positivos se movimentem na direção da corrente, e os negativos, na direção contrária. Esse movimento se dá com transferência de matéria e com transformações químicas nos pontos onde a corrente penetra ou deixa o eletrólito, ou seja, nos contatos com os eletrodos. A Figura 6 ilustra o processo da condução eletrolítica. As transformações químicas que ocorrem na condução

⁴ SI – Sistema internacional de medidas

eletrolítica são chamadas de eletrólise e, de acordo com a primeira Lei de Faraday: “a massa de uma substância envolvida na eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução” (OHLWEILLER, 1974).

Sobre a condução eletrolítica é importante ressaltar o fato de que ela possibilita a determinação da solubilidade de sais dispersos e da quantidade de produtos iônicos na solução entre outras possibilidades (CROW, 1994).

A resistência de um condutor eletrolítico à passagem da corrente elétrica é determinada pela aplicação da segunda Lei de Ohm. Porém, no caso da condução eletrolítica, alguns autores afirmam que é mais conveniente falar em condutância, que é o inverso da resistência (OHLWEILLER, 1974). Maior importância, porém, é dada à condutância específica, ou condutividade do material. Assim, a Lei de Ohm para a medida da condutividade é dada pela equação a seguir (OHLWEILLER, 1974; CROW, 1979).

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (8)$$

Onde:

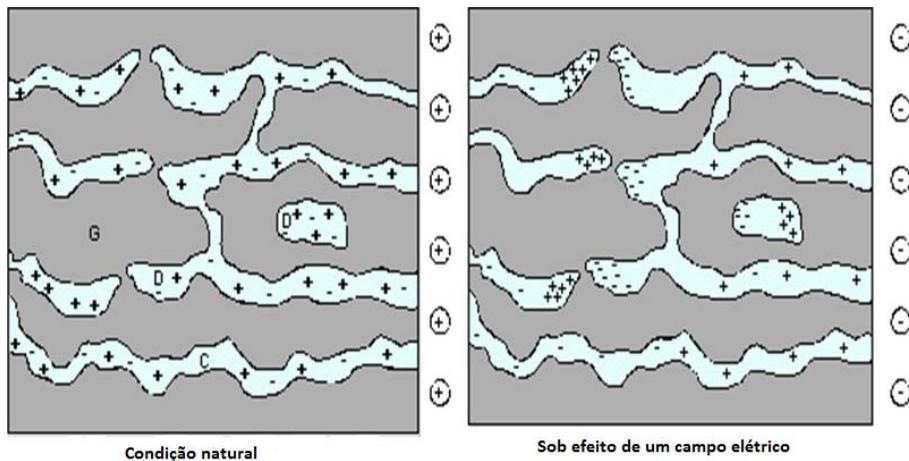
K - é a condutividade elétrica, em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou S/cm;

ρ - é a resistividade (inverso da condutividade), em $\Omega \cdot \text{cm}$;

$1/R$ - é condutância de uma espécie de 1 cm de comprimento (L) e 1 cm^2 de área de seção transversal (A), em Siemens (S).

O inverso da condutividade é chamado de resistividade (ρ), e corresponde à resistência entre as faces opostas de um cubo de 1 cm do material.

Figura 6 – Ilustração do mecanismo de condução eletrolítica



Fonte: adaptado de BRAMESHUBER e RAUPACH (2003)

Segundo Ohlweiller (1974), quando se trata de condução eletrolítica, também é necessário introduzir um novo conceito, que é o da condutância equivalente (Λ). Este parâmetro corresponde à condutância de uma solução contendo um equivalente-grama do soluto quando colocada entre dois eletrodos paralelos, afastados de 1 cm, com a área suficientemente grande para que todo o volume da solução possa ficar contido entre os eletrodos. Seu valor é calculado a partir da condutância específica (condutividade).

$$\Lambda = 1000 \cdot \frac{k}{C_E} \left(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \right) \quad (9)$$

Sendo que C_E é a concentração do soluto em equivalentes-gramas por litro.

Segundo Moore (1982), o termo Λ é chamado de condutância molar ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$), que justifica seu uso no intuito de reduzir a condutividade a uma base comum de concentração, ou seja, permite comparar valores de condutividade para diferentes concentrações de eletrólito na solução. A condutividade molar define a condutividade de um mole de eletrólito em qualquer concentração deste. Em outras palavras, a condutância molar é a

condutividade calculada para a carga de 1 Faraday (1F) na unidade de volume.

Crow (1994) preferiu adotar o termo condutividade molar para esse parâmetro e é o que será adotado doravante neste estudo, quando em referência à solução eletrolítica. O termo condutância será utilizado quando se referir a uma espécie iônica individualmente, como será tratado adiante.

2.6.2 Variação da condutividade molar em função da concentração

A concentração de eletrólitos na solução tem influência sobre a condutividade molar (Λ). Esse efeito é mais intenso para os eletrólitos fortes como o cloreto de potássio (KCl). Para eletrólitos fracos esse efeito é mais gradual, ou seja, o aumento da condutividade ocorre em amplitudes muito menores. Quando associada à condutividade molar, tanto em eletrólitos fortes quanto fracos, a condutividade molar aumenta invariavelmente com a diluição, isto é, com a diminuição da concentração. Diz-se que a diminuição da condutividade é mais do que compensada pelo aumento do valor de $1/C$ sob diluição (OHLWEILER, 1974).

São mostrados na Tabela 01 valores de condutividade molar de alguns eletrólitos em solução aquosa a 25°C, relativos a uma série de concentrações em equivalentes-grama. Observa-se que há um aumento da condutividade molar na medida em que a diluição aumenta. Existe, portanto, uma tendência para um valor limite em soluções muito diluídas que é chamado de condutividade molar em diluição infinita ou limite (Λ_0). A Figura 7 apresenta graficamente os dados da Tabela 4. Pode-se observar na figura a facilidade de determinação da condutividade molar limite para o eletrólito forte, ao passo que para os eletrólitos fracos esse parâmetro não pode ser determinado por essa medida. Nesse caso, a condutividade molar limite de eletrólitos fracos é obtida com base na lei da migração independente de íons, que será detalhada no item 3.3 deste capítulo (OHLWEILLER, 1974; MOORE, 1976).

No gráfico da Figura 7 foram incorporadas relações estimadas para alguns nitratos metálicos, uma vez que é objetivo desta pesquisa estudar a incorporação desses sais como elementos contaminantes numa matriz cimentícia para avaliação da imobilização dos metais pesados.

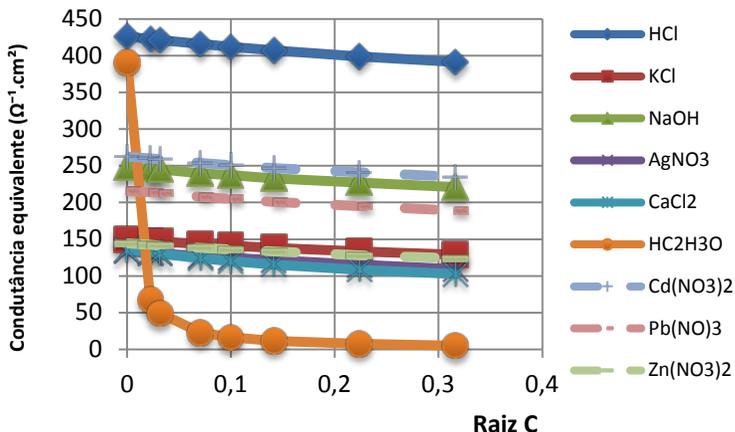
Tabela 4 – Condutividade molar de eletrólitos a 25°C em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$

C (Eg/L)	HCl	KCl	NaOH	AgNO ₃	CaCl ₂	HC ₂ H ₃ O ₂
0,0000	426,1	149,9	248	133,4	135,8	390,7
0,0005	422,7	147,8	246	131,4	131,9	67,7
0,001	421,4	146,9	245	130,5	130,4	49,2
0,005	415,8	143,5	240	127,2	124,2	22,9
0,01	412,0	141,3	237	124,8	120,4	16,3
0,02	407,2	138,3	233	121,4	115,6	11,6
0,05	399,1	133,4	227	115,2	108,5	7,4
0,10	391,3	129,0	221	109,1	102,5	5,2

Eg/L = equivalentes-gramas/litro

Fonte: OHLWEILLER (1974)

Figura 7 – Condutividade molar em solução aquosa em função da raiz quadrada da concentração



Fonte: Adaptado de OHWEILLER (1974)

2.6.3 Condutividade independente dos íons

Segundo Ohlweiler (1974), para o caso dos eletrólitos fracos, em que não é possível uma extrapolação da reta para obtenção da condutividade

molar limite, aplica-se a Lei de migração independente dos íons formulada por Kohlrausch em 1875. Essa lei preconiza que, “em diluição infinita, cada íon migra independentemente do seu íon associado na solução e contribui para a condutividade molar do eletrólito com uma parte definida, que depende apenas da natureza do próprio íon e em nada do seu co-íon”. Assim, a condutividade molar limite para qualquer eletrólito é a soma da condutância equivalente de seus íons.

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (10)$$

Onde,

Λ_0 - é a condutividade molar limite, em $S.cm^2$;

λ_+^0 e λ_-^0 - são as condutâncias iônicas equivalentes do cátion e do ânion, respectivamente, em solução limite.

No Quadro 3 encontram-se as condutâncias iônicas equivalentes em diluição infinita a 25°C relativas a vários íons.

Ainda segundo Ohlweiler (1974), Kohlrausch afirmou ainda que, para eletrólitos fortes, a condutividade molar diminui linearmente em função da raiz quadrada da concentração, considerando uma faixa de concentrações moderadas ($< 0,001 M$), conforme se vê na Eq. 11.

$$\Lambda = \Lambda_0 - A.\sqrt{c} \quad (11)$$

Onde,

Λ - condutividade molar da solução eletrolítica, em $S.cm^2$;

Λ_0 - condutividade molar limite da solução eletrolítica, em $S.cm^2$;

C - concentração do eletrólito, em mol/l.

A - constante da espécie iônica.

Pilla (1980), no entanto, menciona que anos depois, em 1926, Onsager interpretou quantitativamente a condutividade molar dos eletrólitos fortes por meio da Teoria de Atração Interiônica de Debye e Huckel, e modificou a Eq. 11 que tomou a forma da Eq. 12.

$$\Lambda = \Lambda_0 - (a + b.\Lambda_0).\sqrt{c} \quad (12)$$

Onde os coeficientes a e b são constantes do solvente, cujos valores para a água são respectivamente 60,22 e 0,229. Assim, fica definido o valor da constante A mostrada na Eq. 11.

Segundo Crow (1979), a equação de Onsager foi reescrita por Shedlovski para resolver o problema de eletrólitos a concentrações maiores, como segue:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A.\Lambda_0 + B)\sqrt{C} + b.C(1 - A.\sqrt{C}) \quad (13)$$

Onde B é uma constante empírica.

Quadro 3 - Condutâncias iônicas equivalentes em diluição infinita a 25°C

Cátion	λ_+^0 ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2$)	Ânion	λ_-^0 ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2$)
H ₃ O ⁺	349,9	OH ⁻	198,6
H ⁺	349,81	Br ⁻	78,14
NH ₄ ⁺	73,55	I ⁻	76,84
K ⁺	73,50	Cl ⁻	76,35
Ag ⁺	61,90	F ⁻	55,00
Na ⁺	50,10	IO ₃ ⁻	55,00
Li ⁺	38,68	NO ₃ ⁻	71,46
½ Ca ⁺²	59,50	ClO ₄ ⁻	67,36
½ Co ⁺²	55,00	MnO ₄ ⁻	61,3
½ Cu ⁺²	54,00	HCO ₃ ⁻	44,5
½ Zn ⁺²	53,00	HCOO ⁻	55,00
½ Fe ⁺²	54,00	CH ₃ COO ⁻	40,9
½ Hg ⁺²	53,00	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,40
½ Pb ⁺²	73,00	1/2 CO ₃ ⁻²	70,00
½ Ba ⁺²	63,64	½ SO ₄ ⁻²	79,8
½ Sr ⁺²	59,46	1/2 C ₂ O ₄ ⁻²	70,00
½ Mg ⁺²	53,05	1/3 PO ₄ ⁻³	80,00
1/3 Ce ⁺³	70,00	1/3 Fe(CN) ₆ ⁻³	101,0
1/3 La ⁺³	69,6	¼ Fe(CN) ₆ ⁻⁴	110,5
1/3 Fe ⁺³	68,00	-	-
1/3 Cr ⁺³	67,00	-	-

Fonte: Adaptado de OHLWEILLER (1974) e de Crow (1979)

2.6.4 Condutividade e velocidade iônica

Sabe-se que os íons se movem com maior rapidez quando submetidos a um campo elétrico (diferença de potencial elétrico). A

quantidade de carga transportada que passa por uma área unitária num tempo determinado é dado pelo produto da velocidade do íon, da sua concentração, da sua valência e da constante de Faraday (CROW, 1994).

A velocidade de movimento do íon varia linearmente com o campo elétrico. Nessa relação surge uma constante de proporcionalidade chamada de mobilidade, que representa a velocidade do íon num campo de potencial unitário, e é determinada por:

$$u_+ = \frac{\lambda_+^0}{F} \qquad u_- = \frac{\lambda_-^0}{F} \qquad (14)$$

Onde,

u - é a mobilidade iônica, em $\text{m}^2.\text{s}/\text{V}$

λ_+^0 e λ_-^0 - são as condutâncias iônicas em solução limite, respectivamente para os cátions e ânions, em $\text{S}.\text{cm}^2$;

F - é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$).

Quadro 4 – Mobilidade iônica em solução aquosa (298 K)

Íon	u_0 ($\text{m}^2.\text{s}/\text{V}$)
H_3O^+	36,3 x
OH^-	20,5 x
Li^-	$4,0 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,2 \times 10^{-8}$
K^+	$7,6 \times 10^{-8}$
Ag^+	$6,4 \times 10^{-8}$
Mg^{+2}	$5,5 \times 10^{-8}$
Zn^{+2}	$5,5 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7,9 \times 10^{-8}$
Br^-	$8,1 \times 10^{-8}$
NO_3^-	$7,4 \times 10^{-8}$
SO_4^-	$8,3 \times 10^{-8}$

Fonte: CROW (1994)

Crow (1994) apresenta alguns valores de mobilidade iônica para algumas espécies iônicas em diluição infinita, conforme mostra a Quadro 4.

Observou-se que a mobilidade se aproxima do coeficiente de difusão da espécie iônica em solução aquosa (D_0) para uma diferença de potencial de 39 V e 78 V, respectivamente, para as espécies monovalentes e bivalentes.

2.6.5 Condutividade e número de transporte

Cada espécie iônica transporta uma fração específica da corrente total que percorre a solução. Essa fração é conhecida como número de transporte ou número de transferência, e é dependente da natureza e da concentração de outras espécies iônicas presentes.

Em termos da mobilidade iônica o número de transporte pode ser escrito como:

$$t_{+}^{0} = \frac{u_{+}^{0}}{u_{+}^{0} + u_{-}^{0}} \quad t_{-}^{0} = \frac{u_{-}^{0}}{u_{+}^{0} + u_{-}^{0}} \quad (15)$$

Em termos da equação da condutividade molar do eletrólito pode-se determinar a condutância iônica dos cátions (λ_{+}) e ânions (λ_{-}) presentes na solução, conforme a Eq. 16 (CROW, 1979).

$$t_{+}^{0} = \frac{\lambda_{+}^{0}}{\Lambda_{+}^{0}} \quad t_{-}^{0} = \frac{\lambda_{-}^{0}}{\Lambda_{-}^{0}} \quad (16)$$

Por definição, o somatório do número de transporte dos íons em uma solução é igual à unidade. Para uma solução contendo vários eletrólitos, o número de transporte de uma espécie individual é dado pela relação (CROW, 1979):

$$t_{+} = \frac{\lambda_{+}}{\Lambda_{+}} \quad t_{-} = \frac{\lambda_{-}}{\Lambda_{-}} \quad (17)$$

Onde,

t_{+} e t_{-} - número de transporte em solução para cátions e ânions, respectivamente;

λ_{+} e λ_{-} - condutância iônica em solução para cátions e ânions, respectivamente ($S.cm^2$);

Λ_{+} e Λ_{-} - condutividade iônica da solução para cátions e ânions, respectivamente ($S.cm^2$).

O número de transporte de qualquer espécie iônica pode ser determinado a partir de vários métodos, difundidos na literatura (ROBINSON e STOKES, 2002). Nota-se, entretanto, que esse valor pode

ser obtido também a partir das medidas da condutividade molar limite do eletrólito (Λ_0), da condutância iônica limite (λ_0) da espécie e sua mobilidade (u). Portanto, conhecendo-se o rol das espécies iônicas presentes em uma determinada solução e medindo-se a sua condutividade molar, é possível chegar ao valor do número de transporte de cada espécie.

Revil e Jougnot (2008) em estudo sobre a difusão iônica em meio poroso não saturado, mencionam a relação matemática existente entre o número de transporte e a condutividade elétrica do material poroso.

2.6.6 Condutividade e difusão iônica

O transporte de qualquer quantidade física ocorre em função de alguns gradientes estabelecidos no meio, tais como a concentração iônica, o potencial elétrico, a temperatura e o escoamento mecânico.

Considerando um meio estático e a temperatura constante, apenas os efeitos da concentração e do potencial elétrico irão interferir no mecanismo de transporte iônico, o que simplifica bastante a solução matemática desse fenômeno (CROW, 1994). Considerando que o movimento ocorre no sentido do maior para o menor potencial, a taxa de movimento será proporcional ao gradiente do potencial químico. Assim sendo, o fluxo de uma espécie iônica através de um plano normal ao movimento, em um tempo determinado, pode ser representado por:

$$j_i = k_i \cdot c_i \left[RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) + z_i F \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] \quad (18)$$

Onde,

k - é uma constante de proporcionalidade;

x - é a distância do íon ao plano de referência;

c - é a concentração do íon;

z - é a valência do íon;

φ - é o potencial elétrico induzido no íon;

R - é a constante dos gases (8,314 J/K mol);

T - é a temperatura (Kelvin);

F - é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol).

Se o potencial elétrico for nulo, o segundo termo da equação se anula e esta se reescreverá como:

$$\begin{aligned}
 j_i &= k_i c_i RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) \\
 j_i &= k_i RT \left(\frac{\partial c_i}{\partial_i} \right) \\
 j_i &= D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)
 \end{aligned} \tag{19}$$

A equação desdobrada culminou na expressão da primeira Lei de Fick, onde o coeficiente de difusão do íon foi introduzido ($D_i = k_i RT$).

Assumindo agora um gradiente de concentração nulo, o primeiro termo da equação se anula e o fluxo será expresso por:

$$\begin{aligned}
 j_i &= k_i c_i z_i F \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \\
 j_i &= c_i \left(\frac{D_i}{RT} \right) z_i F \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)
 \end{aligned} \tag{20}$$

Em termos de carga eléctrica, a equação pode ser escrita:

$$z_i F j_i = i = c_i \left(\frac{D_i}{RT} \right) z_i^2 F^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \tag{21}$$

Finalmente, introduzindo o conceito de condutividade eléctrica em função da densidade de corrente (Lei de Ohm), tem-se que:

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{i}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)} = \frac{1}{F} \\
 \lambda_i &= \frac{k_i}{c_i} = \frac{D_i z_i^2 F^2}{RT}
 \end{aligned} \tag{22}$$

Esta é a expressão da equação Nernst-Einstein, que está associada à equação geral de Kohlrausch, vista anteriormente. Outra forma de se escrever a mesma equação é:

$$\Lambda_0 = \frac{z^2 F^2}{RT} [D^0_+ + D^0_-] \quad (23)$$

2.7 A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO PORTLAND

2.7.1 Generalidades

As pastas de cimento endurecidas são materiais heterogêneos consistindo de uma matriz composta por óxidos inorgânicos, sendo o principal deles o silicato de cálcio hidratado, além dos espaços porosos que são preenchidos com água. Na verdade, essa água presente nos poros é uma solução repleta de íons dissolvidos em concentrações maiores do que 1molar. Isso faz com que a solução dos poros seja um eletrólito de alta condutividade. Por outro lado, os óxidos inorgânicos apresentam condutividade elétrica relativa muito baixa e, portanto, é inteiramente desprezada em relação à resistividade volumétrica do material (TAFFINDER e BATCHELOR, 1993).

Silva (2005) relata que o primeiro modelo teórico para o cálculo da resistividade elétrica de materiais compósitos foi estabelecido por Maxwell em 1873. Nos concretos, considerando que a resistividade dos agregados é muito alta, ou seja, não há fluxo de corrente na superfície deles, a expressão de Maxwell pode ser escrita como segue:

$$\rho = \rho_m \cdot \frac{3 - V_m}{2V_m} \quad (24)$$

onde, ρ é a resistividade do concreto; ρ_m é a resistividade da pasta; V_m é a fração volumétrica da pasta.

Ainda segundo Silva (2005), outra formulação surgiu em 1942. Considerando que o fluxo de corrente ocorre apenas na solução dos poros, estabeleceu-se uma relação entre a resistividade total do material com a

resistividade da sua fase aquosa. Essa relação foi proposta por Gus E. Archie para rochas saturadas, que chamou de Fator de Formação (F) do material, e ficou conhecida como Lei de Archie.

$$F = \frac{R_0}{R_w} = A \cdot \phi^{-m} \quad (25)$$

Onde ,

R_0 - é a resistividade do material como um todo;

R_w - é a resistividade da solução do poro;

ϕ - é a fração volumétrica da solução do poro (porosidade);

m - é o fator de forma (constante).

Daí por adiante, a equação de Archie vem sendo aplicada aos concretos sendo que, diferentes valores para os parâmetros envolvidos foram propostos, conforme encontrado em Taffinder e Batchelor (1993), Tumidajski (1996), MacCarter et. al. (2000), entre outros. Uma das mais conhecidas foi proposta por Wittington et al (1981, citada por SILVA, 2005).

$$F = 1,04 \cdot \phi^{-1,2} \quad (26)$$

Silva (2005) menciona que para os concretos conclui-se que o parâmetro A era sempre constante e próximo da unidade e que o valor de m varia conforme as características de cada mistura.

Taffinder e Batchelor (1993), com base na Lei de Archie, apresentaram as relações entre as medidas de condutividade e a difusividade da espécie iônica presente na solução do poro. Conforme já foi mencionado, a medida da condutividade do material poroso (concreto) é influenciada quase que exclusivamente pelas características dos poros e da solução nele presentes. Então, tem-se que:

$$E = \frac{C_s \cdot A}{L} = \frac{C_p \cdot A_p}{L_p} \quad (27)$$

Onde:

C_s - é a condutividade elétrica do material sólido poroso (incluindo a matriz inorgânica e a água do poro);

C_p - é a condutividade elétrica da água do poro do material;

A_p - é a área do poro perpendicular à direção do fluxo de corrente (que é igual ao produto da área total pela porosidade do material);

L_p - é o comprimento do poro na direção do fluxo de corrente (que é igual ao produto do comprimento total pela tortuosidade dos poros).

Considerando as igualdades postuladas acima, a equação pode ter o seguinte desdobramento:

$$\frac{C_p}{C_s} = \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (28)$$

Taffinder e Batchelor (1993) relatam que, de acordo com o modelo de difusão de poros paralelos, a razão entre a tortuosidade (τ) e a porosidade (ε) é igual à razão entre a difusividade molecular (D_m) e a difusividade efetiva (D_e). Esta relação foi chamada primeiramente de Número de MacMullim (NM) e representa uma característica do material poroso, ou seja, ele é o mesmo para todo e qualquer composto que pode ser transportado por difusão através do material. Dessa forma, conhecendo-se a condutividade elétrica do sólido poroso e da solução contida nos seus poros, pode-se calcular a difusividade efetiva de qualquer composto com difusividade molecular conhecida. Daí, relação entre a condutividade elétrica do material poroso com a difusividade dos íons na solução do poro é dada pela Equação 29.

$$N_m = \frac{C_p}{C_s} = \frac{D_m}{D_e} \quad (29)$$

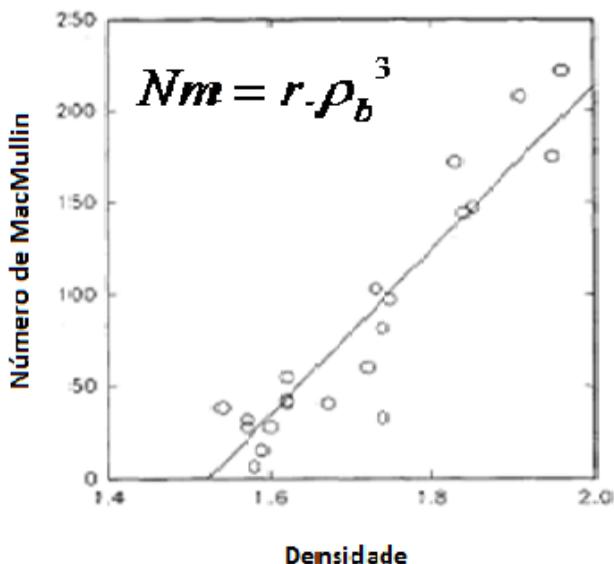
Observa-se que se NM for escrito em função da resistividade ele é igual ao Fator de Formação de Archie. Ou seja:

$$N_m = \frac{C_p}{C_s} \therefore C_p = \frac{1}{R_p} \rightarrow C_s = \frac{1}{R_s} \Rightarrow N_m = \frac{R_s}{R_p} = \frac{R_0}{R_w} = F \quad (30)$$

A Equação 29 parece indicar uma divergência conceitual do coeficiente de difusão efetiva (D_e). Foi apresentado no Capítulo 2 que esse parâmetro é dependente da concentração da espécie, conforme foi mostrado nas Equações 1-7. Entretanto, a Equação 29 apresenta o coeficiente de difusão efetivo em função de dois parâmetros constantes: NM e D_m . Esse fato é mencionado por Samson et al. (2001) e vem demonstrar a alta complexidade do assunto que faz com que os estudos e os modelos propostos até os dias de hoje ainda sejam controversos. Chatterji (1999) relatando as diferenças entre a difusão no estado estacionário e no estado transiente também mencionou que aquela dependência não é tão evidente.

Considerando, talvez, as dificuldades encontradas na determinação da condutividade da solução do poro, os autores (*op. cit.*) estabeleceram relações do NM com a porosidade e a densidade do material, sendo que para essa última as relações foram mais consistentes (FIGURA 8).

Figura 8 – Correlação entre o Número de MacMullin (NM) e a densidade



Fonte: TAFFINDER e BATCHELOR (1993)

Porém, eles mencionam que essas relações só devem ser utilizadas para a estimativa de NM quando mais estudos utilizando diferentes aglomerantes e contaminantes vierem a corroborar as relações encontradas.

Diante do mesmo problema, isto é, da enorme dificuldade em se medir a condutividade da solução do poro, especialmente após 28 dias de cura, MacCarter (2000), Snyder et. al. (2003) buscaram estabelecer modelos empíricos para a estimativa daquele parâmetro.

Snyder et. al. (2003), afirmam que a condutividade dos eletrólitos não é linearmente proporcional à sua concentração e isso deve ser levado em conta na escolha da equação a ser aplicada. Esse autor sugere o modelo de Taylor⁵, com algumas simplificações, onde a concentração das espécies iônicas na solução do poro é estimada a partir da composição e do grau de hidratação do cimento. Nesse modelo, a condutividade do eletrólito pode ser calculada a partir da condutividade equivalente de cada uma das espécies iônicas presentes.

$$\sigma_{calc} = \sum z_i \cdot c_i \cdot \lambda_i \quad (31)$$

Onde:

z_i - é a valência do íon;

c_i - é a concentração molar do íon (mol/l);

λ_i - é a condutância equivalente do íon (S.cm²).

A condutância equivalente de uma espécie iônica pode ser obtida a partir da sua condutância em diluição infinita (λ_i^0) que é um parâmetro constante. Assim, Snyder et. al. (2003) propuseram um modelo simplificado para obtenção daquele parâmetro, conforme dado na Equação 32.

$$\lambda_i = \frac{\lambda_i^0}{1 + G_i \cdot J_M^{1/2}} \quad (32)$$

$$J_M = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot c_i$$

Em que J_M representa a resistência iônica da espécie e G é um coeficiente empírico para melhor ajustar os resultados da condutividade elétrica da solução. Alguns valores para o fator G são apresentados no trabalho dos autores (*op. cit.*) para diversas espécies iônicas comuns nos concretos (TABELA 5).

⁵ TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990.

A Figura 9 apresenta os resultados comparados entre a condutividade elétrica da solução medida e calculada, conforme a Equação 33, para uma solução binária de sódio (Na) e potássio (K), em diferentes proporções.

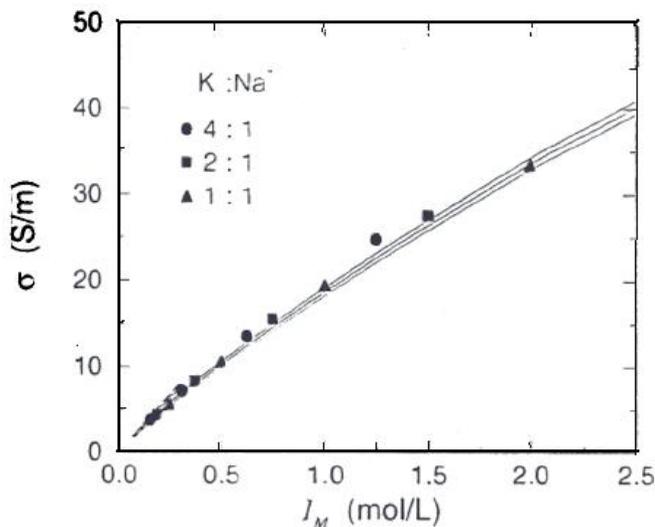
Observa-se que o aumento na concentração (resistência iônica) do potássio não implicou em grandes diferenças na condutividade.

Tabela 5 – Coeficientes de condutividade (G) a 25°C para algumas espécies iônicas

Espécies	G
OH ⁻	0,353
K ⁻	0,548
Na ⁻	0,733
Cl ⁻	0,548
Ca ⁺²	0,771
SO ₄ ⁻	0,877

Fonte: SNYDER (2003)

Figura 9 – Condutividade elétrica em função da resistência iônica (J_M)



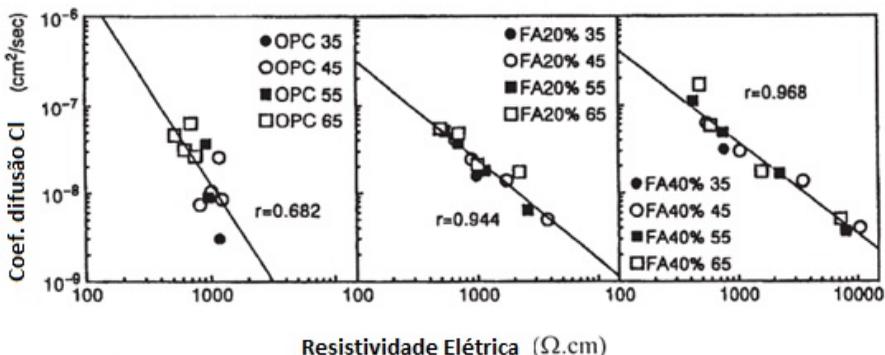
Fonte: adaptado de SNYDER et. al. (2003)

2.7.2 Correlações da condutividade elétrica com o coeficiente de difusão iônica

No tópico anterior já foi mencionado que existe uma relação entre a condutividade elétrica de um material à base de cimento e o coeficiente de difusão iônica das espécies presentes nos poros do material. Essa relação foi traduzida como Número de MacMullin ou Fator de Formação. A literatura traz ainda diversos trabalhos científicos em que essas correlações foram estabelecidas experimentalmente, como será descrito a seguir.

Ampadu et. al. (1999) mostraram graficamente as relações entre a resistividade elétrica e o coeficiente de difusão de cloretos, para estado estacionário, em concretos com adição de cinzas volantes. Essas relações são mostradas na Figura 10 e mostra as variações da resistividade elétrica para sistemas cimentícios com e sem adições minerais. Vale ressaltar o comportamento da resistividade nos sistemas sem adição mineral, que parece diminuir quando se aumenta a relação a/c.

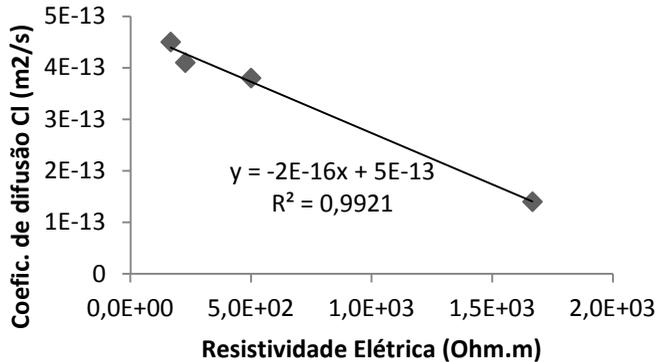
Figura 10 – Relações entre o coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica de concretos com e sem adição de cinza volante



Fonte: AMPADU et. al. (1999)

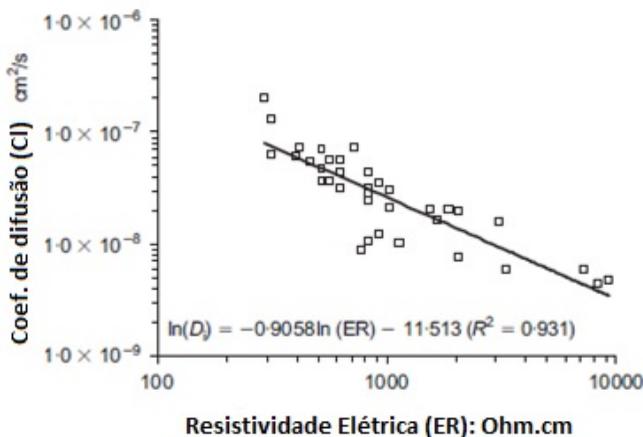
MacCarter et. al. (2000), embora não tivessem a pretensão de mostrar essa relação em seu trabalho, apresentaram os resultados daqueles parâmetros em diferentes misturas de argamassas com 450 dias de cura. O coeficiente de difusão também foi obtido a partir do estado estacionário. Os dados tabulados no trabalho (*op. cit.*) estão apresentados graficamente, conforme a Figura 11.

Figura 11 – Relações entre coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica para concretos com adições pozolânicas



Hossain (2005) apresentou correlações entre resistividade elétrica e a difusividade de cloretos, no estado estacionário, em pastas de cimento com adição de uma pozzolana natural. Os resultados para as várias misturas estudadas estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Correlação entre o coeficiente de difusão efetivo do Cl^- e a resistividade elétrica de concretos com adições pozolânicas



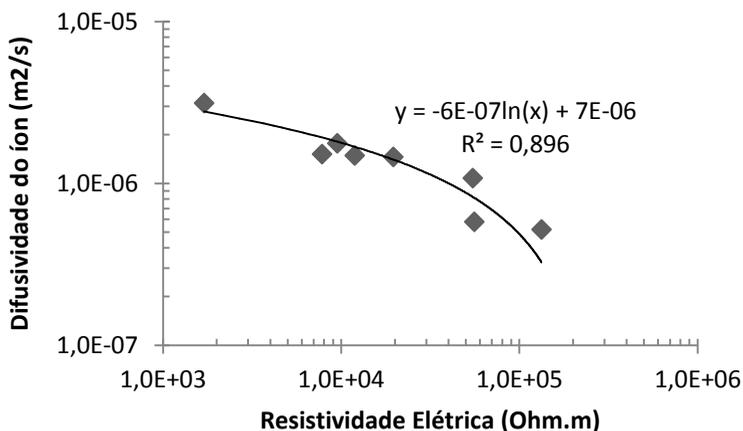
Fonte: HOSSAIN (2005)

Tumidajski (2005) também apresentou relações da difusividade com a resistividade elétrica de argamassas com microssilica. Os dados apresentados pelo autor foram plotados e mostrados na forma gráfica da Figura 13.

Observa-se nos dados mostrados acima que, muito embora os materiais e a metodologia fossem diferentes, há sempre uma relação linear entre a difusividade e a resistividade elétrica dos materiais.

Outra constatação entre todos os dados mostrados acima é que a correlação entre os parâmetros é mais imprecisa para os concretos sem adição pozolânica. Esse fato deve-se, provavelmente, a uma maior concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na água do poro. Porém, nos três trabalhos citados, os autores não comentam esse fato.

Figura 13 – Relação da resistividade elétrica com a difusividade do Cl^- para argamassas com microssilica



2.7.3 Considerações sobre o Número de MacMullin (NM)

A julgar pela importância do Número de MacMullin (NM) no contexto da difusão iônica em meio poroso, são necessárias mais algumas considerações sobre essa constante.

O NM é definido como sendo uma característica da estrutura do material poroso e, portanto, é independente da composição da água do poro. Ele representa a intensidade da imobilização de qualquer espécie iônica que pode ser transportada através do sólido por difusão. Em outras palavras, ele

mede quantas vezes a difusividade efetiva é menor do que a difusividade molecular, conforme foi apresentado na Equação 30 (TAFFINDER e BATCHELOR, 1993; SNYDER, 2001; SNYDER e MARCHAND, 2001).

Por outro lado, a Eq. 30 também relaciona este coeficiente à condutividade da solução do poro e da amostra sólida. Sabe-se, no entanto, que a condutividade é influenciada pela concentração iônica da solução do poro e, nesse caso, parece existir conceitos distintos para NM. Mas, também, indica uma equivalência entre as duas medidas de condutividade. Uma abordagem desse fato pode ser encontrada nos trabalhos de Snyder (2001) e Snyder e Marchand (2001).

Antes de ser uma relação entre difusividade, o NM é, antes de tudo, uma relação entre parâmetros físicos da estrutura porosa do material, conforme mostrado na Eq. 29. Essa relação, também é controvertida e necessita maiores cuidados na sua aplicação devido às contradições observadas na literatura. Essas contradições devem-se, provavelmente, à falta de consenso no valor da tortuosidade do material, conforme foi discutido no item 2.3.1.

A determinação de NM é mais facilmente obtida a partir das medidas de condutividade elétrica do sólido poroso e da água contida no poro, conforme os autores op. cit. Essas duas medidas, no entanto, são variáveis ao longo do processo de lixiviação, mas pelo pressuposto da equivalência, a relação se manterá constante, isto é, o crescimento em uma medida provoca um crescimento de mesma intensidade na outra medida. É o mesmo raciocínio que se faz em relação ao coeficiente de difusão efetiva (D_e) em relação ao coeficiente de difusão molecular (D_m). Sendo este último uma constante da espécie, deve-se concluir que o coeficiente de difusão efetiva também é uma constante do fenômeno que ele descreve.

A dificuldade de obtenção da medida da condutividade elétrica da água do poro impõe o uso de métodos alternativos, conforme já foi dito. Vários modelos para estimativa desse fator são mencionados na literatura, todavia, existem discrepâncias que trazem certa confusão na compreensão deste parâmetro (TAFFINDER e BATCHELOR, 1993; TUMIDAJSKI et. al., 1996; MCCARTER et. al., 2000; TUMIDAJSKI, 2005; SILVA, 2005). A maioria dos modelos buscou correlacionar NM com a porosidade ou densidade do material, como já mencionado. Daí acredita-se que os dados obtidos e as observações extraídas neste trabalho podem trazer uma alternativa viável para obtenção de NM, ou um coeficiente análogo a ele.

2.7.4 Outras aplicações da condutividade elétrica em concretos

O método da resistividade é utilizado em concretos, principalmente, com o objetivo de detectar a migração de cloretos em direção às armaduras e, assim, poder avaliar o risco da despassivação e a conseqüente corrosão dessas armaduras (POLDER, 2001; REZENDE, 2007). Outra aplicação do método da resistividade elétrica consiste no monitoramento da evolução da hidratação da pasta de cimento, que permite a determinação dos tempos de pega (DOTELLI e MARI, 2001; WEI e LI, 2006).

Conforme descrito em Silva (2006), a resistividade permite avaliar o início da corrosão das armaduras controlando o fluxo de íons deslocados através da água dos poros, juntamente com a difusão de oxigênio. Polder (2001) e Rezende (2007) mencionam que a difusão dos íons cloreto é inversamente proporcional à resistividade.

A resistividade dos concretos depende de uma série de fatores relativos às suas propriedades e ao ambiente de exposição, conforme já mencionado anteriormente. Em resumo, a resistividade nos concretos depende da composição, microestrutura, volume, distribuição e tamanho de poros, umidade, temperatura, concentração iônica e carbonatação. A resistividade também é influenciada pela conectividade dos poros do concreto. A umidade e a concentração de cloretos fazem variar a resistividade e são os principais fatores que influem na sua medida. (SILVA, 2006; REZENDE, 2007).

Encontra-se em Polder (2001), referências aos efeitos da umidade, da temperatura, do tempo de cura, da composição do material e da adição de minerais reativos como escória, cinza volante e microssílica. O trabalho relata que, para uma mesma umidade, a resistividade aumenta para baixas relações a/c, para maiores tempos de cura e para maiores teores de adições minerais reativas. É mencionado também o efeito da temperatura, que causa uma redução da resistividade do concreto, quando é elevada, e um aumento na resistividade, quando é diminuída. Segundo o autor, isso ocorre devido à influência da temperatura na mobilidade dos íons e nas interações entre eles e o material sólido. Quando a temperatura varia de 1° K, o teor de umidade pode variar de 3-5% (condição saturada e seca respectivamente), influenciando assim a medida da resistividade.

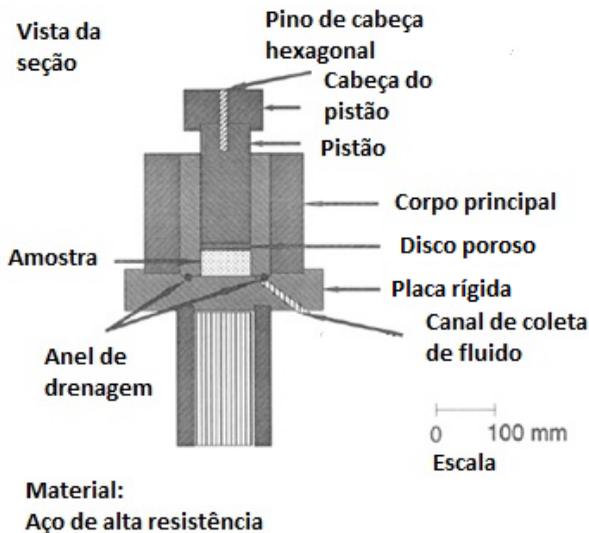
A resistividade elétrica nos concretos apresenta valores numa faixa de 10^1 até 10^5 Ω .m. Para o concreto seco ou carbonatado a resistividade é mais alta. Em geral utiliza-se uma corrente alternada (AC) e uma faixa de frequência entre 50 e 1000 Hz (POLDER, 2001).

Kyi e Batchelor (1994) estudaram a influência de diferentes tipos de adições minerais na condutividade elétrica dos concretos. O objetivo foi

avaliar o método da condutividade elétrica na medida da difusividade efetiva de sistemas cimentícios com diferentes aditivos minerais.

A condutividade elétrica da água dos poros foi medida após extração realizada em equipamento apropriado, de alta pressão, conforme a Figura 14. Dessa forma, os autores (*op. cit.*) obtiveram as relações entre as condutividades da fase sólida e da fase líquida (Fator de Formação ou Número de MacMullin) em função da concentração e do tipo de aditivo estudado, que foram a cinza volante, bentonita, microsilica e silicato de sódio. Essas relações estão apresentadas na Figura 15.

Figura 14 – Esquema do equipamento para extração da água do poro da amostra

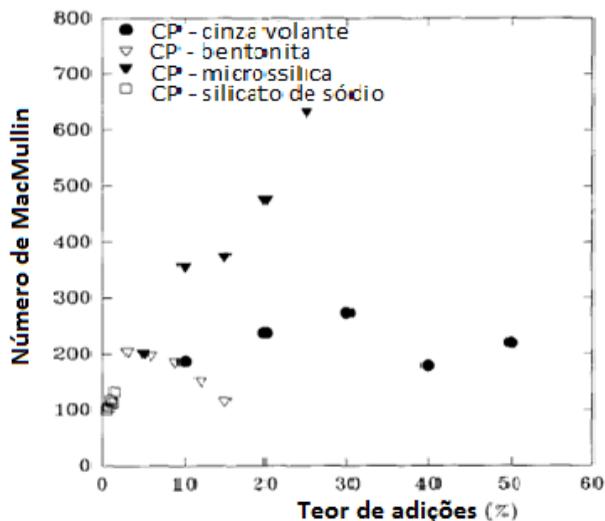


Fonte: TAFFINDER e BATCHELOR (1993)

Tumidajski et. al. (1996) estudaram as relações entre a porosidade de pastas e argamassas de cimento e a resistividade elétrica. Utilizou-se nesse estudo amostras cilíndricas para as pastas ($\varnothing=3,2$ cm e $h=2,5$ cm) e cúbicas ($l=2,5$ cm) para as argamassas. As medidas da resistividade foram tomadas a partir de eletrodos de aço inoxidável presos em ambas as faces da amostra. A magnitude das medidas da resistividade para as argamassas

variaram na ordem de $1,4$ a $2,5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, aumentando na razão inversa com a porosidade, conforme ilustrado no gráfico da Figura 16.

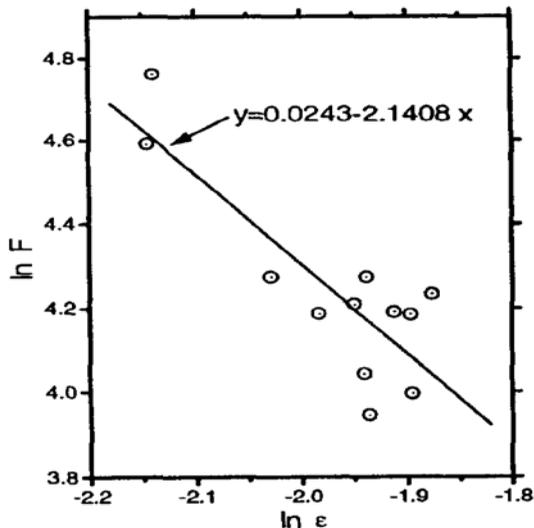
Figura 15 – Influência do tipo e concentração de adições minerais sobre o Número de MacMullin das pastas de cimento



Fonte: KYI e BATCHELOR (1994)

McCarter et. al. (2000) estudaram as relações da condutividade elétrica de argamassas de cimento com a difusão a cloretos e a permeabilidade a água. A condutividade elétrica foi medida a partir de eletrodos de aço inoxidável na forma de discos e colados na superfície das amostras por meio de uma cola condutiva à base de prata. O equipamento utilizado para as medidas operou na faixa de frequência de 100 Hz a 10 MHz e a tensão variou com amplitude de 100 mV.

Figura 16 – Relação da resistividade com a porosidade para argamassas



Fonte: TUMIDAJSKI (1996)

As amostras foram preparadas em moldes cilíndricos com 60 mm de diâmetro e 100 mm de altura, desmoldadas com 24 horas e curadas em câmara úmida com umidade relativa $UR=100\%$ e temperatura $T=20^{\circ}\text{C}$. Da parte central dessas amostras foram cortados discos com 15 mm de espessura para as medidas da condutividade. Essas medidas foram tomadas nos tempos de 3, 14, 28, 90 e 450 dias. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6. A relação entre a difusividade do cloreto e a resistividade elétrica das argamassas foi mostrada no gráfico da Figura 10. Essa relação juntamente com aquela mostrada na Figura 13 aponta diferenças marcantes entre os sistemas com pozolana e microssílica, respectivamente. Isso parece indicar que a resistividade elétrica é uma medida bastante sensível às mudanças estruturais induzidas no sistema cimentício.

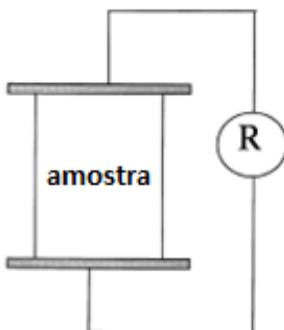
Tabela 6 – Valores da difusão efetiva do Cl^- (D_{eff}), da permeabilidade da água (K) e da condutividade elétrica volumétrica (ρ_{bulk}) para argamassas com 450 dias (20°C)

Mix	$D_{\text{eff}} \times 10^{-12}$ (m^2/s)	$k \times 10^{-13}$ (m/s)	$\sigma_{\text{bulk}} \times 10^{-3}$ (S/m)
1	2.42	30.5	14.4
2	0.45	8.54	6.0
3	0.41	3.42	4.4
4	0.38	5.23	2.0
5	0.14	1.21	0.6

Fonte: McCARTER (2000)

Polder (2001) descreve vários métodos para medidas de campo da resistividade elétrica de concretos, baseado nas recomendações técnicas preparadas pela *RILEM Technical Recommendation*. Entre outras informações, foi mencionado no estudo que a resistividade pode ser medida em amostras cilíndricas retiradas de uma estrutura existente (testemunho), a partir de eletrodos de placa, conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Esquema para determinação da resistividade de testemunhos de concreto



Fonte: POLDER (2001)

Nesse caso específico, a resistividade pode ser medida em condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar e calculada da seguinte forma:

$$\rho_{\text{concreto}} = R_{\text{medida}} \cdot B/L \quad (34)$$

Onde:

ρ_{concreto} - é a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$);

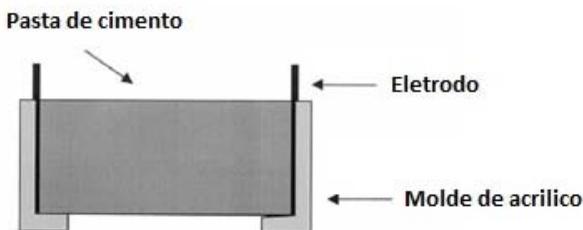
R_{medida} - é a resistência entre as duas placas de eletrodos (Ω);

B - é a área da superfície de contato com a placa (cm^2);

L - é a altura da amostra ou a distância entre os eletrodos de placa (cm).

Dotelli e Mari (2001) estudaram a evolução da hidratação das pastas de cimento por meio das medidas da resistência à passagem de uma corrente alternada. O equipamento operou com variação de frequência de 1 Hz-10 MHz. As amostras foram confeccionadas em moldes cúbicos de material plástico com dimensões de 3,2 x 3,2 x 6,0 cm e mantidas em câmara úmida por 24 horas (UR=100% e T=22°C) antes da desmoldagem. Após esse tempo as amostras foram desmoldadas e deixadas no mesmo ambiente por mais 28 dias, quando foram separadas e colocadas nas condições desejadas para o ensaio, ou seja, em diferentes condições de temperatura (20, 30, 36 e 51°C). Foram utilizados eletrodos de placa de aço inoxidável com dimensões de 0,1 x 3,2 x 3,2 cm, colados nas faces de mesma área das amostras por meio de uma camada fina de pasta de cimento fresco. As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, a configuração da amostra para leitura da resistência e os resultados da condutividade elétrica obtidos para as diferentes condições de temperatura.

Figura 18 – Esquema do aparato para medida da resistência elétrica

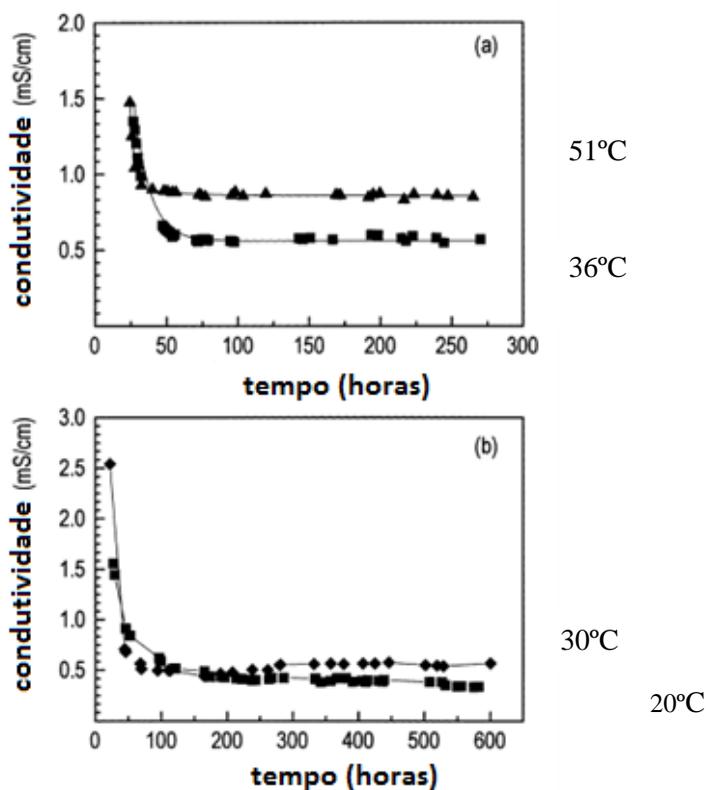


Fonte: DOTELLI e MARI (2001)

Wei e Li (2006) realizaram estudos para observar a influência da relação a/c sobre a hidratação das pastas de cimento utilizando as medidas de resistividade elétrica. Os autores introduziram um novo método para leitura da resistividade da pasta fluida, sem contato desta com os eletrodos, conforme o aparato esquematizado na Figura 20.

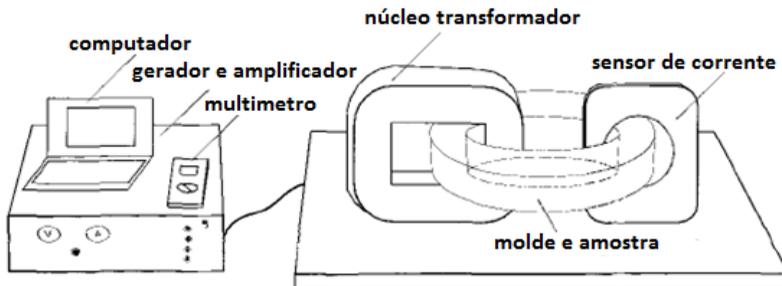
Nesse estudo, os autores observaram relações da resistividade elétrica com a porosidade, com a resistência à compressão e com a concentração dos principais íons na pasta antes de completar a pega. Essa última relação foi obtida a partir de material filtrado da pasta original e o resultado para a pasta de relação $a/c=0,35$ está mostrado na Figura 21. Os autores, no entanto, não mencionam o método de medida das concentrações iônicas.

Figura 19 – Condutividade elétrica versus o tempo de hidratação de pastas de cimento a diferentes temperaturas



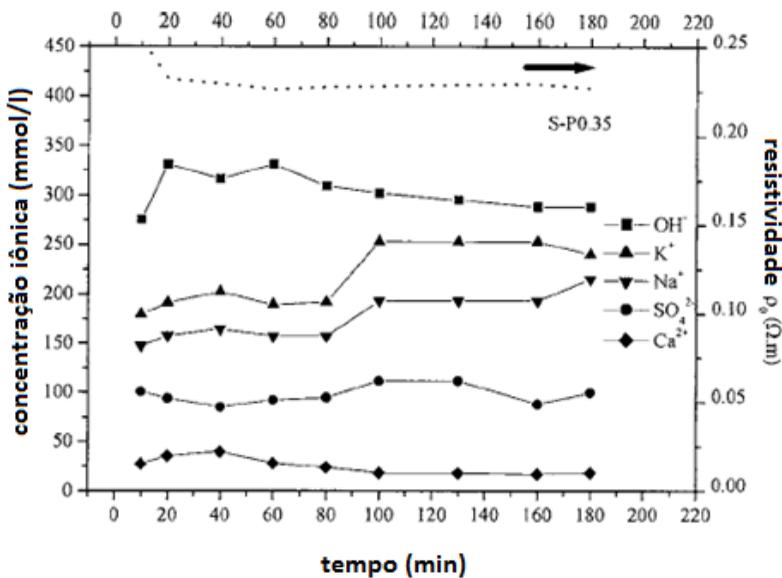
Fonte: DOTELLI e MARI (2001)

Figura 20 – Esquema do aparato utilizado na medida da resistividade da pasta fluida sem contato com eletrodos



Fonte: WEI e LI (2005)

Figura 21 – Relações entre a concentração de íons, a resistividade da pasta e a relação $a/c=0,35$



Fonte: WEI e LI (2006)

Neste capítulo foram apresentadas diferentes abordagens relativas ao uso da condutividade elétrica em estudos envolvendo materiais cimentícios. Observou-se que na maioria dos casos a condutividade elétrica é relacionada com a estrutura do material e/ou ao coeficiente de difusão do cloreto, em estudos envolvendo a durabilidade da matriz. Em nenhum dos casos mencionados, entretanto, a condutividade elétrica é utilizada como parâmetro do modelo de cálculo do coeficiente de difusão.

Em se tratando da determinação do coeficiente de difusão de espécies iônicas metálicas, liberadas por lixiviação a partir de formas residuais solidificadas, aquele parâmetro é mais negligenciado ainda. Evidência disso é que o modelo de difusão mais utilizado na literatura ainda é o modelo de Fick.

Esta pesquisa pretende demonstrar a importância e a eficácia do uso da condutividade elétrica no comportamento à lixiviação das espécies metálicas presentes em materiais cimentícios. Isto será possível a partir da metodologia apresentada a seguir e da análise dos resultados que advirão desse procedimento.

A principal contribuição deste trabalho pretende ser a proposição de soluções para o cálculo do coeficiente de difusão das espécies a partir dos modelos matemáticos da Lei de Archie, Lei de Fick e Equação de Nernst-Einstein.

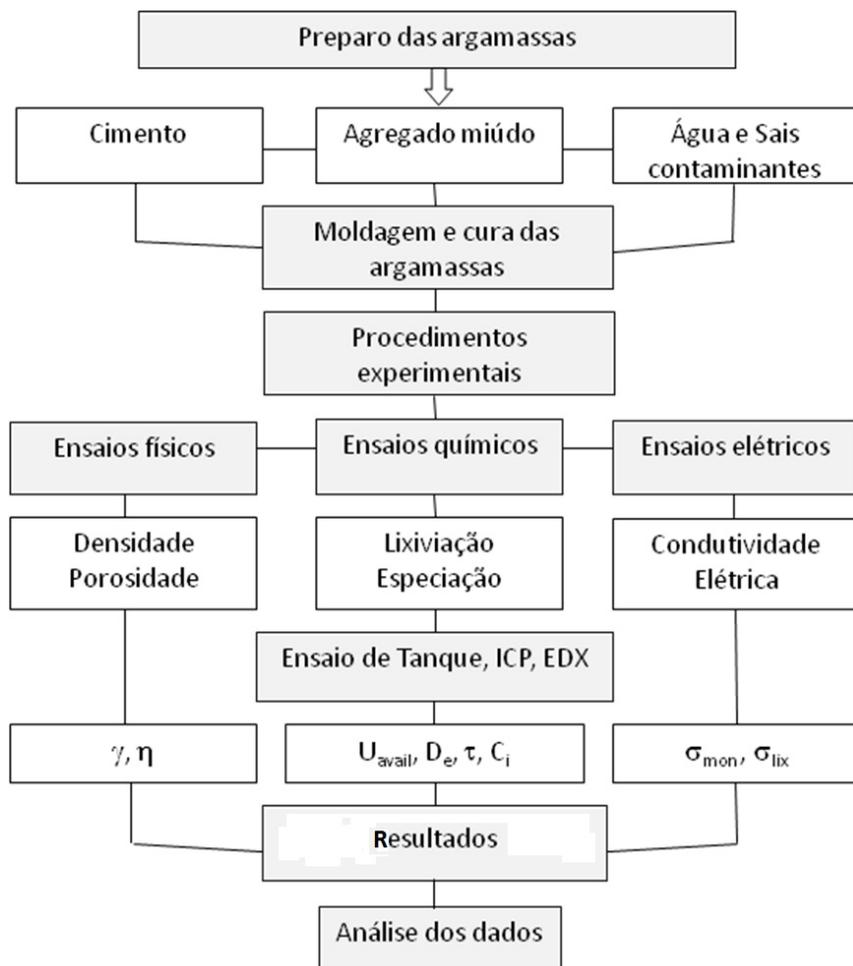
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais e os métodos utilizados na presente pesquisa. Para alcançar os objetivos pretendidos, ou seja, obter parâmetros de condutividade elétrica capazes de subsidiar a proposição de um método alternativo para avaliação da liberação de metais pesados em matriz de cimento Portland, foi montada uma bancada experimental para controle que permitiu o monitoramento do lixiviado liberado das amostras solidificadas e contaminadas com nitratos de metal pesado.

O desenvolvimento experimental da pesquisa envolveu a dosagem e confecção de argamassas em diferentes proporções de cimento, areia normal e sais contaminantes (nitratos de cobre, cromo, chumbo e zinco). Os procedimentos experimentais estão organizados conforme o fluxograma da Figura 22.

Nos tópicos seguintes são descritos e caracterizados os materiais utilizados na produção das argamassas justificando suas escolhas e dosagens utilizadas. Posteriormente descrevem-se as características de cada argamassa produzida e que irão caracterizar as etapas do experimento realizado. O trabalho foi realizado em três etapas de modo a permitir uma melhor avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade das medidas tomadas.

Figura 22 – Fluxograma do procedimento experimental implementado



3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1 Aglomerante

Foi utilizado cimento Portland Tipo V fornecido pela fábrica da HOLCIM Brasil, localizada no município de Pedro Leopoldo, Minas

Gerais. Essa escolha deveu-se à composição mais pura desse cimento, ou seja, um alto teor de clínquer (90%) e baixo teor de adição mineral (5% de calcário). A composição dos principais óxidos que compõem esse cimento está mostrada na Tabela 7 e teor de metais total detectados na amostra de cimento pode ser vista na Tabela 8.

Tabela 7 – Composição química do cimento CP V-ARI

Principais óxidos (%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Perda/fogo
19,52	5,31	3,01	63,87	0,64	2,99	0,15	0,77	2,5

Fonte: HOLCIM Brasil

Tabela 8 – Teores de metais totais detectados na amostra de cimento CP V ARI

Teor de Metais Totais (ppm)											
As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Rb	Sb	Ti	V	Zn
9,95	0,6	7,62	71,21	11,08	451	1,9	30,82	0,26	944,2	75,91	61,28

Fonte: HOLCIM Brasil

3.1.2 Agregado miúdo

O agregado miúdo para composição das argamassas foi areia padrão de laboratório, fornecida pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em suas quatro frações (1,2mm – 0,6mm – 0,3mm – 0,15mm). Trata-se de uma areia de referência para ensaios físico-mecânicos de cimento Portland e, portanto, é o agregado miúdo de uso obrigatório pelas normas técnicas brasileiras.

Cada fração da areia foi previamente pesada e ensacada de acordo com a composição de cada traço estabelecido. Isso possibilitou a otimização do tempo e reduziu a possibilidade de erros nas moldagens.

3.1.3 Água de amassamento

Para a confecção das argamassas foi utilizado água deionizada, do mesmo tipo e características daquela utilizada no ensaio de lixiviação, isto é, com pH próximo de 7 e condutividade elétrica abaixo de 1 µS/cm. Este

valor é o mesmo exigido pelo protocolo utilizado no ensaio de lixiviação das argamassas (NEN 7375:2004).

3.1.4 Metal pesado

A contaminação por metal pesado foi simulada com a adição de nitratos de chumbo, cobre, cromo e zinco. A opção pelo nitrato deve-se ao fato desta ser uma forma mais solúvel e, portanto, mais susceptível à lixiviação. Quanto aos elementos, a escolha foi motivada pela grande disponibilidade destes elementos na forma de nitratos e por apresentarem maior solubilidade em ambiente de pH básico.

O sal foi introduzido na mistura diluído na água de amassamento das argamassas na composição definida para cada nível de concentração desejado. As dosagens foram estabelecidas aleatoriamente, considerando apenas a obtenção de frações adequadas em relação ao cimento e os cuidados na manipulação dos compostos. As proporções escolhidas foram de 250 mg/kg, 500 mg/kg, 750 mg/kg e 1000 mg/kg, conforme apresentado no Quadro 5. As frações de sais foram calculadas em relação ao peso de cimento e este foi determinado em função da quantidade de amostras requeridas em cada amassamento.

Quadro 5 – Determinação das quantidades de nitrato no traço das argamassas

Metal	Nitratos	Concentração (mg/kg)	Cimento (g)	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Peso atômico	Sal (g)
Cr ⁺³	Cr.(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	250	255	98	400,15	52	0,5006
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	250	255	99	331,21	207	0,1030
Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	250	255	98	297,48	65,4	0,2959
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	250	255	100	232,60	63,546	0,2333

Metal	Nitratos	Concentração (mg/kg)	Cimento (g)	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Peso atômico	Sal (g)
Cr ⁺³	Cr.(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	500	255	98	400,15	52	1,0012
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	500	255	99	331,21	207	0,2061
Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500	255	98	297,48	65,4	0,5918
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	500	255	100	232,60	63,546	0,4667

Metal	Nitratos	Concentração (mg/kg)	Cimento (g)	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Peso atômico	Sal (g)
Cr ⁺³	Cr.(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	750	255	98	400,15	52	1,5017
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	750	255	99	331,21	207	0,3091
Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	750	255	98	297,48	65,4	0,8877
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	750	255	100	232,60	63,546	0,7000

Metal	Nitratos	Concentração (mg/kg)	Cimento (g)	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Peso atômico	Sal (g)
Cr ⁺³	Cr.(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1000	255	98	400,15	52	2,0023
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	1000	255	99	331,21	207	0,4121
Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	255	98	297,48	65,4	1,1836
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	1000	255	100	232,60	63,546	0,9334

3.2 PRIMEIRA ETAPA

Esta etapa de trabalho foi realizada no sentido de aferir equipamentos e apurar habilidades para a realização das medidas elétricas. Dessa forma, seriam minimizados os erros de leitura e operação e evitadas maiores imprecisões nos resultados.

O aspecto mais importante dessa etapa seria a calibração do equipamento de EDX para as análises químicas do lixiviado (Laboratório

DEMAT). Para isso, foram tomadas 13 amostras do extrato lixiviado nos primeiros dias de extração para análise por ICP-OES (Laboratório RESOTEC). Considerando que as análises químicas obtidas neste equipamento apresentam maior precisão e confiabilidade, elas vieram a servir de solução padrão na calibração do EDX.

3.2.1 Argamassas 1:3

As amostras de argamassa para esta etapa foram confeccionadas conforme as prescrições da norma brasileira NBR 7215:1997 para ensaio de resistência de cimento. A relação água/cimento foi aproximada para 0,5. Foram usados moldes cilíndricos de dimensões 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, que foram revestidos com membrana plástica para evitar contato com o aço e facilitar a desmoldagem (Fig. 23).

As argamassas foram todas preparadas em argamassadeira padrão. Após a mistura, os corpos de prova moldados foram cobertos no topo com placa de vidro e mantidos em sala climatizada ($T=25^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. Em seguida, foram retirados dos moldes, revestidos com filme plástico parafinado, e em papel aluminizado e ensacados, para evitar carbonatação (Figura 24).

Figura 23 – Moldes cilíndricos e materiais preparados para moldagem



Figura 24 – Amostras acondicionadas para o período de cura



Em princípio, definiu-se que os ensaios de lixiviação para esta etapa seriam realizados sobre argamassas com dois diferentes tempos de cura, de 28 e 60 dias, no sentido de observar a influência da hidratação na cinética de lixiviação dos metais pesados. Definiu-se também, em princípio, que esta etapa seria realizada com apenas uma dosagem de metal contaminante que seria de 1000 , em relação à massa do cimento. O total de amostras para a lixiviação seria de apenas seis (6) unidades. No entanto, como a capacidade dos tanques de lixiviação comportava até 12 corpos de prova, optou-se por incorporar mais quatro (4) amostras nessa etapa. Dessa forma foram previstos mais um tempo de cura (100 dias) e mais uma dosagem (500 mg/l) para dois elementos contaminantes (cromo e chumbo).

O Quadro 6 apresenta um resumo das amostras confeccionadas nesta etapa preliminar da pesquisa.

Outras três amostras de cada um dos dez (10) sistemas mostrados no Quadro 4 foram produzidas para a realização de ensaio físicos. Estes foram realizados paralelamente aos ensaios de lixiviação, depois de decorridos o tempo de cura desejado.

As amostras submetidas à lixiviação tiveram as superfícies de topo e fundo retificadas, para facilitar o contato dos eletrodos de leitura da corrente elétrica. Foram tomadas as massas e as dimensões de cada espécime e determinadas a absorção de água, índice de vazios e massa específica (NBR-9778). Foram 40 amostras trabalhadas nesta primeira etapa de pesquisa.

Quadro 6 – Representação das amostras confeccionadas na primeira etapa

Metal	Argamassas 1:3			
	Cura (dias)	Dosagem (mg/kg)		
		0	500	1000
REF	28	R28*	-	-
	60	R60*	-	-
	100	R100*	-	-
cromo	28	-	-	Cr1000*
	60	-	-	Cr1000*
	100	-	Cr500*	-
chumbo	28	-	-	Pb1000*
	60	-	-	Pb1000*
	100	-	Pb500*	-
zinco	28	-	-	-
	60	-	-	-
	100	-	Zn500*	-

(*) indica amostras com relação agl/agr de 1:3

3.3 SEGUNDA ETAPA

Numa segunda etapa, foram adotados traços mais abrangentes e procedimentos de adensamento mais mecanizados, no sentido de obter um espectro maior de sistemas cimentícios e minimizar a influência do operador no preparo argamassas. Assim, espera-se, que a observação dos padrões de comportamento à lixiviação de cada sistema poderá ser facilitada.

3.3.1 Argamassas 1:2

Para obtenção de sistemas cimentícios com microestrutura diferente adotou-se uma relação aglomerante/agregado 1:2 e adensamento por vibração em mesa *flow table* sendo dados 10 golpes para cada uma das três camadas de preenchimento do molde. A quantidade de argamassa em cada camada adensada foi pesada para obtenção de massas absolutamente iguais em cada molde preenchido. A relação a/c foi mantida constante e igual a 0,5 como foi na primeira etapa.

Os procedimentos de cura e de preparo das amostras para lixiviação foram os mesmos adotados na etapa anterior. Nesta fase, porém, optou-se também pela determinação da absorção e da densidade das amostras ao final do ensaio de lixiviação. Isso se deve ao fato de que o ensaio prescrito

de acordo com a norma NBR 9778:2005 só poderia ser realizado em espécime diferente daquele submetido à lixiviação, além de ser um tanto agressivo à amostra. Assim, foi feito um controle de massa até o final do ensaio, tomando-se o peso das amostras a cada período de extração do lixiviado. Ao final do ensaio de lixiviação, observou-se que as amostras apresentavam saturação constante, e daí foram levadas a estufa para obtenção da massa seca e absorção.

A contaminação foi feita nas proporções de 250, 500, 750 e 1000 mg/kg para os elementos cromo, cobre, chumbo e zinco com o objetivo de avaliar a influência do aumento da concentração no comportamento à lixiviação dos metais. No total desta série de amostras foram confeccionados 17 corpos de prova que foram ensaiados após 28 dias de cura.

Para facilitar o reconhecimento das amostras produzidas nesta etapa nas análises dos resultados, elas foram organizadas e codificadas de acordo com a notação apresentada no Quadro 7.

Quadro 7 – Representação das amostras confeccionadas na segunda etapa

Amostras	Cura (dias)	DOSAGENS (mg/kg)				
		0	250	500	750	1000
referência	28	REF	-	-	-	-
cromo		-	Cr250	Cr500	Cr750	Cr1000
cobre		-	Cu250	Cu500	Cu750	Cu1000
chumbo		-	Pb250	Pb500	Pb750	Pb1000
zinco		-	Zn250	Zn500	Zn750	Zn1000

3.4 TERCEIRA ETAPA

Para observar a repetibilidade dos resultados obtidos nos procedimentos experimentais implementados, procedeu-se, ao final, uma nova bateria de ensaios sobre quatro amostras de argamassa idênticas àquelas produzidas na segunda etapa. As dosagens aqui, além da amostra de referência, compreenderam apenas contaminações de cromo e chumbo nas dosagens de 250, 500 e 1000. Foram produzidas nesta etapa um total de 24 amostras, que foram devidamente reconhecidas conforme a notação apresentada no Quadro 8.

Quadro 8 - Representação das amostras confeccionadas na terceira etapa

Amostras	DOSAGENS (mg/kg)			
	0	250	500	1000
NC	R#1			
	R#2			
	R#3			
	R#4			
cromo		Cr250#5		
		Cr250#6		
		Cr250#7		
		Cr250#8		
			Cr500#9	
			Cr500#10	
			Cr500#11	
			Cr500#12	
				Cr1000#13
				Cr1000#14
				Cr1000#15
				Cr1000#16
chumbo			Pb500#17	
			Pb500#18	
			Pb500#19	
			Pb500#20	
				Pb1000#21
				Pb1000#22
				Pb1000#23
				Pb1000#24

NC – amostras não contaminadas

3.5 OBTENÇÃO DE EXTRATOS LIXIVIADOS E SOLUBILIZADOS

Os extratos lixiviados e solubilizados foram realizados sobre as argamassas da segunda etapa no sentido de observar os níveis de liberação que cada elemento pode apresentar em diferentes condições de extração. Os procedimentos de extração foram conduzidos de acordo com as normas brasileiras NBR 10005:2004 e NBR 10006:2004, respectivamente para os extratos lixiviados e solubilizados.

Considerando-se que aqueles procedimentos de extração são um tanto quanto agressivos ao material cimentício, isto é, muito além da condição real à que o material estará submetido, admite-se que os níveis de liberação dos elementos inorgânicos extraídos serão máximos. Sendo assim,

têm-se uma indicação das concentrações máximas disponíveis para lixiviação, que é um parâmetro importante utilizado nos modelos de cálculo do coeficiente de difusão iônica baseado na Lei de Fick.

3.6 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS LIVIVIADOS NO TESTE DE TANQUE

A avaliação química do material residual solidificado foi feita a partir do extrato lixiviado obtido a partir do teste de lixiviação das amostras monolíticas (ensaio de tanque), utilizando a norma NEN 7375:2004.

Os procedimentos desta norma consistem na imersão dos corpos de prova em água deionizada, que é utilizada como extrato. A partir da imersão das amostras dá-se início ao processo de liberação de constituintes inorgânicos através de processos de lavagem superficial e dissolução. Encerrados estes mecanismos, inicia-se o processo de transporte por difusão, que ocorre devido ao gradiente de concentração existente entre a solução dos poros do material, que está repleta de concentrações de espécies iônicas variadas, e a solução externa que é pura de elementos inorgânicos.

Assim, a norma estabelece uma escala de extrações, isto é, de troca do extrato, respeitando oito (8) períodos de tempo que aumentam em progressão geométrica, aproximadamente, iniciando-se quando completados 6 horas da imersão (0,25 dias). Após essa primeira extração as trocas são realizadas nos tempos de 1-2,25-4-9-16-32-64 dias, conforme já foi mencionado antes.

Os tanques para imersão das amostras foram confeccionados de acordo com as recomendações da norma, de modo tal que suas medidas comportem um volume de líquido que seja superior a cinco (5) vezes o volume de sólido ($2V_s \leq V_l \leq 5V_s$). Além disso, a amostra sólida deve estar coberta por todos os lados com pelo menos 2,0 cm de lâmina de água. O objetivo é estabelecer uma condição de exposição uniforme do material em todas as direções para garantir as condições de fronteira necessária à aplicação do modelo matemático para cálculo do coeficiente de difusão iônica.

No entanto, nesta pesquisa optou-se por estabelecer uma relação V_l/V_s próxima de 7,5:1 que é um valor intermediário entre a relação utilizada na norma NEN 7375:2004 e na norma ANSI/ANS, que usa relação líquido sólido de 10:1. Esta escolha deveu-se também ao fato desta relação melhor se ajustar à geometria da amostra e do tanque de lixiviação. Vale mencionar, nesse caso, que em Sloot et al. (2001), foi utilizada a relação de

10:1 no procedimento de lixiviação baseados na mesma norma holandesa, na sua versão anterior.

Após coletados, os extratos lixiviados foram filtrados por meio de sistema de filtração à vácuo que consiste em uma bomba de vácuo, funil de Buchner e frasco Kitassato, conforme ilustrado na Figura 25. Neste processo foi utilizado papel filtro com dimensão de poro de 0,45 μm , de acordo com as recomendações da norma.

Figura 25 – Equipamentos para filtração do extrato lixiviado



Imediatamente após a filtração foram coletadas em frasco becker amostras de 200 ml do extrato lixiviado, para obtenção das leituras de pH e condutividade. Em seguida, parte dessas amostras foi separada em frascos de polietileno esterilizados e com fechamento hermético de modo a evitar entrada de ar. Estas quantidades coletadas foram de aproximadamente 50 ml, acima da quantidade recomendada pela norma holandesa para as análises químicas (10 ml). Na sequência, foram efetuadas as análises químicas por EDX. O restante do extrato lixiviado foi acidificado com ácido nítrico até obtenção de pH abaixo de 2, no sentido de garantir sua conservação em até 120 dias em temperatura ambiente. Desse modo, foi possível armazenar uma quantidade razoável de lixiviado para repetições futuras, se houver a necessidade. Esta é a recomendação da norma ISO 5667-3:1994 para conservação de amostras líquidas cujo interesse é apenas pelos elementos inorgânicos. Se houvesse a necessidade de observar

parâmetros biológicos a conservação deveria ser mais rigorosa, com o congelamento das amostras, por exemplo.

3.7 ANÁLISE QUÍMICA

A concentração de metais pesados na solução lixiviada foi obtida a partir de análises de EDX⁶ e ICP-AES⁷.

As análises de ICP foram realizadas sobre uma série de 13 amostras do extrato lixiviado obtido na etapa preliminar. Os resultados desta análise, por terem maior precisão, foram utilizados na calibração do equipamento de raio-x (EDX), conforme já mencionado. Foram utilizados preferencialmente nessas análises os lixiviados nos primeiros períodos de extração, tendo em vista a maior concentração esperada dos elementos móveis. Essas análises foram realizadas no Laboratório RESOTEC, da Holcim Brasil.

O restante das amostras de lixiviado da etapa preliminar foram analisadas a partir de energia dispersiva de raio-x (EDX) no laboratório do DEMAT/CEFET-MG.

As amostras produzidas nas outras etapas da pesquisa foram analisadas igualmente em equipamento de EDX, sendo agora realizadas no Laboratório VALORES do DECV/UFSC. O objetivo consistiu em verificar a repetibilidade e reprodutibilidade das análises.

O extrato lixiviado foi coletado em frascos de polietileno esterilizado seguindo as recomendações da NEN 7375:2004. A preservação das amostras foi feita com a adição de ácido nítrico, conforme já mencionado.

3.8 MEDIDA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

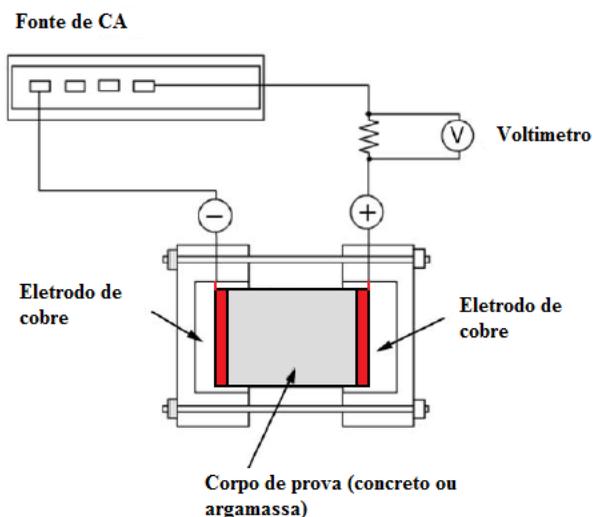
A condutividade elétrica foi medida sobre a solução lixiviada e na amostra sólida, para avaliação da difusão dos íons metálicos e a estimativa da sua liberação. Na solução lixiviada, a condutividade foi medida com uso de um condutímetro de bancada (modelo DM-32), com células de vidro e eletrodos de platina, e o pH foi igualmente obtido por um medidor de bancada (modelo DM-22), ambos da marca DIGIMED. Todas as medidas

⁶ Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. (trad. minha)

⁷ Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de Argônio Induzido. (trad. minha)

foram realizadas em um mesmo volume de solução (200 ml) e em um mesmo recipiente, no sentido de padronizar as condutas.

Figura 26 – Esquema para leitura de resistência elétrica das argamassas



Fonte: adaptado de OH (2004)

Para realização das medidas de condutividade elétrica na matriz sólida, foram utilizados eletrodos de placa de cobre, com espessura de 0,4 mm, posicionados sobre as superfícies opostas dos corpos de prova cilíndricos. Um esquema do circuito utilizado nas medidas pode ser visto na Figura 26 e, na Figura 27, apresenta-se a configuração geral do experimento. Os contatos dos eletrodos com a amostra sólida foi facilitado por meio da retificação da superfície, pela condição de saturação da amostra e pela pressão aplicada nas extremidades, da ordem de 20 kPa. Essa condição de saturação permitiu também a utilização de baixos valores de tensão e frequência. Foi utilizado o padrão de rede local (110 V, 60Hz) e um equipamento que gera uma tensão alternada variável na faixa de 0-120 V com uma frequência constante. A tensão adotada para este estudo foi de 30 V, de forma a permitir leituras de corrente da ordem de 10^1 mA.

Todas as medidas de condutividade na amostra foram tomadas no intervalo de tempo para troca do extrato. O tempo decorrido entre a leitura e o retorno da amostra para o tanque não levou mais do que um minuto. Nesse intervalo de tempo também foram tomados os pesos de cada amostra

na condição saturada de superfície seca, conforme mencionado anteriormente.

Figura 27 – Montagem do ensaio de lixiviação e dos equipamentos de leitura da condutividade elétrica da amostra sólida



3.9 CRITÉRIOS PARA ANÁLISE DOS DADOS

A condutividade elétrica da solução lixiviada foi convertida em condutividade equivalente relativa ao volume da amostra de solução utilizada nas medidas. Este volume foi estabelecido em 200 ml (V_{sol}), conforme já mencionado, e, portanto, todas as leituras da condutividade na solução foram multiplicadas por esse valor. Da mesma forma, as leituras da condutividade na amostra sólida foram multiplicadas pelo volume de solução na água do poro (V_{wp}). Essas transformações estão expressas nas equações a seguir.

$$\sigma_{leq} = \sigma_{lix} \cdot V_{sol} \text{ (S.cm}^2\text{)} \quad (36)$$

$$\sigma_{meq} = \sigma_{mon} \cdot V_{wp} \text{ (S.cm}^2\text{)} \quad (37)$$

A relação obtida entre essas medidas de condutividade são consideradas para estimativa do Número de MacMullin, que por sua vez, leva à determinação do coeficiente de difusão das espécies, conforme descrito no capítulo teórico (eq. 29). Por outro lado, as medidas de

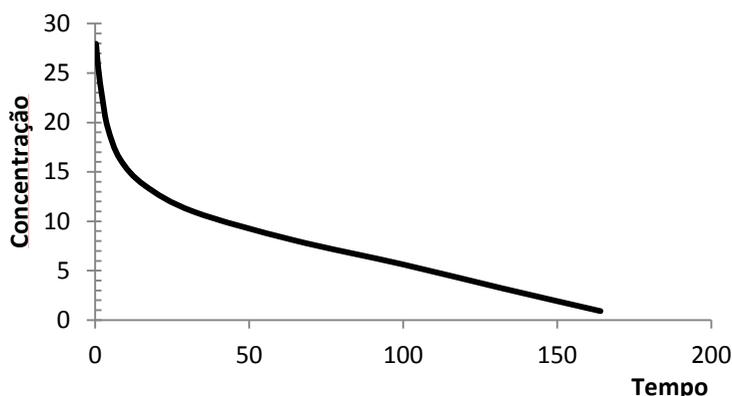
condutividade equivalente estão relacionadas com o tempo de lixiviação ($\sigma_{\text{leq}} \times T$) e com as concentrações das espécies iônicas presentes ($\sigma_{\text{leq}} \times C_i$). Essas relações são utilizadas nas estimativas do tempo necessário para o esgotamento (t_{esg}) e da concentração máxima das espécies disponíveis para liberação (C_{0e}).

As concentrações de metais obtidas em cada período de extração (cinética de lixiviação) são utilizadas na obtenção do coeficiente de difusão a partir da Lei de Fick. As concentrações são utilizadas ainda para o cálculo da condutância equivalente das espécies iônicas (λ_i) de interesse para aplicação na Eq. Nernst-Einstein.

A partir da estimativa da concentração máxima de espécies liberadas na solução lixiviante (C_{0e}), procurou-se estabelecer as concentrações residuais na água do poro. Assim, é possível a observação da cinética de lixiviação dos metais a partir da amostra monolítica, conforme ilustra a Figura 28. Além do mais, pode-se da mesma forma, relacionar as concentrações residuais com a condutividade da amostra sólida.

Finalmente, será possível demonstrar que o coeficiente de difusão iônica para cada espécie presente na solução lixiviada, pode ser obtido a partir dos dois parâmetros de condutividade elétrica. Um deles vem da condutância equivalente da espécie iônica (λ_i), que varia com a sua concentração, e é aplicado na equação de difusão de Nernst-Einstein. O outro é o Número de MacMullin (NM) estimado a partir da relação entre a condutividade elétrica equivalente da solução e da amostra sólida, conforme formulado a partir da Lei de Archie.

Figura 28 – Cinética de lixiviação de metais a partir da amostra sólida



Para fins de validação do método proposto, são utilizados dados secundários (SLOOT et al, 2001) para aferição dos valores da condutância iônica das espécies (λ_i).

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no programa experimental previsto no sentido de facilitar a sua análise. Os resultados consistem da caracterização física das argamassas (áreas e volumes, porosidade aberta e densidade), das concentrações liberadas e das medidas de condutividade elétrica nas argamassas e na solução lixiviada.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

Os dados obtidos da caracterização física das amostras na primeira e segunda etapas, são apresentados no Quadro 9, em valores médios. Onde A_{sup} é a área de superfície da amostra sólida; V_t é o volume total da amostra sólida; δ é a densidade da amostra sólida antes da lixiviação; e porosidade aberta da amostra sólida. A massa das amostras não aparece nos resultados por serem facilmente obtidas por meio da relação com a densidade de massa aparente (δ).

No Quadro 10 encontram-se apresentadas as amostras da terceira etapa da pesquisa com os valores médios das quatro determinações.

Nota-se que as dimensões e a densidade das amostras estão muito próximas, como foi o propósito desejado. Isso foi possível com a utilização de proporções de materiais e procedimentos semelhantes. Uma diferença grande, mas também desejada, ocorre na porosidade das amostras de uma etapa em relação a outra. Aquelas identificadas com o asterisco (*) foram confeccionadas com uma relação agl/agr maior (1:3) proporcionando maior porosidade aberta. Na outra série a relação agl/agr foi de 1:2.

A diferença introduzida na estrutura de poros nas duas séries de amostras de argamassa teve por finalidade avaliar a influência da porosidade na cinética de lixiviação de metais pesados da matriz cimentícia.

As espécies móveis presentes nas amostras monolíticas e disponíveis para liberação, foram caracterizadas inicialmente a partir do pH e da condutividade elétrica dos extratos solubilizados e lixiviados. Essas informações estão organizadas Quadro 11.

Quadro 9 – Características físicas das amostras produzidas na primeira e na segunda etapas

		A_{sup}	V_t	δ	ϕ
		cm^2	Cm^3	-	%
#1	REF	19,63	196,25	2,191	14,70
#2	Cr250	19,47	194,29	2,181	14,70
#3	Cr500	19,52	194,88	2,192	14,0
#4	Cr750	19,232	190,80	2,216	14,80
#5	Cr1000	19,32	191,96	2,218	14,30
#6	Pb250	19,48	194,48	2,189	15,40
#7	Pb500	19,32	191,96	2,215	15,30
#8	Pb750	19,20	190,23	2,226	16,00
#9	Pb1000	19,39	192,54	2,210	15,30
#10	Zn250	19,30	191,58	2,195	15,80
#11	Zn500	19,14	189,08	2,223	15,80
#12	Zn750	19,30	191,76	2,201	15,10
#13	Zn1000	19,48	194,29	2,169	14,80
#14	Cu250	19,25	190,81	2,200	15,70
#15	Cu500	19,42	193,70	2,191	15,20
#16	Cu750	19,56	195,47	2,164	15,40
#17	Cu1000	19,42	193,32	2,187	15,60
#18	R30*	19,04	188,99	2,10	18,20
#19	R60*	18,85	187,24	2,08	18,30
#20	R100*	19,09	189,58	2,13	15,40
#21	Cr500*(100)	19,19	189,84	2,10	16,00
#22	Pb500*(100)	18,65	183,93	2,13	16,00
#23	Zn500*(100)	19,30	192,13	2,13	15,30
#24	Cr1000*(30)	18,85	186,79	2,08	19,00
#25	Pb1000*(30)	19,81	197,97	2,08	19,10
#26	Cr1000*(60)	19,31	191,58	2,08	18,80
#27	Pb1000*(60)	18,92	187,26	2,08	18,20

(*) amostras confeccionadas com relação agl/agr de 1:3

Quadro 10 - Características físicas das amostras produzidas na terceira etapa (valores médios)

		A_{sup}	V_t	δ	ϕ
		cm ²	Cm ³	-	%
#1	REF#1-4	19,70	186,40	2,262	16,24
#2	Cr250#1-4	19,78	188,52	2,267	15,23
#3	Cr500#1-4	19,74	189,68	2,237	15,12
#4	Cr1000#1-4	19,66	186,07	2,285	14,41
#5	Pb500#1-4	19,78	187,58	2,250	15,10
#6	Pb1000#1-4	19,70	187,53	2,265	15,58

Quadro 11 – Condutividade elétrica e pH dos extratos lixiviados e solubilizados para amostras da segunda etapa

	SOLUBILIZADO		LIXIVIADO	
	pH	k (mS/cm)	pH	k (mS/cm)
REF	12,42	6,522	6,97	5,872
Cr 250	12,48	8,084	6,68	6,432
Cr 500	12,47	8,172	10,60	5,948
Cr 750	12,48	7,9	6,46	7,174
Cr 1000	12,52	7,697	7,45	7,124
Pb 250	12,52	8,367	9,55	6,469
Pb 500	12,50	8,022	7,65	6,21
Pb 750	12,46	7,222	7,03	6,198
Pb 1000	12,53	8,115	9,08	6,266
Zn 250	12,44	8,147	11,64	6,453
Zn 500	12,47	8,024	11,60	6,552
Zn 750	12,44	7,398	11,57	6,412
Zn 1000	12,46	7,943	11,62	6,328
Cu 250	12,46	7,931	11,58	6,343
Cu 500	12,49	8,469	11,56	6,269
Cu 750	12,47	8,288	11,57	6,242
Cu 1000	12,46	7,518	11,74	6,522

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Os Quadros 12 a 15 apresentam os resultados das análises dos extratos lixiviados (NBR 10005:2004) e solubilizados (NBR 10006:2004)

obtidos nas amostras da segunda etapa, para os metais detectados em proporções relevantes. Os elementos que não aparecem na relação não foram detectados na análise por energia dispersiva de raio-X (EDX), ou não estão presentes, na forma livre, dentro da estrutura porosa do material.

Quadro 12 – Análise química dos extratos lixiviados (NBR 10005:2004) para a série de amostras contaminadas com cromo e chumbo (2ª etapa)

	NBR 10005 - CONCENTRAÇÕES (mg/l)								
	REF	Cr250	Cr500	Cr750	Cr1000	Pb250	Pb500	Pb750	Pb1000
As	10,59	7,51	-	4,74	8,41	8,54	7,39	-	5,94
Ca	2991,34	3344,97	2962,82	3565,93	3153,10	3086,04	3307,91	3259,63	3431,58
Cd	-	20,39	14,45	-	-	24,88	-	13,43	14,36
Co	16,59	6,27	-	12,54	-	-	18,97	-	22,57
Cr	30,38	17,54	-	45,31	34,88	-	34,19	-	34,23
Cu	11,45	30,95	36,61	34,26	26,46	21,45	22,06	38,00	31,98
Fe	38,54	27,36	44,94	35,23	24,22	41,16	49,82	48,99	36,39
Ni	20,92	-	15,52	9,71	-	9,90	11,61	16,00	-
Pb	-	-	-	-	-	-	1,72	17,08	-
Rb	-	10,06	-	-	6,76	-	-	-	-
Sr	7,49	10,96	18,02	20,33	24,06	19,62	23,85	11,76	18,38
Ti	7,50	-	-	-	-	-	-	-	26,58
V	-	22,25	-	-	41,51	-	-	-	-
Zn	13,84	20,90	16,96	15,46	13,05	10,16	11,33	15,13	12,18
Mn	-	-	-	-	-	-	-	48,60	14,16

Quadro 13 – Análise química dos extratos lixiviados (NBR 10005:2004) para a série de amostras contaminadas com cobre e zinco (2ª etapa)

	NBR 10005 - CONCENTRAÇÕES (mg/l)							
	Cu250	Cu500	Cu750	Cu1000	Zn250	Zn500	Zn750	Zn1000
As	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	3169,09	2726,68	2960,41	3277,57	2752,90	3272,26	3037,62	3294,73
Cd	18,60	-	-	11,43	16,548	8,18	12,84	-
Co	17,84	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	39,29	-	-	36,40
Cu	29,73	32,33	34,18	35,97	37,73	34,83	34,80	28,06
Fe	82,31	24,82	26,72	50,22	46,45	11,28	39,28	29,34
K	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	16,04	-	-	-	-	17,01	15,75
Pb	46,47	31,51	16,22	11,56	-	31,74	13,47	16,23
Rb	7,06	-	-	10,06	11,34	-	7,95	8,97
Sr	19,04	14,96	19,28	19,60	15,76	16,22	19,84	18,33
Ti	-	-	54,00	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	1,10	6,31	32,53	8,75	16,00	-	18,85	16,72
Mn	-	-	-	-	-	-	4,851	30,071

Quadro 14 – Análise química dos extratos solubilizados (NBR 10006:2004) para a série de amostras contaminadas com cromo e chumbo (2ª etapa)

NBR 10006 - CONCENTRAÇÕES (mg/l)									
	REF	Cr250	Cr500	Cr750	Cr1000	Pb250	Pb500	Pb750	Pb1000
As	10,07	5,77	9,43,00	-	8,56	11,76	9,51	5,89	-
Ca	917,45	1091,80	1676,30	1013,90	1664,30	1000,40	929,42	805,08	1048,20
Cd	-	18,82	10,90	20,53	16,01	5,65	-	22,87	-
Co	-	14,63	11,75	-	-	-	14,30	-	-
Cr	43,34	29,08	41,62	43,67	18,43	-	11,65	27,58	-
Cu	22,94	43,30	18,65	32,07	26,98	28,41	40,47	38,20	29,70
Fe	39,31	21,09	41,79	-	30,60	23,21	12,66	43,01	25,05
K	641,14	448,02	891,59	562,61	584,46	498,10	463,69	630,600	800,94
Mn	25,69	24,83	-	19,83	-	22,48	24,04	13,29	23,96
Ni	-	9,83	17,23	-	-	-	13,96	-	12,21
Pb	10,41	19,42	33,70	23,94	11,83	-	-	-	-
Rb	-	-	10,18	12,31	5,02	7,34	9,00	-	10,36
Sr	40,92	43,07	46,47	44,76	52,37	37,54	33,56	32,62	53,28
Ti	-	-	-	-	-	60,80	-	-	-
V	52,20	-	-	-	-	33,63	8,91	25,48	42,84
Zn	8,67	14,17	11,22	15,54	11,86	21,13	9,38	14,94	10,34

Quadro 15 - Análise química dos extratos solubilizados (NBR 10006:2004) para a série de amostras contaminadas com cobre e zinco (2ª etapa)

	NBR 10006 - CONCENTRAÇÕES (mg/l)							
	Cu250	Cu500	Cu750	Cu1000	Zn250	Zn500	Zn750	Zn1000
As	-	-	-	-	9,13	-	10,01	-
Ca	857,15	934,41	984,34	1059,11	1027,43	856,03	917,69	967,30
Cd	-	-	-	13,56	10,70	-	-	28,80
Co	-	-	20,21	-	-	-	12,00	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	27,05
Cu	33,74	31,52	24,47	34,23	37,94	31,12	25,05	24,43
Fe	42,84	19,61	19,27	104,64	14,53	30,20	41,00	58,00
K	537,96	572,37	657,75	667,54	873,87	575,66	-	551,54
Ni	-	15,40	15,93	-	11,74	20,18	-	25,67
Pb	-	-	33,29	14,38	9,23	25,37	34,46	-
Rb	8,42	5,59	-	7,75	18,03	3,64	9,76	7,10
Si	-	-	-	14521,63	-	-	-	-
Sr	-	17,69	44,69	4,10	44,53	43,47	40,93	40,85
Mn	-	-	-	-	-	35,36	-	43,44
Zn	-	18,06	18,05	29,28	8,57	12,20	12,80	13,57

4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE TANQUE (NEN 7375:2004)

Os resultados obtidos nos oito períodos de extração, juntamente com as medidas de condutividade elétrica das soluções lixiviadas e das amostras monolíticas, são apresentados inicialmente na forma de quadros. Durante as análises quando for necessário, utiliza-se gráficos para realçar as correlações e outras observações de maior interesse.

Devido à grande quantidade de informações coletadas no ensaio de tanque, mostram-se representativamente apenas as análises obtidas nas amostras de referência e nas amostras contaminadas por cromo e chumbo na dosagem de 1000 mg/kg. Sendo que todas essas amostras foram lixiviadas a partir de 28 dias de cura. Contudo, todos os resultados obtidos no estudo são mostrados nos Anexos I, II, III e IV.

As análises iniciam-se a partir dos dados da segunda etapa do estudo que são mais abrangentes e robustos. Eventualmente, os dados da primeira

etapa podem ser analisados em conjunto no sentido de destacar diferenças de microestrutura e de tempo de lixiviação.

Da mesma forma, analisa-se em paralelo os dados das amostras replicadas (terceira etapa) com o objetivo de constatar as tendências de comportamento observadas nas correlações entre os parâmetros estudados.

4.3.1 Concentrações liberadas

As informações relativas às concentrações liberadas na lixiviação de tanque compreendem o conteúdo dos Quadros 16 a 18.

Nota-se, de imediato, uma grande descontinuidade na liberação da maioria dos elementos detectados. Essa ocorrência se verifica quase sempre naqueles elementos que apresentam liberações próximas ou abaixo de 10 mg/l, indicando possivelmente uma limitação do equipamento para identificação de elementos em muito baixas concentrações. Nota-se também, que não se verificam padrões definidos de liberação em relação ao tempo de extração. Ou seja, em qualquer período de extração pode haver ou não a liberação de um determinado metal. Os elementos que apresentaram uma cinética de lixiviação mais bem definida foram o cálcio, o cobre e o ferro.

Quadro 16 – Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra REF

Tempo Íons	Concentrações (mg/l)								Σ
	0,25	1	2	4	8	16	32	64	
As	-	-	-	12,12	9,90	12,38	-	-	34,41
Ca	152,02	127,35	-	188,70	320,02	319,94	291,12	345,00	1744,21
Cd	-	-	-	14,87	-	14,63	16,96	-	46,46
Cr	-	-	-	35,10	-	19,27	29,02	27,02	110,40
Cu	19,39	40,80	31,42	34,47	26,33	34,96	25,62	20,33	233,31
Fe	38,73	38,49	22,76	35,60	24,89	39,30	55,03	32,56	287,37
Ni	10,32	23,38	-	-	15,26	-	15,15	-	64,12
Pb	-	-	-	-	-	32,41	15,19	13,93	61,52
Sr	-	-	-	7,72	6,71	10,82	2,24	-	27,49
Zn	-	-	-	17,53	21,19	-	21,99	-	60,73

Outra observação preliminar dos resultados das análises químicas apresentadas foi a ocorrência de um valor discrepante na liberação do cálcio, conforme destacado em negrito nos Quadros 17 e 18. Esse fato foi observado em pelo menos outros cinco de um total de cinquenta e um (51) sistemas estudados. Porém, esse fato parece não trazer relação alguma com a presença do elemento contaminante e nem com a sua dosagem. Os mesmos sistemas (Cr1000 e Pb1000) repetidos outras quatro vezes (etapa 3) não apresentaram alterações substanciais na liberação do cálcio, conforme atestam os resultados apresentados no Anexo III deste trabalho. Pode-se ponderar também o fato de que esse aumento discrepante na liberação do cálcio não foi acompanhado por uma alteração no pH do lixiviado em nem foi encontrado na literatura nada que pudesse justificar esse fenômeno. Vale mencionar apenas que o cromo tem a capacidade de consumir íons de cálcio na sua imobilização, formando aluminatos Ca-Cr. O chumbo, por sua vez, contribui para o aumento nas concentrações de CO_3 e SO_4 . Há, também, evidências de que o chumbo pode contribuir para a redução das concentrações de Ca^{+2} e Si^{+2} (TREZZA E FERRAIUELO, 2007; LEE, 2007).

Conclui-se que a adição de cromo ou chumbo não teve influência alguma sobre o aumento na liberação de cálcio, que se deu apenas no 5º período de extração, conforme destacado em negrito nos Quadros 17 e 18. Constata-se que esse não é o comportamento de lixiviação do cálcio, e sugere tratar-se provavelmente de um erro simples de leitura que não pode ser identificado até o momento. Assim, para não comprometer as análises, os valores discrepantes nesses dois casos poderiam ser reduzidos à mesma ordem de grandeza das liberações observadas, a partir da sua divisão por 10.

Quadro 17 – Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra Cr1000

Tempo Íons	Concentrações (mg/l)								Σ
	0,25	1	2	4	8	16	32	64	
As	-	-	-	8,02	-	4,88	-	-	12,90
Ca	539,64	287,74	260,28	156,19	1045,7	421,87	356,79	324,1	3392,3
Cd	-	-	-	6,16	-	10,40	-	-	16,56
Cr	-	-	-	36,25	-	-	-	36,14	72,39
Cu	37,95	19,02	31,17	17,95	35,94	29,85	27,23	34,71	233,84
Fe	27,44	-	32,03	26,72	42,78	21,26	34,00	37,96	222,23
Ni	-	-	-	11,76	18,85	-	11,45	-	42,07
Pb	14,06	14,60	27,58	9,76	-	-	-	40,24	106,26
Sr	-	-	-	8,48	-	7,07	-	-	15,55
Zn	-	-	19,52	18,74	23,71	13,98	-	-	75,95

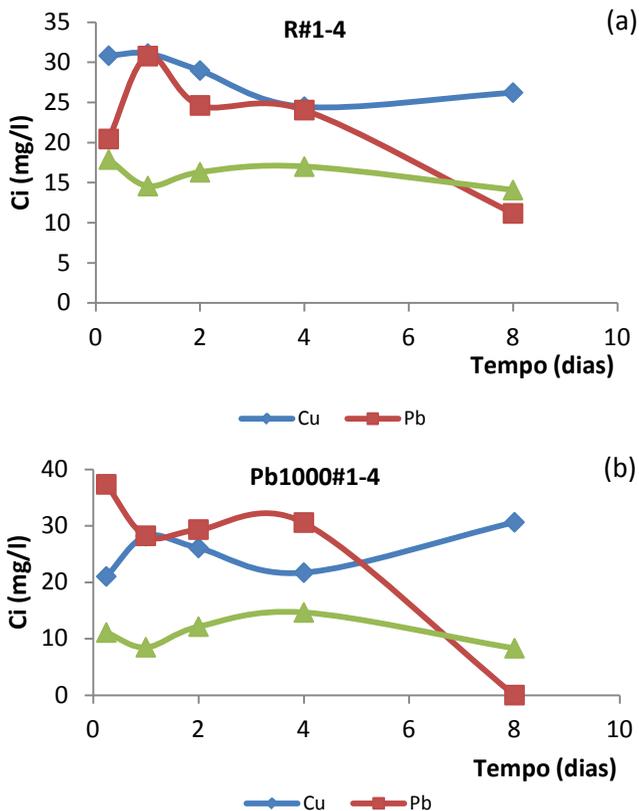
Quadro 18 – Concentrações liberadas na lixiviação de tanque da amostra Pb1000

Tempo Íons	Concentrações (mg/l)								Σ
	0,25	1	2	4	8	16	32	64	
As	-	-	-	-	-	6,08	-	-	6,08
Ca	-	165,73	190,99	258,71	2870,99	594,77	252,10	139,24	4472,53
Cd	-	-	-	15,37	-	13,81	-	-	29,19
Cr	36,21	-	-	37,07	25,47	40,64	16,74	-	156,13
Cu	29,11	37,75	31,35	21,95	15,89	27,51	30,72	33,36	227,66
Fe	20,28	21,96	36,588	10,39	35,64	34,88	-	43,39	203,14
Ni	-	-	-	-	12,55	-	-	10,36	22,91
Pb	-	-	-	-	-	29,77	-	17,59	47,36
Sr	-	-	-	5,59	1,89	4,429	-	-	11,92
Zn	-	-	16,02	11,68	20,64	-	-	-	48,34

Analisando os níveis das concentrações liberadas, nota-se que não há tendência de esgotamento das espécies, pois ainda ocorrem liberações expressivas nas últimas extrações para muitas espécies. Então, é de se pensar que o esgotamento das espécies a partir de uma matriz cimentícia submetida à lixiviação semidinâmica, ainda é um mecanismo desconhecido e que deve ser cuidadosamente avaliado nas normas e pesquisas.

Para analisar o comportamento à lixiviação de metais pesados das amostras deve-se obter a cinética de liberação desses elementos. Para exemplificar, tomam-se os elementos cobre, chumbo e zinco, nas suas concentrações individuais e acumuladas, respectivamente, obtidas nas amostras replicadas, conforme mostra as Figuras 29 e 30.

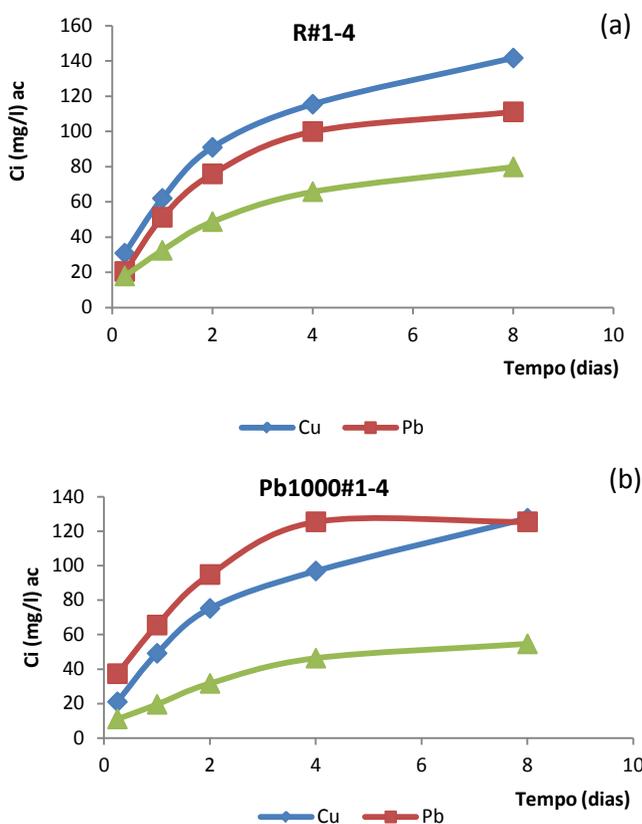
Figura 29 – Concentrações médias de cobre, chumbo e zinco liberadas ao longo do tempo para os sistemas R#1-4 (a) e Pb1000#1-4 (b)



Embora na maior parte dos elementos não tenha sido detectada uma continuidade nas liberações, acredita-se que os níveis de liberação podem ser representados por uma cinética definida e de comportamento comum a

todas as espécies, como observado nos dados acumulados. As concentrações vão se somando a incrementos cada vez menores até se estabilizar, ou seja, quando atingir seu esgotamento total. Esse comportamento é muito bem representado matematicamente por uma função logarítmica, como mostrada na Figura 31 para o Cobre.

Figura 30 – Concentrações médias de cobre, chumbo e zinco liberadas cumulativamente ao longo do tempo para os sistemas R#1-4 (a) e Pb1000#1-4 (b)



Comparando-se os dados da Figura 31 com os seus respectivos replicados, pode-se notar o mesmo padrão de comportamento, porém, com

uma pequena diferença nas inclinações da curva. A Figura 32 reflete esse fato a partir dos mesmos sistemas replicados, sendo estes representados pelo valor médio obtido dentre quatro amostras (1-4). As diferenças decorrem, provavelmente, das diferenças na rede porosa do material oriundas das reações de hidratação do cimento.

Por fim, o fato mais contundente nos resultados da lixiviação é que as concentrações liberadas no ensaio de tanque estão em níveis muito maiores do que aquelas obtidas nos extratos solubilizados e lixiviados (Quadros 10 a 13). O que é contraditório, uma vez que esse tipo de extração é muito mais agressivo do que aquela obtida na lixiviação de tanque. Esses últimos dados, portanto, não deveriam ser utilizados como parâmetro para obtenção do coeficiente de difusão, conforme propõem os modelos baseados na Lei de Fick. O parâmetro aqui referido trata-se da concentração máxima disponível para lixiviação (C_0), conforme já mencionado, e, se este valor for menor do que a concentração liberada (C_i) haverá uma influência invertida sobre o coeficiente de difusão, que será maior.

Figura 31 – Cinética de lixiviação do cobre entre os sistemas REF, Cr1000 e Pb1000

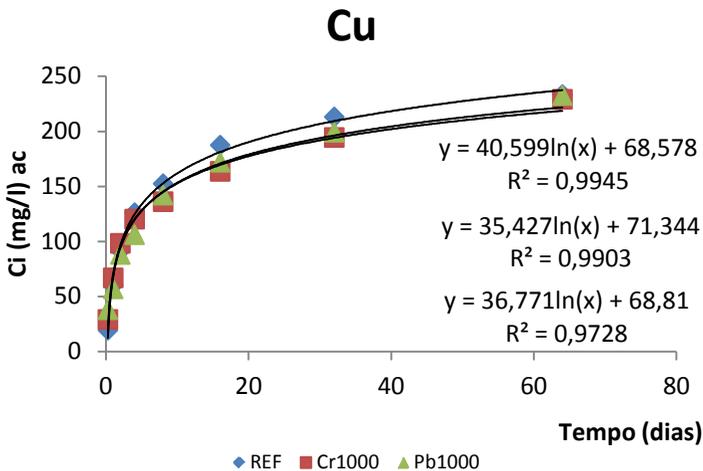
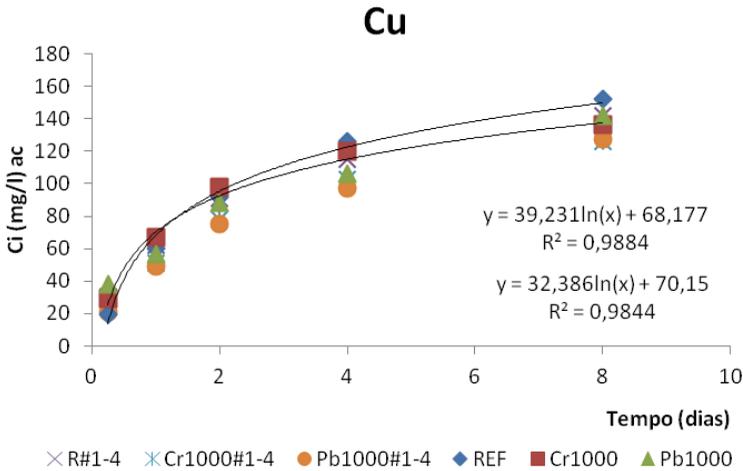
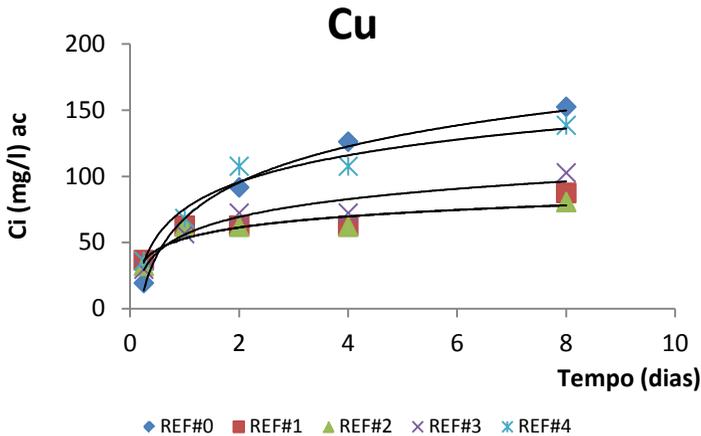


Figura 32 – Cinética de lixiviação do cobre entre sistemas replicados de referência e contaminados com 1000 mg/kg de cromo e chumbo



O gráfico da Figura 33 apresenta as concentrações acumuladas de cobre para as cinco amostras de referência ao longo do tempo de lixiviação. Observa-se que, embora as amostras tenham sido confeccionadas com traço e procedimentos absolutamente iguais, a cinética da liberação do metal pode ser diferente.

Figura 33 – Cinética de lixiviação do cobre para amostras de referência replicadas



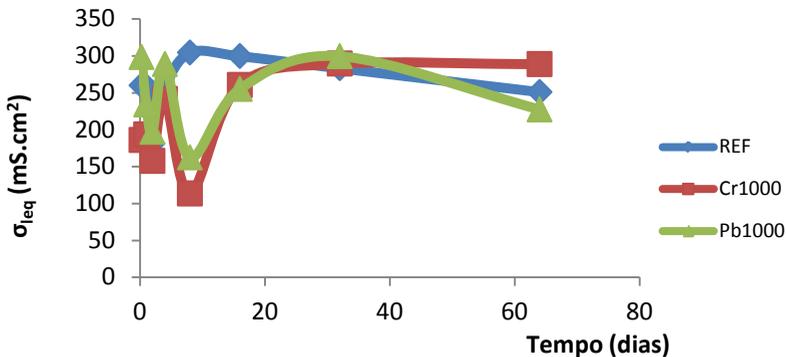
4.3.2 Condutividade elétrica da solução lixiviada

Apresentam-se neste tópico os resultados das medidas de condutividade elétrica realizadas na solução lixiviada. É necessário lembrar que os valores dessas medidas foram convertidos para equivalência com o volume da amostra de solução utilizada, as quais se denominaram condutividade elétrica equivalente (σ_{leq}). Devido à grande quantidade de medidas realizadas sobre a solução lixiviada, 336 no total, são apresentados apenas os resultados obtidos para as amostras da segunda etapa exemplificadas na Figura 31 (REF, Cr1000 e Pb1000) ao lado da suas correspondentes replicadas. Quando for necessário realçar algum resultado controverso ou pertinente, este será mostrado no momento adequado.

É possível notar na Figura 34 as semelhanças e diferenças apresentadas entre os sistemas. Existe uma grande perturbação inicial nas medidas, que oscilam até o quarto período de extração para depois se estabilizarem em torno de um valor constante. As oscilações nas medidas iniciais devem-se, provavelmente, aos mecanismos de transporte que ocorrem no início de lixiviação em que predominam a dissolução e a lavagem superficial da amostra (DE GROOT e SLOOT, 1992; VAN GERVEN ET AL., 2002). Por outro lado, a estabilização do valor da

condutividade elétrica equivalente pode estar indicando a prevalência do transporte difusivo.

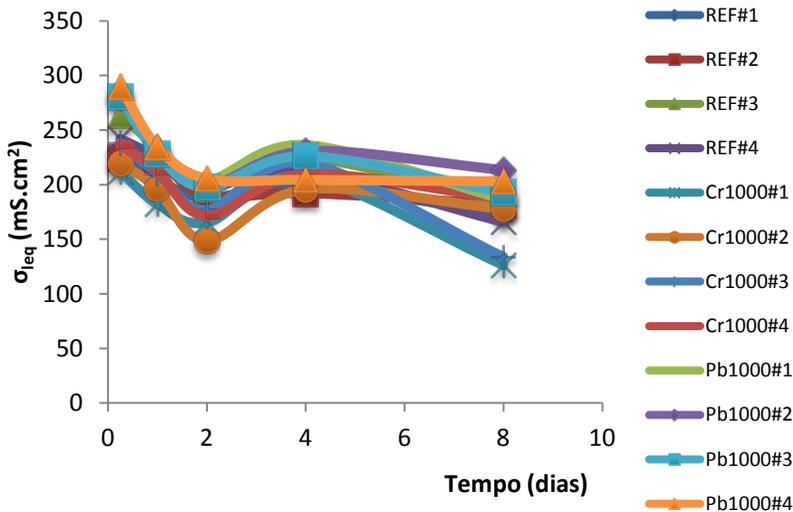
Figura 34 – Comportamento da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada com o tempo para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000



Na observação da cinética da condutividade elétrica equivalente para as amostras de referência replicadas o comportamento é mais uniforme, conforme mostra a Figura 35. Desse comportamento pode-se inferir que a condutividade equivalente é maior em soluções mais concentradas e, é menor, em soluções mais diluídas. Essa abordagem foi mencionada no capítulo teórico (item 2.4.2).

Nota-se ainda, que parece não haver influência alguma do aumento da concentração de cromo ou chumbo no sistema. A estabilização da curva tenderá a ocorrer para um mesmo tempo e mesmos níveis de condutividade. O mesmo comportamento parece estar ocorrendo com as concentrações, como se verá adiante.

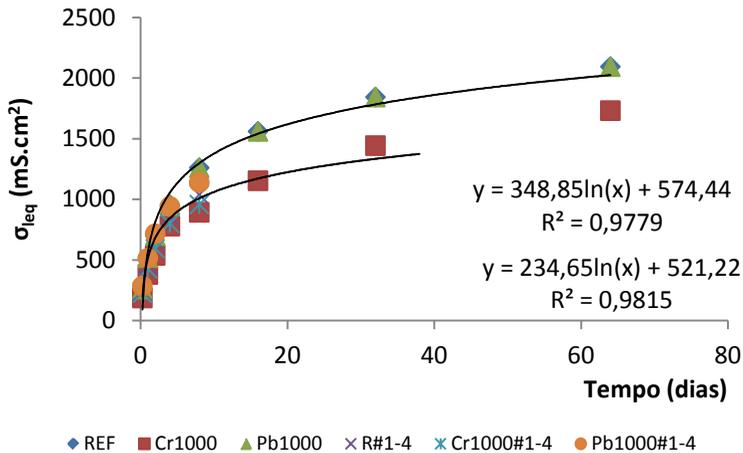
Figura 35 – Comportamento da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada com o tempo, para as amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4



As diferenças observadas na cinética da condutividade elétrica entre os sistemas apontam para diferentes níveis de concentração iônica na solução, uma vez que a condutividade tem relação direta com esse parâmetro. Parte-se do pressuposto que a condutividade elétrica da solução é diretamente proporcional à concentração de espécies presentes na solução. Cada espécie iônica carrega uma parcela definida da corrente elétrica, sendo que umas carregam mais do que outras. Então, quanto maior a quantidade (concentração) de espécies iônicas presentes na solução eletrolítica, naturalmente maior será a intensidade da corrente elétrica que irá passar (CROW, 1974; MOORE, 1976; KAYA e FANG, 1997; MAHLER, 2000). Entretanto, existem interferências não controladas nesse sistema devido à alternância de espécies iônicas, de concentrações, de temperatura, etc, que traz certa complexidade para as análises.

A Figura 36 apresenta os valores acumulados da condutividade ao longo do tempo em que se observa o mesmo comportamento visto para o acumulado das concentrações. Nota-se, também, em destaque, as diferenças entre as amostras de referência replicadas.

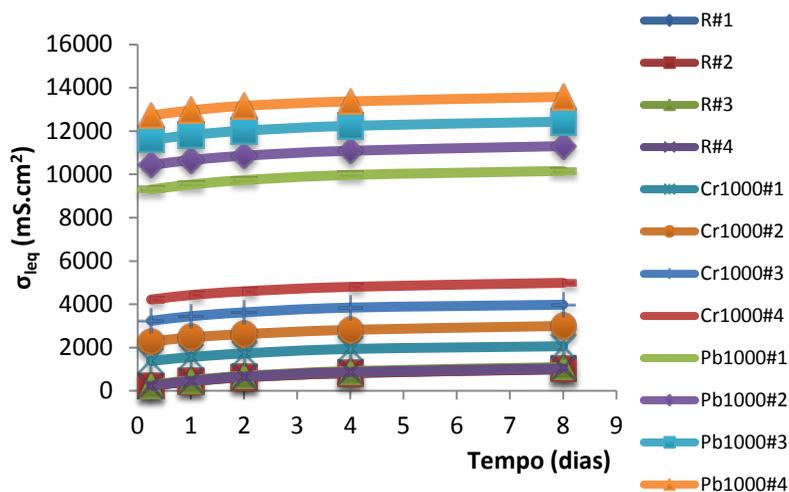
Figura 36 - Cinética da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000



Para melhor observar as diferenças mencionadas entre amostras replicadas apresenta-se a Figura 37. Este fato deve-se provavelmente, a certa aleatoriedade nas liberações dos elementos com diferentes condutâncias, como já foi comentado. Isso explica as maiores condutividades observadas nas amostras contaminadas por chumbo.

Da mesma forma, a função logarítmica indica que os valores de condutividade irão crescer a taxas cada vez menores e irão se estabilizar com um incremento constante. Isso se deve aos valores cumulativos usados nas relações. Esse crescimento a taxa constante, ou incremento de condutividade, deverá convergir para um valor igual à condutividade da água deionizada. Assim, no momento em que o incremento de condutividade tornar-se constante, o valor correspondente da condutividade será o valor máximo da condutividade específica do eletrólito, e que estabelecerá o fim do movimento de íons naquele sistema. Esse momento irá representar, em tese, o esgotamento de todas as espécies iônicas na água do poro, ou seja, não haverá mais nenhum transporte de íons por difusão. Assim, poderá ser possível realizar uma estimativa do tempo total de esgotamento das espécies e a disponibilidade total de um determinado metal para liberação.

Figura 37 – Cinética da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4



A partir do comportamento observado para a condutividade elétrica da solução lixiviada, é possível estabelecer um valor incremental para a condutividade equivalente da solução igual ao valor máximo tolerável para a condutividade da água deionizada usada como solvente (4,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, por exemplo). Assim, quando a condutividade acumulada da solução lixiviante apresentar esse incremento, esse momento pode ser considerado o instante do esgotamento total das espécies no sistema.

Portanto, a equação obtida na regressão σ_{leq} ($\text{S} \cdot \text{cm}^2$) versus Tempo (dias), pode ser utilizada para a caracterização do tempo decorrido até o esgotamento total das espécies iônicas num determinado sistema. O Quadro 17 apresenta os cálculos efetuados para os três sistemas representativos, onde a condutividade da água deionizada foi transformada em condutividade equivalente a 200 ml, em $\text{mS} \cdot \text{cm}^2$.

Considerando que as amostras exemplificadas no Quadro 19 apresentam equivalência na sua porosidade aberta (ver Quadro 7), fica evidenciado que a diferença de concentração de um ou outro elemento pode ter influenciado na duração do esgotamento. É provável que ocorra uma maior influência devido à rede porosa do material, o que pode ser verificado no Quadro 20, para três amostras de referência com porosidades

distintas. Ressalta-se que a condutividade da água deionizada no teste da amostra R28* foi equivalente a 90 ml.

Verifica-se que há realmente uma forte influência da porosidade aberta na duração do esgotamento das espécies. Na comparação entre as amostras R*28 e REF observa-se que a redução de 3,5% na porosidade (18,2 - 14,7), representou um acréscimo de 198 dias (437 – 239) para o fim da lixiviação.

Quadro 19 – Determinação do tempo necessário para esgotamento total das espécies metálicas presentes na matriz cimentícia

T (dias)	$\sigma_{\text{eq}} \text{ (mS.cm}^2\text{)}$								
	REF			Cr1000			Pb1000		
	a	b	incred	a	b	incred	a	b	incred
	348,85	574,44		281,90	423,30		312,00	598,00	
...
352	2076,258
353	2077,057	0,80
...
389	2458,637
390	2459,438	0,80	...
...
436	2694,625
437	2695,425	0,80

A partir desta estimativa de tempo total de esgotamento das espécies é que torna possível estimar a quantidade máxima disponível de um elemento para lixiviação. Para isso, basta substituir os valores máximos observados, de tempo ou de condutividade elétrica, nas relações com a concentração, conforme mostrado na Figura 30. Diante do exposto, propõe-se que esta abordagem seja uma nova forma de estimar o coeficiente C_0 utilizado nos modelos matemáticos para cálculo do coeficiente de difusão.

Foram igualmente utilizados dados da literatura na previsão da quantidade máxima liberada, que são mostrados na Figura 38. Percebe-se a existência das mesmas relações de condutividade equivalente nos dados de Slout et. al. (2001) em dois diferentes sistemas cimentícios.

Quadro 20 – Determinação do tempo necessário para esgotamento total das espécies metálicas em amostras com diferentes porosidades

T (dias)	σ_{leq} (mS.cm ²)								
	REF (14,7%)			R#1-4 (16,2%)			R28* (18,2%)		
	a	b	increm	a	b	increm	a	b	increm
	348,85	574,44		234,60	521,20		60,87	255,90	
...			
169				567,8857		...
170				568,2469		0,36
...			
292				1853,7685					
293				1854,5678	0,80				
436	2694,6255					
437	2695,4247	0,80				

A relação $\sigma_{\text{leq}} \times \log(T)$ tem a mesma forma da relação entre concentração acumulada (mg/m²) versus $\log T$, conforme é utilizada na NEN 7375:2004 para determinar os mecanismos de transporte de íons predominantes em cada período de lixiviação. Acredita-se, portanto, que a condutividade elétrica também poderá ser útil na avaliação daqueles mecanismos de transporte de massa que ocorre no sistema cimentício durante a lixiviação.

A Tabela 9 apresenta alguns cálculos para esse novo parâmetro, que será chamado de concentração máxima esperada (C_{0e}), obtida pelo método alternativo de estimativa explicado acima. Ao lado desse parâmetro foi colocada a concentração acumulada ao final da lixiviação de tanque (64 dias) para efeito de comparação. Nota-se que os valores de C_{0e} serão sempre maiores do que os totais obtidos na lixiviação, o que não ocorre com outros métodos utilizados para esta determinação. Isso mostra que este procedimento pode ser uma ferramenta simples e viável para estimativa desse importante parâmetro de difusão.

Figura 38 – Cinética da condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para dados da literatura

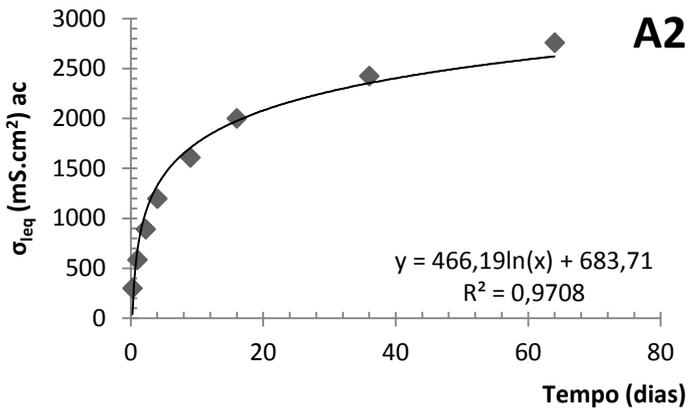
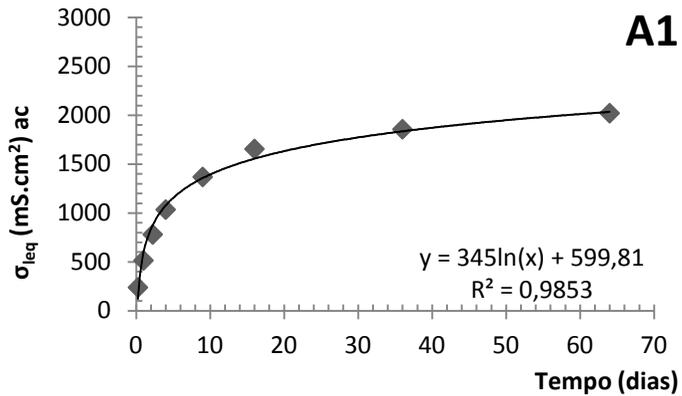


Tabela 9 – Concentrações máximas esperadas para liberação, em mg/l

f(T)	REF		Cr1000		Pb1000	
	$T_{\max} = 437$ dias		$T_{\max} = 353$ dias		$T_{\max} = 390$ dias	
	C_{i64}	C_{0e}	C_{i64}	C_{0e}	C_{i64}	C_{0e}
Ca	1744,22	2110,84	4657,40	7381,71	3207,48	4274,47
Cr	110,40	184,11	192,27	227,04	36,25	84,12
Cu	233,31	315,35	229,01	279,13	232,49	288,19
Ni	64,62	84,09	12,55	26,26	52,42	91,58
Pb	61,53	167,09	70,00	127,20	83,61	104,95
Zn	60,73	116,60	48,34	83,91	75,95	132,51

4.3.3 Condutividade elétrica da amostra monolítica

Nas medidas da condutividade elétrica realizadas nas amostras monolíticas tem-se um comportamento semelhante àquele observado nas medidas tomadas em solução. A Figura 39 apresenta a cinética destas medidas para as mesmas amostras no sentido de proporcionar a comparação.

Pode-se notar a mesma perturbação até o quarto período de extração e, em seguida, a tendência de estabilização das medidas em torno de um valor. Para maior evidência apresentam-se na Figura 40 os dados acumulados desta medida ao longo do tempo.

Figura 39 – Condutividade da amostra sólida com o tempo de lixiviação, para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000

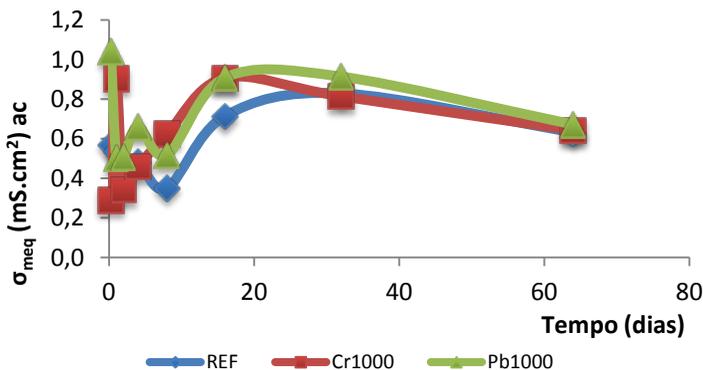
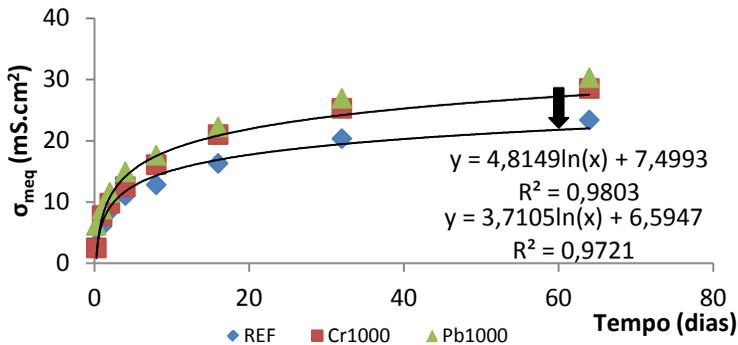


Figura 40 – Condutividade acumulada da amostra sólida com o tempo de lixiviação para as amostras REF, Cr1000 e Pb1000



Nas Figuras 41 e 42 são mostradas as mesmas relações para as amostras replicadas, e que confirmam a tendência de comportamento descrito para a condutividade da amostra sólida.

Figura 41 – Condutividade da amostra sólida com o tempo de lixiviação para as amostras replicadas

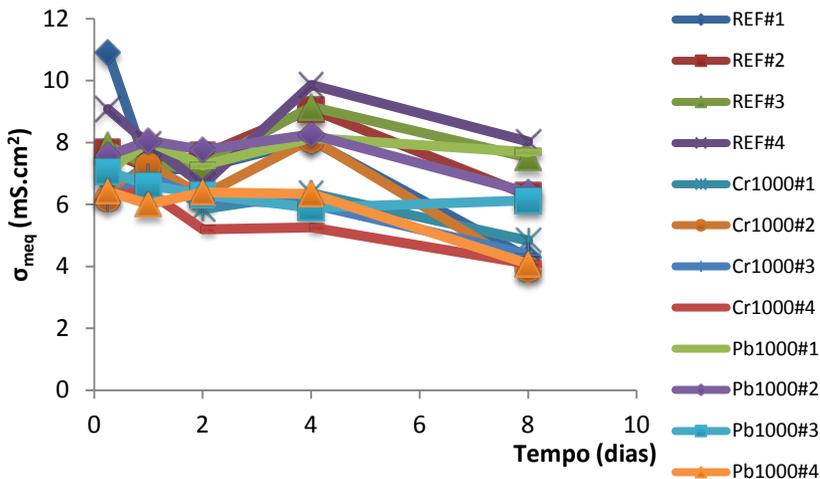
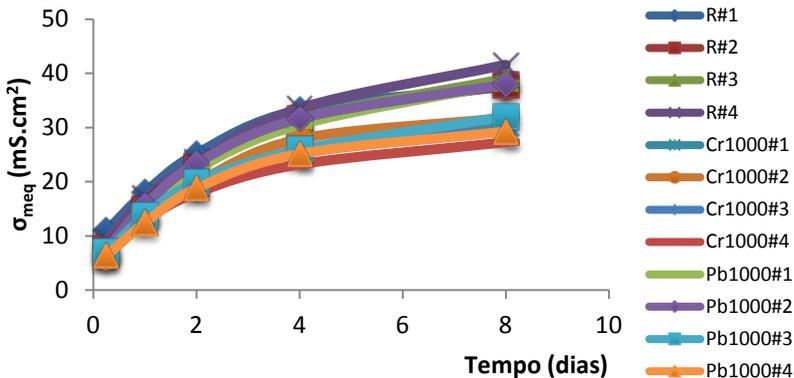


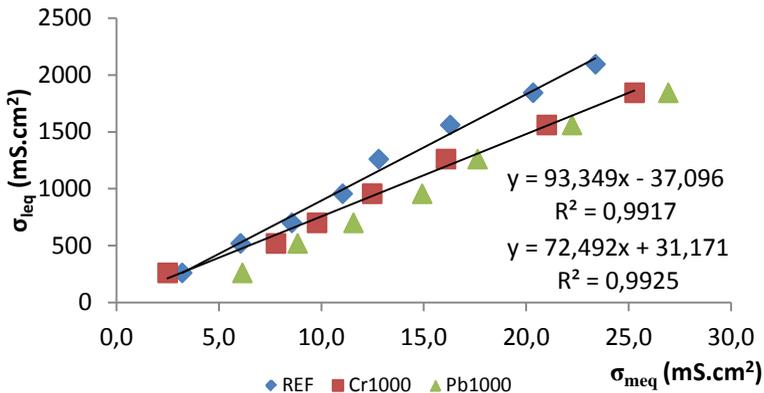
Figura 42 - Condutividade acumulada da amostra sólida com o tempo de lixiviação para amostras replicadas



Considerando que a solução lixiviada e a solução do poro são similares, e que suas medidas foram tomadas a partir de um mesmo princípio teórico, pode ser viável estabelecer uma comparação entre elas. Nesse caso, a diferença entre os coeficientes das relações cumulativas da condutividade da solução e do sólido monolítico saturado deve representar a dificuldade na passagem da corrente elétrica. Daí pode-se inferir que a relação apresentada entre as duas medidas para uma mesma amostra, pode representar a constante de MacMullin desse material (ver pág. 70-71). É constante porque uma mesma relação deve ser encontrada independentemente da composição química da água do poro. Calculando o quociente para os dois sistemas exemplificados encontram-se os valores 93 e 72 respectivamente para as amostras REF e Cr1000 (Fig. 36 e Fig. 40). Estes, portanto, deverão ser os valores observados entre o coeficiente de difusão das espécies em solução livre (D_0) e na estrutura de poros do material (D_e).

Estes coeficientes são obtidos mais precisamente nas regressões lineares traçadas entre os dois parâmetros de condutividade, conforme verificado no gráfico da Figura 43.

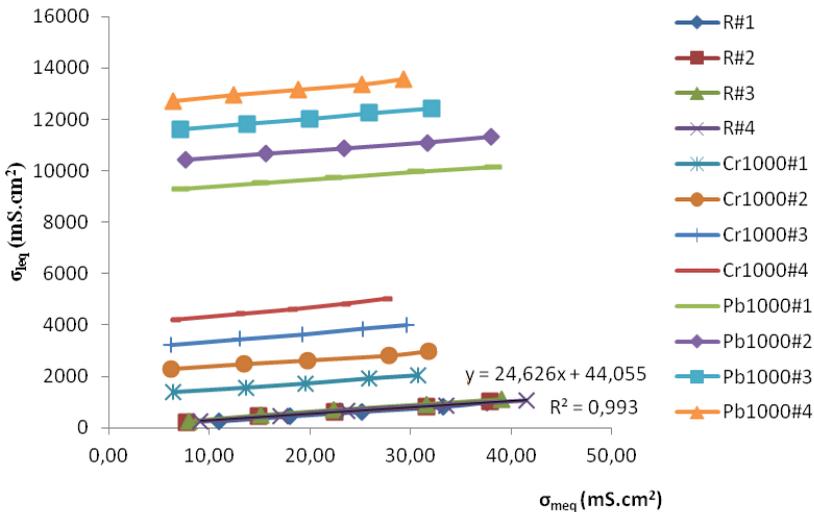
Figura 43 – Relações entre as medidas de condutividade elétrica equivalente na solução lixiviada e na amostra sólida



Existe uma diferença na inclinação da reta de regressão entre as amostras contaminadas e a de referência. Esta diferença pode ser atribuída à influência do aumento de concentração de uma espécie no sistema, ou ainda, à diferença de porosidade aberta entre as duas matrizes. Essa última hipótese deve merecer maior crédito porque, sendo a outra hipótese possível, deveria haver também uma diferença entre as amostras contaminadas por cromo e chumbo, o que não foi o caso. Pode-se concluir daí, que a condutividade elétrica é um parâmetro mais sensível às mudanças na estrutura porosa do material e poderá ser útil na observação das variações do coeficiente de difusão iônica. Quando analisadas as amostras replicadas esta observação é novamente constatada. A Figura 44 mostra a regressão para os três sistemas exemplificados em que a inclinação média da curva para as amostras de referência foi de 25 e para as outras (Cr1000 e Pb1000) foi de 31. As diferenças observadas na inclinação da curva para as amostras replicadas (3ª etapa) em relação às outras (2ª etapa) são devidas aos fatores já mencionados e, nesse caso, podem também estar somada às diferenças na leitura da condutividade elétrica das amostras sólidas, oriundas da calibração dos equipamentos.

A influência da estrutura porosa da matriz sobre os parâmetros de lixiviação será discutida posteriormente.

Figura 44 - Relações entre as medidas de condutividade elétrica equivalente na solução lixiviada e na amostra sólida para amostras replicadas



Outro aspecto evidenciado a partir de dados da condutividade elétrica da amostra monolítica se refere às concentrações das espécies no interior do material. Quando o valor da condutividade aumenta, significa que houve um aumento na concentração de espécies no sistema de poros, considerando a similaridade do sistema de poros. Ou seja, para uma amostra de mesma geometria e mesma porosidade, o aumento da condutividade do material significa um aumento na concentração de eletrólitos na água do poro, conforme previsto na Lei de Archie (TAFINDER E BATCHELO, 1993; SHI, 2004; OH, 2004; SILVA, 2005; TUMIDAJSKI, 2005; WEI E LI, 2006, ANDRADE E d'ANDREA, 2010). E, tal como ocorre na condutividade da solução, as curvas logarítmicas apontam para uma tendência de estabilidade a partir de certo tempo, ou seja, para um incremento de condutividade constante. O valor desse incremento deve ser equivalente à condutividade elétrica da amostra considerando apenas água deionizada no seu interior, o que indica o esgotamento das espécies iônicas disponíveis para lixiviação.

A partir da Figura 44 pode-se estabelecer alguns parâmetros estatísticos para as relações de condutividade (NM) obtidas entre as amostras replicadas. O Quadro 21 apresenta os valores estatísticos calculados para todos os sistemas replicados, onde se vêem confirmadas as

pequenas variações entre sistemas produzidos em condições idênticas. Observa-se que os coeficientes de variação foram todos inferiores a 4,0%, o que indica uma certa homogeneidade das amostras.

Quadro 21 – Estatística dos resultados de NM para as amostras replicadas

Sistemas	Média	Desvio Padrão	Coef. Variação
R#1-4	27	0,87	3,26
Cr250#1-4	26	0,87	3,34
Cr500#1-4	28	0,58	2,11
Cr1000#1-4	24	0,60	2,49
Pb500#1-4	25	0,76	2,98
Pb1000#1-4	28	1,04	3,68

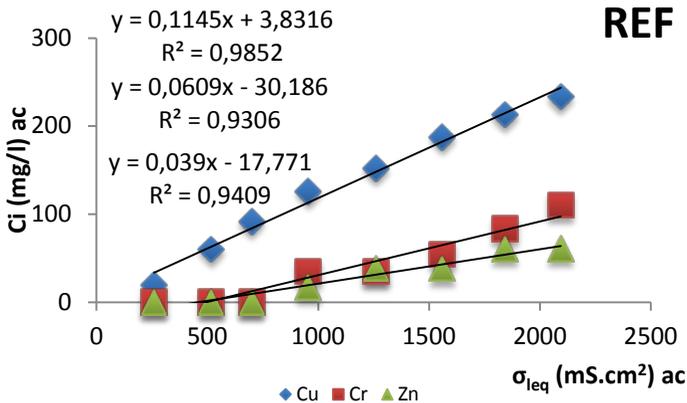
4.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E CONCENTRAÇÃO IÔNICA

4.4.1 Na solução lixiviada

Mostram-se inicialmente as relações da condutividade elétrica da solução lixiviada com a concentração de algumas espécies liberadas. A Figura 45 mostra as relações encontradas para o cobre, cromo e zinco, que foram alguns dos elementos já exemplificados em relações anteriores, presentes na amostra REF. A relação para os acumulados das duas medidas é linear.

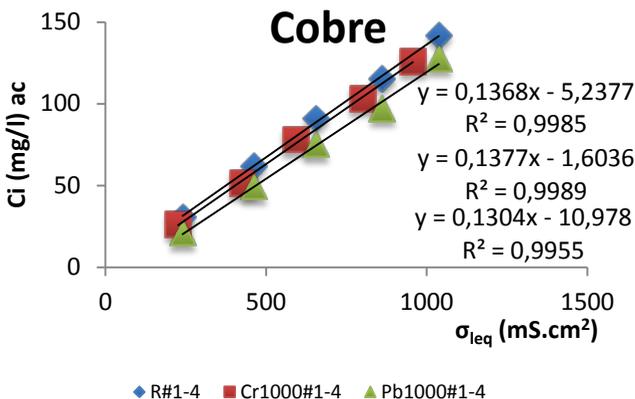
Para as amostras replicadas a mesma tendência é observada, ressaltando-se as diferenças devidas aos níveis de concentrações liberadas e a porosidade. A propósito desses resultados, deve-se ressaltar que há grandes diferenças nas concentrações liberadas entre amostras produzidas com as mesmas características. É o que aponta o Quadro 39, adiante, onde esse fato é discutido mais detalhadamente.

Figura 45 – Relações das concentrações de cobre, cromo e zinco com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para a amostra REF



Para efeito de análise, os dados das concentrações para um mesmo sistema são mostrados a partir da média aritmética entre as quatro determinações. A Figura 46 apresenta os dados obtidos em três diferentes sistemas de amostras replicadas.

Figura 46 – Concentrações médias de cobre liberadas com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para amostras replicadas R#1-4, Cr1000#1-4 e Pb1000#1-4

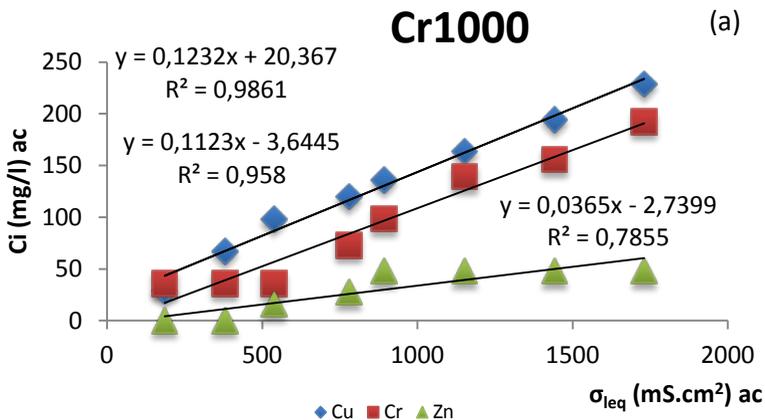


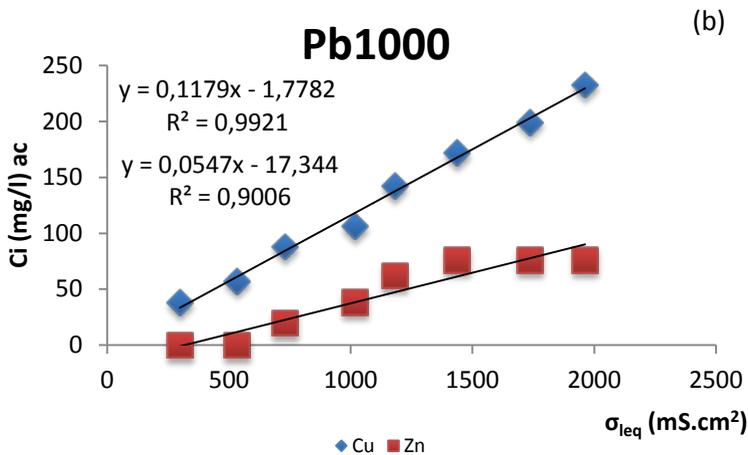
Essas relações podem levar a determinação da concentração máxima de uma determinada espécie disponível para lixiviação no interior dos poros (C_0), conforme foi mencionado anteriormente. Assim, substituindo-se o valor da condutividade acumulada máxima estimada (Quadro 18), chega-se novamente ao valor da concentração máxima esperada para lixiviação (C_{0e}).

Há um crescimento constante da concentração em relação à condutividade equivalente. Implica dizer que para cada incremento na concentração das espécies liberadas haverá um incremento proporcional na condutividade da solução. Isso leva a pensar na possibilidade de um comportamento padrão das espécies, em que o coeficiente angular desta relação seria constante, ou seja, representativo de cada espécie iônica naquele sistema cimentício.

Essa possibilidade, entretanto, não se verifica conforme pode ser visto no gráfico da Figura 47. Isso, naturalmente pode ser atribuído às diferenças nas concentrações liberadas de cada material, na qual a condutividade elétrica é bastante sensível.

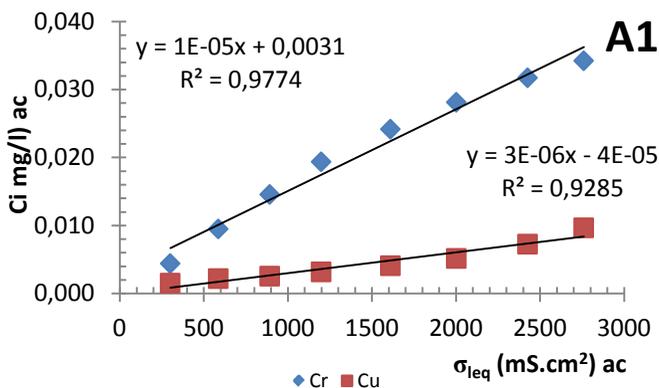
Figura 47 - Relações das concentrações de cobre e zinco com a condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada para as amostras contaminadas Cr1000 e Pb1000

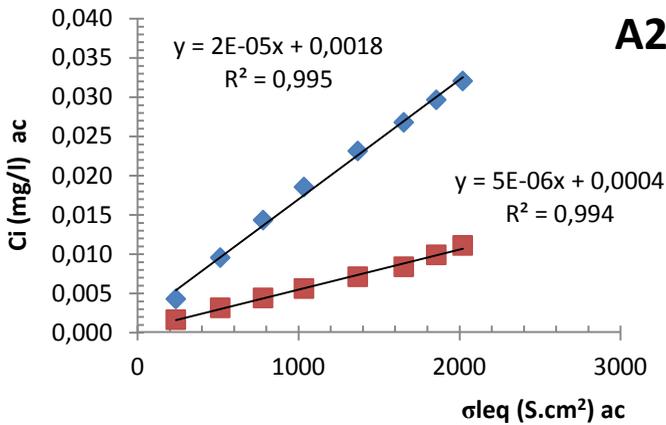




Para efeito de comparação e verificação das relações lineares da concentração da solução lixiviada com a sua condutividade equivalente, são apresentados na Figura 48 os dados obtidos no trabalho de Sloot et. al. (2001) para o cromo, em amostras não contaminadas. Nota-se pela escala dos gráficos, que nesses sistemas, os níveis de liberação de cromo são menores do que aqueles apresentados neste estudo (Fig. 45 e 47).

Figura 48 – Concentrações acumuladas de cromo versus condutividade elétrica equivalente da solução, em amostras não contaminadas, para dados da literatura





4.4.2 Na amostra sólida

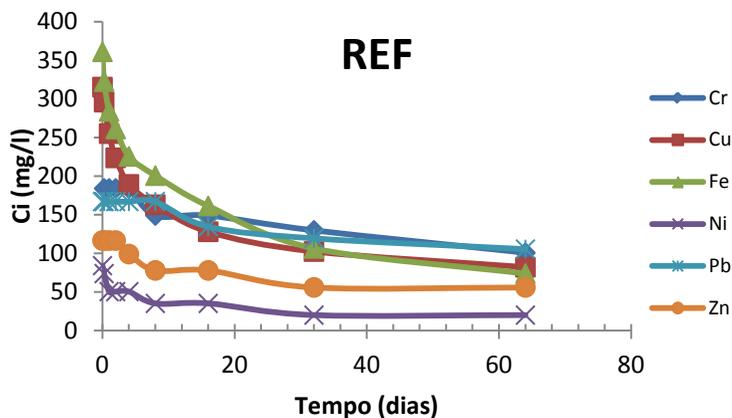
Da mesma forma que foi observada no item anterior, pode-se obter a relação da condutividade equivalente da amostra monolítica com as concentrações na solução do poro. Nesse caso, porém, estas concentrações ainda não são conhecidas. Será necessário, portanto, um método adequado para medida ou estimativa dos níveis de concentração existentes.

O método existente para medida direta das concentrações da solução do poro seria a partir da sua extração, conforme já foi mencionado no capítulo teórico. No entanto, esse processo encontra obstáculos de natureza prática e econômica. Por outro lado, conforme já descrito anteriormente, é possível estimar a concentração máxima disponível de uma espécie iônica (C_{i0}). Assim, bastaria subtrair a concentração liberada naquele período específico que se quer determinar e obter a concentração residual no sólido. O Quadro 22 traz os cálculos efetuados para vários elementos lixiviados na amostra REF e, a Figura 49 apresenta a cinética de liberação para esses elementos.

Quadro 22 – Concentrações residuais na solução do poro após liberações periódicas

REF Dias Íons	Concentrações (mg/l)								
	0	0,25	1	2	4	8	16	32	64
Ca	2110,84	1958,82	1831,47	1832,47	1642,71	1322,69	1002,75	711,63	366,63
Cr	184,11	184,11	184,11	184,11	149,01	149,01	129,74	100,72	73,71
Cu	315,35	295,97	255,17	223,75	189,28	162,95	128,00	102,37	82,04
Fe	361,16	322,43	283,94	261,18	225,58	200,68	161,38	106,35	73,79
Ni	84,09	73,78	50,39	50,39	50,39	35,13	35,13	19,97	19,97
Pb	167,09	167,09	167,09	167,09	167,09	167,09	134,69	119,49	105,56
Zn	116,60	116,60	116,60	116,60	99,06	77,87	77,87	55,87	55,87

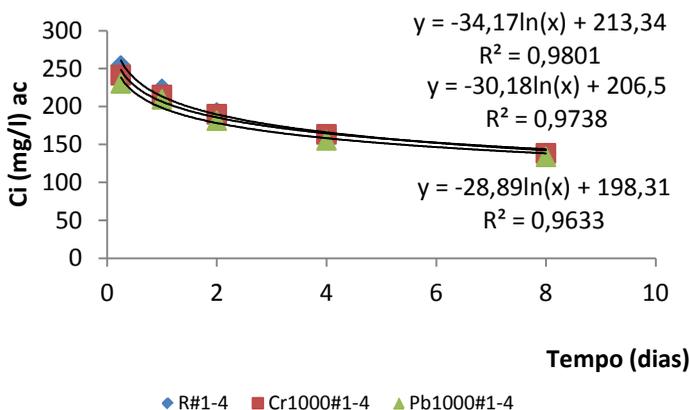
Figura 49 – Cinética de liberação de espécies metálicas a partir da solução do poro para a amostra REF



A Figura 50 apresenta os resultados obtidos nas amostras replicadas para os três sistemas exemplificados (referência e contaminados com 1000 de cromo e chumbo). As concentrações estão representadas pelos valores médios obtidos para as quatro determinações efetuadas. O cálculo de disponibilidade (concentração máxima disponível para lixiviação) do cobre foi de 254,4 mg/l para as amostras de referência e, foi de 241,9 e 230,74 para as amostras contaminadas por cromo e chumbo, respectivamente.

É preciso lembrar as amostras replicadas foram ensaiadas sob cinco períodos de extração apenas. Portanto, as correlações obtidas para essas amostras irão apresentar, naturalmente, pequenas diferenças em relação às outras do mesmo sistema. Sem mencionar as diferenças devidas à estrutura de poros e às concentrações liberadas, conforme já foi mencionado.

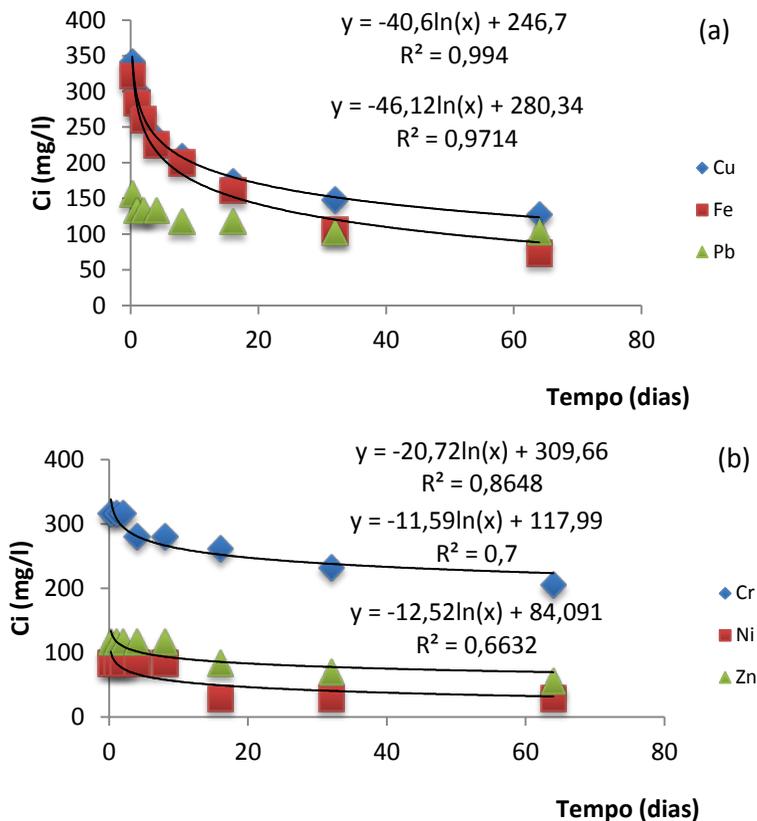
Figura 50 - Cinética de liberação do cobre a partir da solução do poro para amostras replicadas, em valores médios



Pode ser notado que a relação tende para uma função exponencial contrária àquela encontrada na relação com a concentração obtida na solução lixiviada (Fig. 31 e 32). Assim, tem-se uma equação complementar simétrica que também representa a cinética de liberação iônica a partir da redução dos teores, ao contrário da acumulação (Fig.51). Note-se que estas equações de regressão assim estabelecidas, apresentam coeficientes angulares iguais e de sinais contrários e, os coeficientes lineares representam o total das concentrações ainda por liberar (na solução lixiviada) e o total das concentrações já liberadas (na solução do poro). Ou seja, a soma dos coeficientes lineares nas duas correlações equivale à concentração total das espécies previstas para liberação. Vale lembrar que nesta última, a correlação não levou em conta o tempo inicial nulo, que equivale aos valores da concentração máxima da espécie. Isto foi feito para permitir o ajuste da função logarítmica que é incompatível com o valor nulo.

Todo esse raciocínio parece bastante razoável e, por isso, pode validar mais categoricamente a solução analítica para obtenção dos teores totais.

Figura 51 – Correlações obtidas na cinética de liberação de espécies metálicas da solução do poro para a amostra REF



4.5 CONDUTÂNCIA IÔNICA DAS ESPÉCIES

Conforme foi visto no Capítulo 3, a condutância iônica representa a contribuição de cada espécie para a condutividade total da solução e pode ser determinada usando a Equação de Kohlrausch (Capítulo 2, Eq. 12). A

condutância iônica foi calculada para todas as espécies identificadas na solução lixiviada e alguns resultados podem ser vistos no Quadro 23. Os valores são apresentados em uma precisão maior no sentido de destacar às diferenças, uma vez que são muito próximos. Por esse motivo, é preciso ser cauteloso nas análises para não incorrer em erros de escala. Os valores de condutância quando se repetem, significa um mesmo nível de concentração do elemento na solução. Quando esses valores aumentam ou diminuem significa, respectivamente, uma redução e um aumento na concentração do elemento.

Quadro 23 – Condutância iônica de espécies presentes na amostra REF calculada para cada período de extração

REF	λ_i (S.cm ²)				
	Ca	Cr	Cu	Ni	Pb
λ_0	59,50	44,55	54,00	50,93	73,00
Tempo					
0,25	54,95	44,55	52,73	49,98	73,00
1	55,34	44,55	52,16	49,50	73,00
2	59,50	44,55	52,39	50,93	73,00
4	54,43	42,72	52,31	50,93	73,00
8	52,90	44,55	52,52	49,77	73,00
16	52,90	43,19	52,39	50,93	72,04
32	53,21	42,89	52,54	49,78	72,34
64	52,65	42,95	52,70	50,93	72,37

Verifica-se, portanto, que não há tendência clara de esgotamento das espécies ao final da extração no teste de tanque, conforme já foi mencionado anteriormente. A variação da condutância iônica com o tempo de lixiviação tem o mesmo comportamento observado pela concentração, conforme mostrado na Figura 52 para o Cobre. Daí será observada também uma curva logarítmica crescente a partir dos dados acumulados, como mostrado no gráfico da Figura 53 para os elementos cálcio, cobre e cromo. Nota-se que as curvas são muito semelhantes entre os três elementos, porém, não significa níveis de concentração também muito próximos.

Figura 52 – Cinética da condutância iônica do cálcio, cromo e cobre para a amostra REF

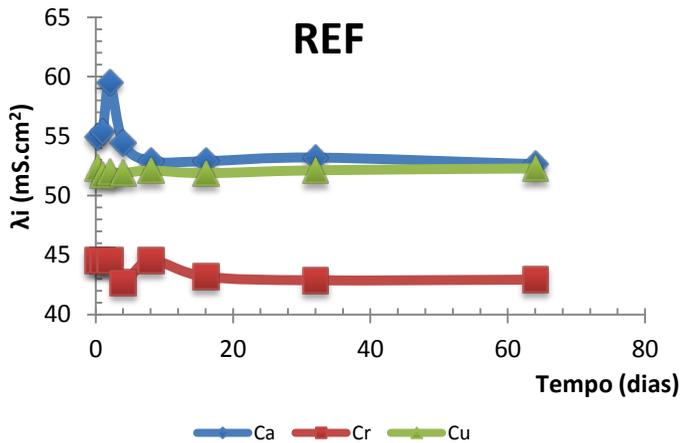
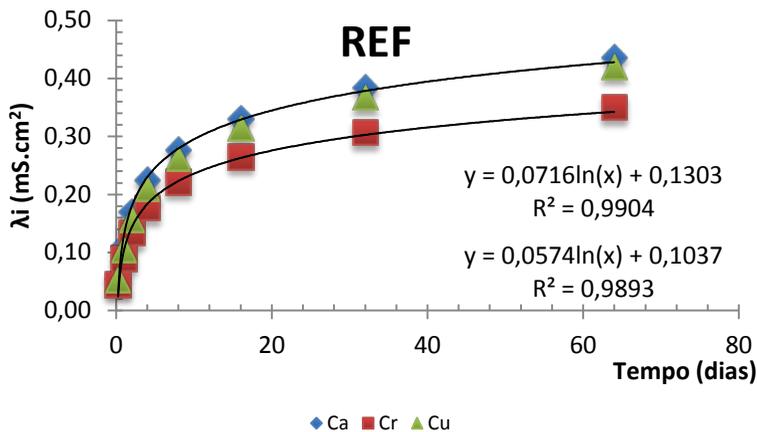
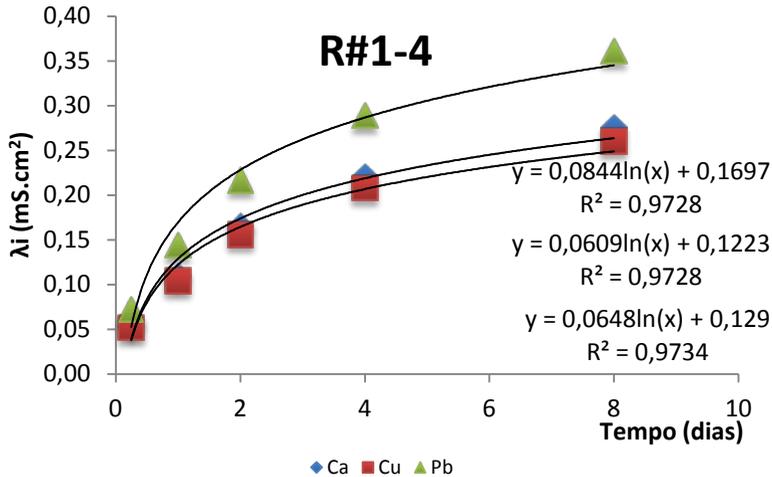


Figura 53 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para a amostra REF



As amostras de referência replicadas apresentaram, na média, os valores mostrados na Figura 54. Pode-se notar que nas regressões para os mesmos elementos, os coeficientes são muito próximos.

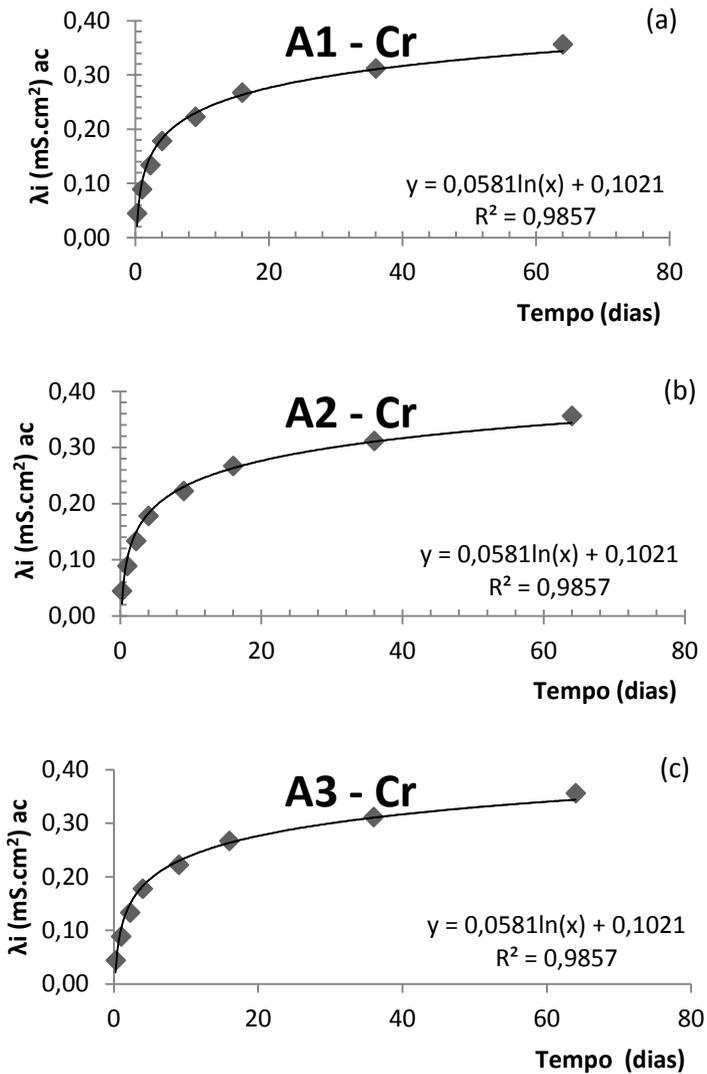
Figura 54 - Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para amostras de referência replicadas R#1-4



Para permitir as comparações com dados da literatura, mostra-se no Quadro 24 as relações de condutância obtidas a partir de Sloot et. al. (2001) para alguns elementos lixiviados a partir um sistema particular. E, na Figura 55, também baseada nos dados de Sloot et. al. (2001), apresenta-se a cinética da condutância do cromo para três diferentes matrizes cimentícias. A natureza do cimento utilizado pelos autores no estudo é do mesmo tipo daquele utilizado nessa pesquisa, ou seja, um cimento de alta resistência inicial.

Deve ser notada nos gráficos, a igualdade nos coeficientes de regressão para uma mesma espécie nos diferentes sistemas. Isto parece indicar um comportamento idêntico da condutância da espécie independentemente da composição química e da geometria do poro. Daí supõe-se que a condutância de cada espécie possa ser prevista analiticamente a partir das equações obtidas nas regressões.

FIGURA 55 – Cinética da condutância iônica acumulada do cromo para dados da literatura



Quadro 24 – Condutância iônica calculada a partir de Sloom et al. (2001)

		λ (S.cm ²)				
		Ba	Cr	Cu	Ni	Pb
λ_0	Tempo	63,640	44,550	54,000	50,930	73,000
0,25	1	63,589	44,529	53,989	50,913	72,998
1		63,584	44,528	53,993	50,914	72,999
2		63,582	44,528	53,995	50,913	73,000
4		63,581	44,529	53,993	50,913	72,999
8		63,566	44,529	53,991	50,911	72,999
16		63,572	44531	53,991	50,912	72,998
32		63,570	44,531	53,987	50,920	72,998
64		63,584	44,535	53,986	50,921	72,998

Pelo fato da condutância iônica ser um parâmetro do modelo de Nernst-Einstein para determinação do coeficiente de difusão, ela deve estar representada na unidade de S.m². Assim, apresenta-se na Figura 56 a regressão da condutância cumulativa para obtenção dos coeficientes angulares. Observou-se, mais uma vez, nos dados replicados a tendência de comportamento apresentada nos sistemas de referência, conforme mostra a Figura 57.

No Quadro 25 são mostrados os valores médios e a dispersão dos resultados experimentais obtidos para o fator de condutância iônica de algumas espécies. A partir desses valores é possível prever a cinética da condutância em qualquer sistema cimentício. O Quadro 26 propõe valores corrigidos do fator de condutância, majorados em 15% para introduzir um certo conservadorismo nos resultados e compensar possíveis diferenças de calibração dos equipamentos de leitura.

Observa-se, mais uma vez, as pequenas diferenças entre os sistemas replicados. Conforme já foi mencionado, essas diferenças podem ser devidas às diferenças na porosidade aberta do material sólido. Assim, as dispersões serão maiores quanto maiores forem as diferenças de porosidade das amostras.

Figura 56 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para a amostra REF

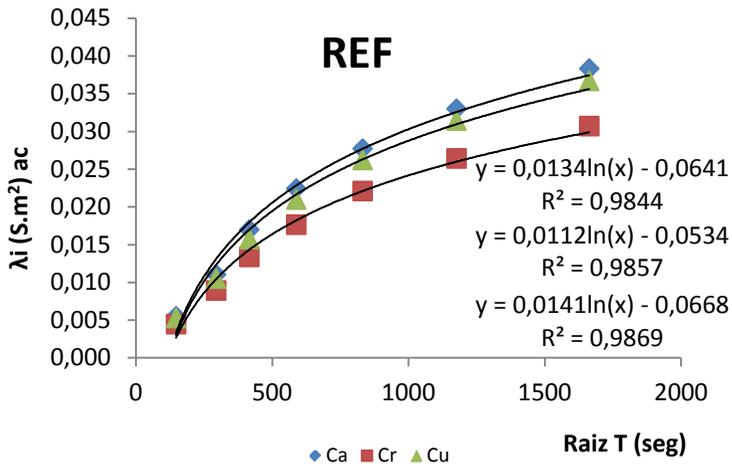
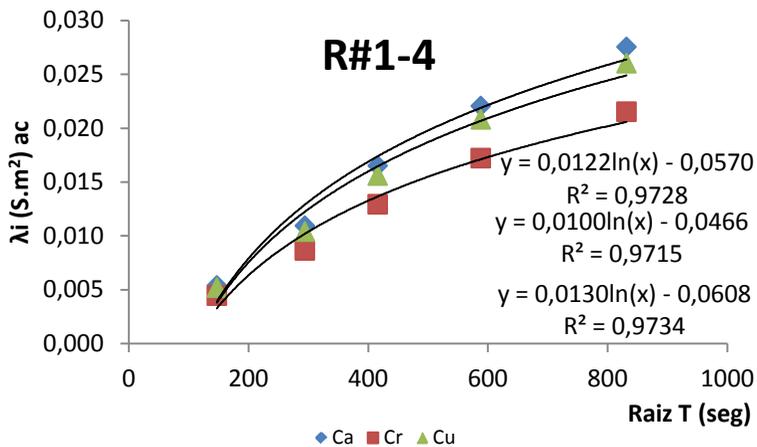


Figura 57 – Cinética da condutância iônica acumulada do cálcio, cromo e cobre para as amostras de referência replicadas



Quadro 25 - Fator de condutância iônica das espécies ($S.cm^2$), para as amostras R#1-4

$\lambda_i (S.cm^2) \times \sqrt{t} (s)$							
	R#1	R#2	R#3	R#4	Média	DP	CV
Ca	113,8	102,6	110,2	106,0	108,2	4,9	4,5
Cr	97,3	101,5	102,6	104,2	101,4	2,9	2,9
Cu	119,8	119,9	119,6	118,3	119,4	0,7	0,6
Pb	167,0	167,2	167,8	166,9	167,2	0,4	0,2

Quadro 26 – Fator de condutância iônica corrigido para as amostras R#1-4

$S.m^2$	$\lambda_i = a.Ln(T) + b$	
Espécie	a	b
Ca	0,0124	-0,057
Cr	0,0117	-0,054
Cu	0,0137	-0,064
Pb	0,0192	-0,090

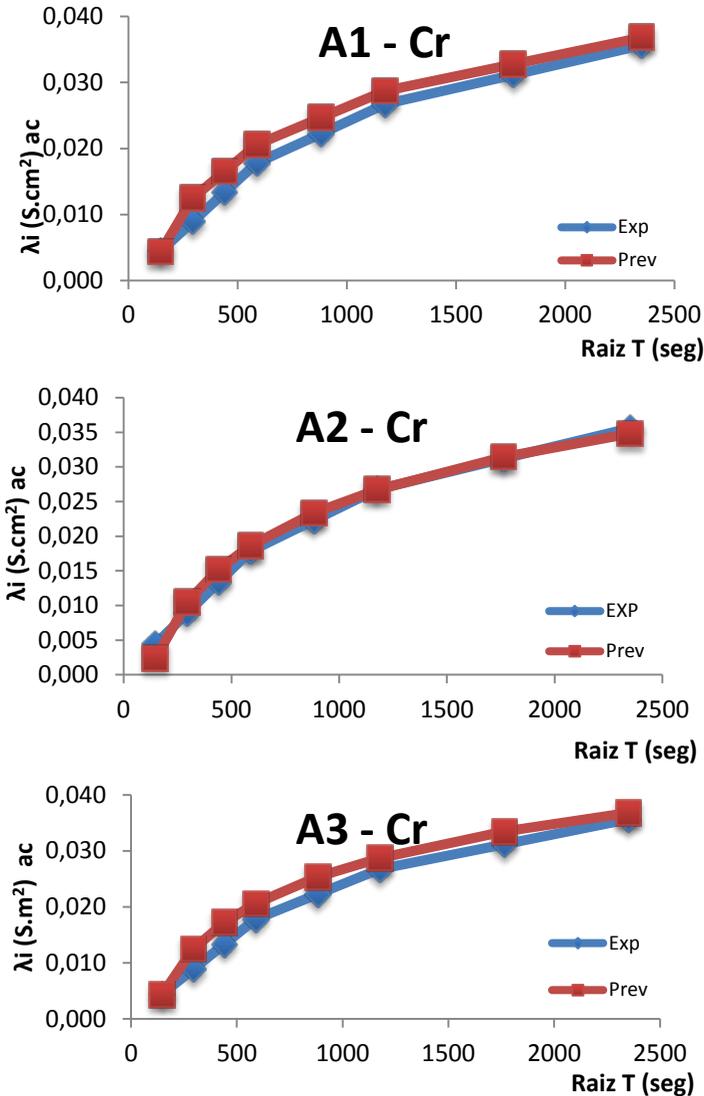
A característica da função logarítmica permite inferir que haverá um momento em que o incremento da curva cumulativa das condutâncias será um valor constante. Esse valor corresponderá à condutância equivalente em diluição infinita para aquela espécie iônica, conforme discutido no capítulo teórico e já mencionado nas análises anteriores. Assim, para o tempo de esgotamento das espécies verificado na amostra R#1-4 (Quadro 20), a condutância iônica máxima cumulativa do cromo deverá ser de $0,145 S.m^2$.

Embora pareça simples estabelecer a concentração das espécies lixiviadas a partir da sua condutância iônica calculada no sistema, não há como obter concordância com os valores experimentais. Isso se deve, naturalmente, à acumulação dos valores da condutância e, portanto, não se aplicando na solução pela Eq. de Kohlrausch. Portanto, a aplicação da condutância iônica deve se restringir ao cálculo do coeficiente de difusão das espécies, conforme será apresentado no tópico seguinte.

Para verificação deste modelo de previsão, são utilizados os dados de Sloot (2001) para simular a cinética de condutância do cromo. A Figura 58

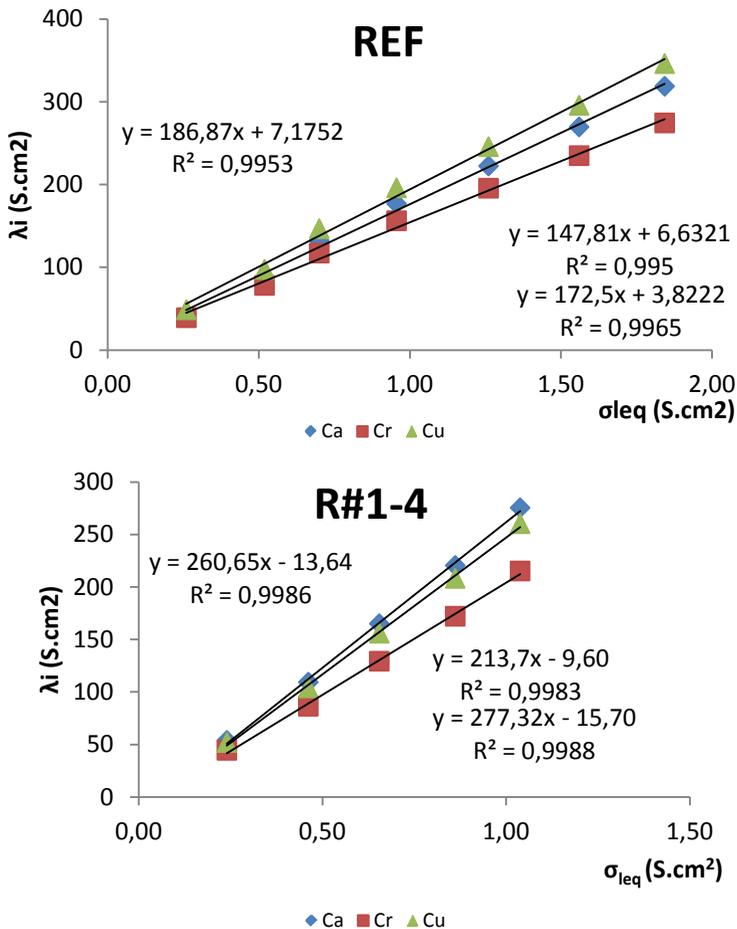
apresenta os dados experimentais ao lado dos dados previstos conforme relações do Quadro 24.

Figura 58 – Cinética da condutância iônica do cromo experimental e prevista a partir das constantes de regressão



A Figura 59 finaliza este tópico apresentando as relações entre os parâmetros de condutividade da solução e condutância iônica, obtidas para as amostras de referência REF e R#1-4.

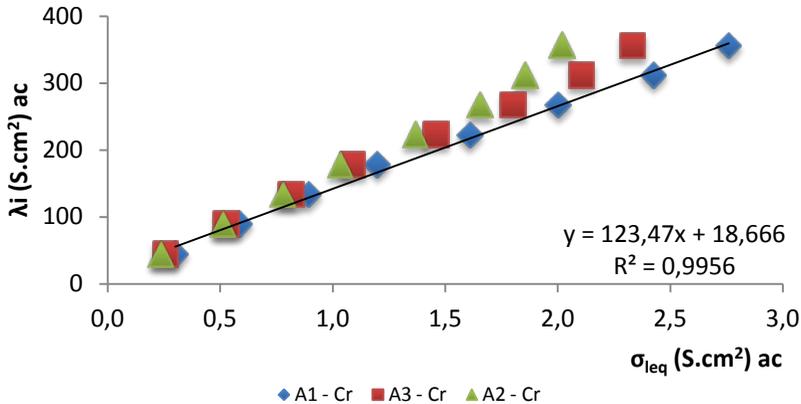
Figura 59 – Condutância iônica versus condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada das amostras de referência (REF e R#1-4) para os íons cálcio, cromo e cobre



Da mesma forma, e no sentido de verificar a concordância dos dados, apresenta-se na Figura 60 as relações da condutância iônica equivalente do

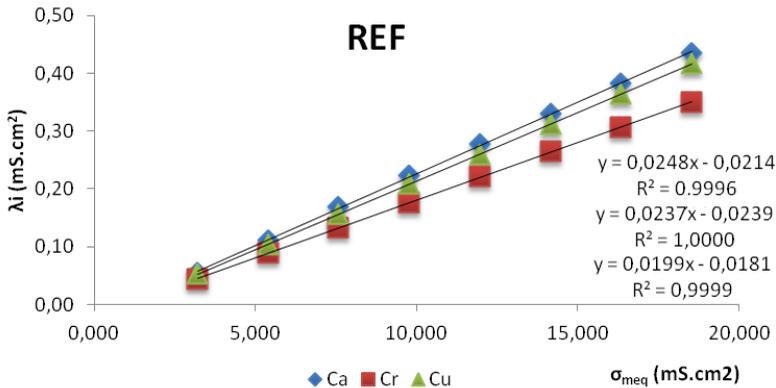
romo com a condutividade iônica equivalente da solução, conforme dados do estudo de Sloom et. al. (2001).

FIGURA 60 – Condutância iônica do cromo versus condutividade elétrica equivalente da solução lixiviada, para dados da literatura



A condutância iônica equivalente das espécies quando associada às concentrações residuais na água do poro das amostras, e correlacionada com a condutividade equivalente da amostra monolítica, apresenta um comportamento mais contínuo do transporte iônico tal como aquele observado na solução lixiviada. Estas relações podem ser visualizadas na Figura 61.

Figura 61 – Condutância iônica versus condutividade elétrica equivalente da amostra sólida para um sistema de referência (REF)



4.6 COEFICIENTE DE DIFUSÃO IÔNICA

São apresentados e analisados neste item os resultados do coeficiente de difusão das espécies calculados a partir de modelos mencionados no capítulo teórico. O coeficiente de difusão iônica é, normalmente, calculado a partir da Lei de Fick e, assim, as diferentes soluções da equação de Fick e dos métodos para obtenção de parâmetros, levarão a diferentes valores do coeficiente. As diferenças existentes poderão ser avaliadas principalmente pelo valor expoente do coeficiente de difusão, ou ainda pelo logaritmo negativo do coeficiente, ou índice de lixiviação (LI) que indica a classificação da maior ou menor mobilidade do elemento em estudo.

Na prática será sempre necessário adotar um modelo a ser usado na determinação do coeficiente de difusão. Essa escolha deve recair, naturalmente, sobre métodos que apresentam maior simplicidade, rapidez e fundamentos teóricos sólidos. É neste aspecto que consiste a importância dessa pesquisa.

O Número de MacMullin será utilizado para aferir os valores dos coeficientes de difusão encontrados nos diferentes métodos testados.

4.6.1 NEN 7375:2004

O coeficiente de difusão obtido de acordo com a norma NEN 7375:2004 é calculado a partir da Equação 31. Os valores da concentração total disponível para lixiviação (U_{avail}) foram estabelecidos de acordo com o método proposto nessa pesquisa, uma vez que os dados dos ensaios de solubilidade e da lixiviação agressiva (NBR 10005:2004 e NBR 10006:2004) não foram compatíveis com os dados da lixiviação de tanque, conforme foi comentado no item 4.3.1.

$$D_e = \left(\frac{\varepsilon_{64}}{2653 \cdot \rho \cdot U_{\text{avail}}} \right)^2 \cdot f \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (31)$$

Onde:

D_e – é o coeficiente de difusão médio de uma espécie iônica, em m^2/s ;

ε_{64} – é a lixiviação cumulativa derivada da espécie iônica até 64 dias; em mg/m^2 ;

ρ – é a densidade da amostra monolítica, em kg/m^3 , ($\rho = 2025,03 \text{ kg}/\text{m}^3$);

U_{avail} – é a quantidade máxima disponível para lixiviação, em

f – fator para correção da unidade (seg^{-1})

É preciso salientar que este método é adequado apenas quando houver liberações contínuas em pelo menos quatro períodos de extração, ou seja, quando o mecanismo de difusão predomina na maior parte da lixiviação. Se houver alternância nas liberações dos elementos, como foi o caso nas duas últimas etapas deste trabalho, não haverá possibilidade de obtenção dos coeficientes de difusão. Na amostra de referência da segunda etapa (REF), por exemplo, apenas o cobre e o ferro apresentaram difusão nos períodos de 1-4 (respectivamente $4,8 \times 10^{-11}$ e $6,13 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). Nas quatro amostras de referência da terceira etapa foi semelhante, e a difusividade do ferro apresentou variação de $1,0$ a $1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Quadro 27). Portanto, a comparação de resultados de difusão entre as etapas do trabalho por meio deste método fica prejudicada.

Analisando-se a difusão do elemento Ferro entre os três sistemas cimentícios estudados (amostras de referência das três etapas) cabe fazer uma observação quanto aos resultados encontrados. Espera-se que a difusão em meio mais denso (menos poroso) seja menor, no entanto, isso não foi verificado, pois as amostras da primeira e da terceira etapas foram

praticamente iguais. As porosidades dessas amostras foram, respectivamente, de 18,2% e 14,7%.

Cabe observar ainda nesses resultados, que a difusão obtida por esse método, é determinada apenas para o período no qual ela foi estabelecida, conforme os critérios da norma utilizada. Para a amostra em análise (R30*), a difusão foi verificada no período 1-4 em todas as espécies identificadas. Outra observação a se fazer é com relação à concentração derivada cumulativa, em que as concentrações liberadas são distribuídas pelo intervalo de tempo decorrido entre duas extrações consecutivas. A lixiviação derivada cumulativa utiliza o produtório destas concentrações, isto é, a multiplicação dos valores em sequência.

Quadro 27 – Coeficiente de difusão determinado pela norma NEN 7375:2004 para amostras de referência da segunda e terceira etapas

	REF		R#1		R#2		R#3	
	ϵ_{64}	D_e	ϵ_{64}	D_e	ϵ_{64}	D_e	ϵ_{64}	D_e
Ca	0,00	-	0,00	-	0,00	-	40547,11	1,40E-11
Cr	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-
Cu	42479,04	6,13E-11	0,00	-	0,00	-	0,00	-
Fe	46290,08	4,8E-11	16655,44	2,05E-11	17763,60	1,90E-11	16077,63	2,2E-11
Mn	0,00	-	10275,23	1,50E-11	0,00	-	0,00	-
Ni	0,00	-	0,00	-	6514,17	1,80E-11	0,00	-
Pb	0,00	-	13830,74	2,71E-11	9369,23	1,60E-11	0,00	-
Zn	0,00	-	0,00	-	0,00	-	6902,40	1,8E-11
Sr	0,00	-	0,00	-	0,00	-	3686,65	1,9E-11
Rb	0,00	-	3159,50	2,72E-11	0,00	-	0,00	-

Sendo assim, os cálculos efetuados pelo método NEN 7375:2004 são analisados apenas para a amostra de referência R30* da primeira etapa e para os elementos mostrados no Quadro 28. O cálculo de NM foi inserido na tabela no sentido de aferir os valores do coeficiente de difusão calculados em cada método, uma vez que não se dispõe de uma medida referencial.

Quadro 28 – Coeficiente de difusão determinados pela NEN 7375:2004 para a amostra R30*

R30*	E ₆₄ mg/m ²	U _{avaiil}	D ₀ m ² /s	De m ² /s	-LogD _e	NM (D ₀ /D _e)
Ba	131,96	3,82	4,25E-10	3,8E-11	10,42	11
Cr	16,66	0,411	3,95E-10	5,3E-11	10,27	7
Cu	ND	ND	3,59E-10	ND	ND	-
Fe	38,16	1,009	7,18E-10	4,6E-11	10,34	16
Ni	3,90	0,126	3,40E-10	3,1E-11	10,51	11
Pb	43,12	1,282	4,87E-10	3,6E-11	10,44	14

4.6.2 ANSI/ANS 16.1

O coeficiente de difusão obtido de acordo com a norma ANS 16.1 é calculado a partir da Equação 2, conforme repetida abaixo. A concentração total disponível para lixiviação (U_{avaiil}), neste caso, é representada pela massa inicial total do componente na amostra monolítica (A₀) e, foram igualmente estabelecidos de acordo com o método proposto nessa pesquisa.

$$D_e = \frac{\pi}{4} \cdot \left[\frac{V}{S} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sum a_n}{A_0 \sqrt{t}} \right]^2 \quad (m^2/s) \quad (32)$$

V – volume da amostra, em cm³;

S – área superficial da amostra, em cm²;

tn – duração do n-ésimo intervalo de lixiviação, em segundos;

a_n – massa do componente que foi liberada para o lixiviante até o n-ésimo intervalo de lixiviação, em mg;

A₀ – massa inicial total do componente na amostra monolítica, em mg.

Os cálculos efetuados pelo método da ANS para a amostra REF resultaram nos valores apresentados no Quadro 29.

Este método apresenta maior simplicidade e facilidade na determinação dos parâmetros do modelo, em relação ao anterior. Por esse motivo sua aplicação ainda é bastante utilizada.

O último termo da equação representa o coeficiente angular da regressão linear das frações liberadas cumulativamente (somatório) e relativamente à concentração total existente na amostra (A_0), com a raiz quadrada do tempo de lixiviação.

Quadro 29 – Coeficientes de difusão determinados pela ANS 16.1 para a amostra REF

REF	A_0 mg	D_0 m^2/s	D_e m^2/s	$-\text{Log}D_e$	NM (D_0/D_e)
Ca	3195,85	7,92E-10	6,96E-12	11,16	100
Cr	277,81	3,95E-10	1,93E-11	10,71	20
Cu	540,45	3,59E-10	6,96E-12	11,16	52
Fe	587,28	7,18E-10	6,96E-12	11,16	103
Ni	145,38	3,40E-10	6,96E-12	11,16	49
Pb	236,69	4,87E-10	3,09E-12	11,51	158

Os resultados mostram valores de difusão inferiores àqueles encontrados no método anterior, como era de se esperar. Não se sabe, porém, se a diferença na ordem de grandeza está refletindo com precisão o impacto da porosidade sobre a difusão. Verifica-se também que não há concordância com a constante de MacMullim (NM) apurada pelas relações de condutividade.

4.6.3 Método de Schwantes e Batchelor (2006)

O coeficiente de difusão obtido de acordo com esses autores é calculado a partir da Equação 33, conforme rerepresentado abaixo. Este método, porém, não se utiliza dos valores da concentração total inicial dos componentes como nos dois métodos anteriores.

$$D_{OBS} = \frac{\pi}{4} \left[\frac{V}{S} \right]^2 \cdot [S]^2 \quad (m^2/s) \quad (33)$$

Onde:

V – volume da amostra, em m³;

S – área superficial da amostra monolítica, em m²;

S² – coeficiente angular da relação linear entre as concentrações liberadas cumulativamente (mol/m³) em cada extração e a raiz quadrada do tempo decorrido de lixiviação (segundos).

Os cálculos efetuados pela equação de Swantes e Batchelor para a amostra REF resultaram nos valores apresentados no Quadro 30.

Este método incorpora o conceito de difusividade observada para descrever os efeitos dos processos físicos e químicos sobre a lixiviação. Em outras palavras, considera que a difusão é transiente, ou seja, o fluxo difusivo é não-estacionário.

Os resultados evidenciam uma grande diferença no coeficiente de difusão em relação ao método ANS 16.1, sendo mais marcante para o elemento cálcio. Muito inferior, aliás, do que a sua difusão em solução livre (D₀). Esse fato sugere, portanto, que há um erro não determinado nesse cálculo e constitui outro método pouco preciso na determinação da difusividade das espécies. Novamente se pode notar a falta de concordância com o número de MacMullin (NM).

Quadro 30 – Coeficientes de difusão determinados pelo método proposto por Schwantes e Batchelor (2006)

REF	S (mol/m ³)	D ₀ m ² /s	De (m ² /s)	-LogD _e	NM (D ₀ /D _e)
Ca	0,0218	7,92E-10	3,6E-8	7,43	0,022
Cr	0,0011	3,95E-10	9,35E-11	10,03	14
Cu	0,019	3,59E-10	2,79E-10	9,55	1
Fe	0,0024	7,18E-10	4,45E-10	9,35	2
Ni	0,0005	3,40E-10	1,93E-11	10,71	18
Pb	0,0009	4,87E-10	6,26E-11	10,20	8

4.6.4 Equação de Nernst e Einstein

O coeficiente de difusão obtido da equação de Nernst e Einstein é calculado a partir da Equação 34, representada abaixo. Este método, assim como o de Schwantes e Batchelor, não se utiliza dos valores da concentração total inicial dos componentes.

$$\lambda_i = \frac{K_i}{c_i} = \frac{D_i \cdot z_i^2 \cdot F^2}{R \cdot T} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (34)$$

λ_i – condutividade molar (condutância) da espécie iônica, em $\text{S} \cdot \text{m}^2$;

K_i – condutividade molar da solução, em $\text{S} \cdot \text{m}^2$;

c_i – concentração molar, em mol/m^3 ;

RT/F^2 – parâmetros termodinâmicos constantes, igual a $2,661 \times 10^{-7}$;

Z_i – valência da espécie iônica.

A regressão linear estabelecida entre as concentrações acumuladas em cada período de extração e a condutividade molar cumulativa em cada extrato fornece o coeficiente angular da reta que será o parâmetro utilizado na equação para cálculo do coeficiente de difusão efetivo da espécie dentro do sistema considerado.

Por outro lado, esse parâmetro pode ser obtido diretamente a partir da relação de Kohlrausch, que é função da concentração das espécies. Assim, para obtenção do valor médio da difusão da espécie no sistema, propõe-se estabelecer a regressão linear da condutância iônica com a raiz quadrada do tempo, conforme foi proposto em outros modelos já vistos acima. A Equação 35 representa essa modificação proposta para a equação de Nernst-Einstein.

$$D_e = \left[\frac{\lambda_i}{\sqrt{t}} \right]^2 \cdot \frac{R \cdot T}{F^2 \cdot z^2} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (35)$$

$$D_e = \left[\frac{\lambda_i}{\sqrt{t}} \right]^2 \cdot \frac{2,661 \times 10^{-7}}{z^2}$$

Os cálculos efetuados pela equação adaptada de Nernst-Einstein para a amostra R#1 resultaram nos valores apresentados no Quadro 31.

Quadro 31 – Coeficientes de difusão determinados pela equação de Nernst-Einstein modificada

R#1 $\Phi=17,2$	$[\lambda_i/\sqrt{t}]^*$	D_0 (m^2/s)	D_e (m^2/s)	$-\text{Log}D_e$	NM (D_0/D_e)
Ca	0,0144	7,92E-10	1,38E-11	10,9	57
Cr	0,0170	3,95E-10	8,54E-12	11,1	46
Cu	0,0136	7,18E-10	1,23E-11	10,9	58
Fe	0,0146	7,18E-10	1,42E-11	10,7	51
Ni	0,0136	6,78E-10	1,23E-11	10,9	55
Pb	0,0182	9,71E-10	2,20E-11	10,6	44

(*) relação da condutância com a raiz do tempo, em segundos.

Aqui é observada uma melhor concordância com a constante NM, o que impõe ao método uma maior coerência. Porém, os valores dessa constante ainda estão um pouco distantes daquele esperado. Este valor é próximo de 25 para a amostra R#1 conforme mostrado na Figura 43. Esta diferença muito provavelmente é devida à estrutura porosa do material, que ainda não foi considerada na equação de Nernst-Einstein. Então, propõe-se uma nova modificação na equação com a inserção da porosidade, conforme apresentado na Equação 36. No Quadro 32 são apresentados os cálculos refeitos para esta nova modificação na equação.

$$D_e = \partial\lambda_i \cdot \frac{2,661 \times 10^{-7}}{z^2} \cdot \phi^2 \quad (36)$$

Desse modo, portanto, os valores calculados de NM convergiram melhor para o valor esperado.

Foi observado através de dados deste estudo, e da literatura que a porosidade tem relação com NM, conforme foi discutido no capítulo teórico. Assim, os resultados obtidos neste estudo para as argamassas de diferentes porosidades, foram plotados juntamente com alguns dados da literatura e o resultado foi o gráfico da Figura 62. Assim, procedeu-se a um pequeno ajuste no coeficiente da porosidade para se adequar melhor aos valores esperados e eliminar a constante da regressão. Isso culminou no expoente dois (2) do novo modelo matemático. E, vale lembrar que o NM foi calculado a partir das relações de condutividade, conforme já relatado.

Ao estabelecer a regressão entre a condutância e o tempo decorrido de lixiviação, pode-se observar que o coeficiente angular foi sempre muito próximo para uma mesma espécie, em todos os sistemas testados. Significa dizer, portanto, que o coeficiente de difusão de uma espécie determinado em testes de imersão sem controle de pH, deve ser mesmo independente do nível de concentração da espécie liberada. O que mais interfere nesse transporte é, de fato, a estrutura porosa do material.

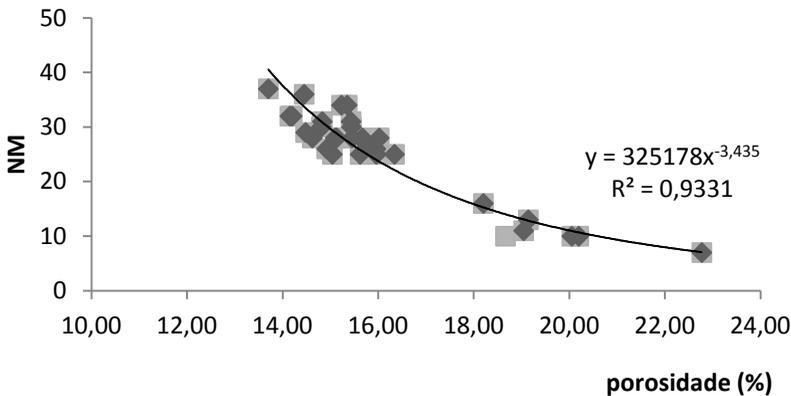
Quadro 32 – Coeficientes de difusão determinados pela equação de Nernst-Einstein remodelada

R#1 $\Phi=17,2$	$[j\lambda_i]^*$	D_0 (m ² /s)	D_e (m ² /s)	$-\text{Log}D_e$	NM (D_0/D_e)
Ca	0,0144	7,92E-10	2,83E-11	11,0	28
Cr	0,017	3,95E-10	1,48E-11	11,3	27
Cu	0,0136	7,18E-10	2,68E-11	11,1	27
Fe	0,0146	7,18E-10	2,85E-11	11,0	25
Ni	0,0134	6,78E-10	2,63E-11	11,1	26
Pb	0,0182	9,71E-10	3,58E-11	11,0	27
R#2 $\Phi=16,3$					
Ca	0,0144	7,92E-10	2,54E-11	11,1	31
Cr	0,0170	3,95E-10	1,33E-11	11,4	30
Cu	0,0136	7,18E-10	2,40E-11	11,1	30
Fe	0,0146	7,18E-10	2,58E-11	11,0	28
Ni	0,0133	6,78E-10	2,35E-11	11,1	29
Pb	0,0182	9,71E-10	3,21E-11	11,0	30
R#3 $\Phi=15,7$					
Ca	0,0144	7,92E-10	2,36E-11	11,1	34
Cr	0,0170	3,95E-10	1,24E-11	11,4	32
Cu	0,0136	7,18E-10	2,23E-11	11,1	32
Fe	0,0146	7,18E-10	2,39E-11	11,0	30
Ni	0,0133	6,78E-10	2,18E-11	11,1	31
Pb	0,0182	9,71E-10	2,98E-12	11,0	33

(*) variação da condutância cumulativa com a raiz do tempo, em segundos.

Porém, é necessário ressaltar que a difusão é um conceito específico, ou seja, refere-se apenas a um dos mecanismos de transporte que ocorrem nos sistemas porosos. Alguns métodos não estabelecem critérios para a identificação desses mecanismos e a regressão é obtida a partir de todos os períodos de extração, ou seja, das liberações totais. Daí, talvez, não ser prudente a generalização do conceito e, talvez, a denominação mais adequada para o parâmetro de transporte mencionado acima seja coeficiente de liberação.

Figura 62 – Variação do Número de MacMullim (NM) com a porosidade do sistema cimentício



Diante das diferenças nos resultados e da complexidade do tema, são necessárias algumas considerações sobre esses cálculos a fim de consolidar a sua compreensão.

O método ANS 16.1 utiliza uma solução particular da Lei de Fick para a difusão, levando em conta a relação entre o volume de solução e a área superficial da amostra. A equação utiliza o acumulado das concentrações liberadas em cada período de tempo (a_n) em relação ao total disponível para liberação (A_0). Essa fração é plotada com a raiz do tempo e assim obtida uma regressão cuja inclinação fornece o parâmetro utilizado na equação para cálculo da difusão.

O método utilizado por Batchelor é semelhante ao da norma ANS 16.1 exceto pelo fato de não levar em conta a concentração disponível para lixiviação. Por esse motivo o valor do coeficiente de difusão é maior do que aquele obtido pela ANS 16.1.

A equação de Nernst-Einstein para determinação do coeficiente de difusão leva em conta os parâmetros termodinâmicos e o campo elétrico formado durante o transporte dos íons carregados. O parâmetro elétrico é a condutância iônica da espécie (λ_i), que representa o quociente da condutividade elétrica equivalente (K_i) com a concentração da espécie (C_i).

O método proposto nessa pesquisa é baseado na obtenção do parâmetro de condutividade da equação de Nernst-Einstein (λ_i) e uma modificação desta, para introduzir um parâmetro estrutural (porosidade). A partir da teoria dos eletrólitos e da equação de Kohlrausch foi determinada a condutância equivalente das espécies em meio aquoso. Esse parâmetro foi plotado com a raiz quadrada do tempo (segundos) e, dessa forma, foi obtida a inclinação da reta de regressão que fornece o coeficiente a ser utilizado no cálculo da difusão, conforme apresentado acima.

4.7 IMOBILIZAÇÃO OU RETENÇÃO DOS METAIS

A análise da retenção física e química dos elementos em matriz cimentícia é avaliada a partir dos fatores de tortuosidade (τ) e de retenção (R), conforme prescrito na página 29 da norma NEN 7375:2004.

O fator de tortuosidade segundo a norma referida é obtido pela razão entre difusividade do elemento em solução livre (D_0) e a difusividade efetiva do Sódio (D_e). O Sódio é utilizado neste cálculo pelo fato de ser um elemento inerte, isto é, não interage com os outros elementos e por isso ele é livremente transportado. Ocorre que este elemento nem sempre é detectado nas análises, como foi o caso em uma etapa desta pesquisa. Pode ocorrer ainda que, em determinado sistema, a lixiviação do Sódio não seja caracterizada pela difusão. O outro elemento alternativo para esse cálculo é o Cloro, porém, pode ter o mesmo comportamento citado. Assim, a análise das retenções fica prejudicada em muitas ocasiões.

Propõe-se aqui, utilizar a constante de MacMullin, já determinada nos cálculos analíticos, para inferir a tortuosidade uma vez que há uma relação entre elas, conforme descrita no capítulo teórico (Eq. 29). Determina-se, assim, o valor da tortuosidade para a amostra R#1 conforme mostrado a seguir.

$$\tau = NM \cdot \phi = 25,0,172 \cong 4,3 \quad (37)$$

A partir daí, caso esta relação seja válida, pode-se inferir as retenções conforme se apresentam no Quadro 33. Nota-se, entretanto, que este valor

reflete apenas o número de vezes que a retenção do metal deve ser maior do que a retenção do Sódio.

Quadro 33 – Difusividade e retenção química (R) de espécies metálicas no sistema de referência (R#1)

R#1 $\tau = 17,2$	D_e (m^2/s)	D_0 (m^2/s)	NM (D_0/D_e)	R
Ca	2,83E-11	7,92E-10	28	6,5
Cr	1,48E-11	3,95E-10	27	6,3
Cu	2,68E-11	7,18E-10	27	6,3
Pb	3,58E-12	9,71E-10	27	6,3
Na	?	1,33E-9	?	1

Acredita-se que o modo mais eficaz de definir a retenção total (física e química) de uma matriz cimentícia residual seja mesmo através da razão percentual entre a quantidade esperada para lixiviação e aquela efetivamente liberada. Nesse caso propõe-se o termo “taxa de imobilização” que leva em conta, naturalmente, a quantidade de metal adicionada. Assim, mostram-se no Quadro 34 as quantidades totais levantadas para os sistemas exemplificados para verificação dos níveis reais de retenção. As quantidades iniciais correspondem aos teores máximos disponíveis obtidos na amostra de referência (REF) e, os teores adicionados correspondem à quantidade de metal adicionada no traço da argamassa em relação ao peso de cimento. A quantidade esperada corresponde à concentração máxima de metal disponível calculada conforme o método proposto e detalhado no item 4.3.2.

Pode-se concluir do Quadro 30 que os metais mais imobilizados nos sistemas cimentícios apresentados para uma contaminação de 1000 mg/kg, foi o cromo (82,8%), seguido do zinco (82,7%), chumbo (60,5%) e cobre (51,1%). A tabela permite observar também que a presença do cromo potencializa a imobilização do chumbo e, ao contrário, a presença de grandes teores de cobre e zinco facilitam a sua liberação. Portanto, não seria prudente misturar resíduos contendo chumbo com resíduos que contêm zinco e/ou cobre

Quadro 34 – Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 1000 ppm

	Cr1000			Pb1000		
(mg)	Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
C _{0e}	191,3	259,7	29,8	104,1	246,4	105,3
Adic	1000,0	0,0	0,0	0,0	0,0	205,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	82,8	0,0	51,5	5,7	0,0	60,5
	Cu1000			Zn1000		
(mg)	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
C _{0e}	126,58	341,5	115,6	121,23	280,7	148,3
Adic	0,0	465,0	0,0	590,0	0,0	0,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	0,0	51,1	0,0	82,7	0,0	0,0

Os Quadros 35, 36 e 37 apresentam as retenções observadas nos sistemas com níveis de contaminação de 750 mg/kg, 500 mg/kg e 250 mg/kg, respectivamente.

Quadro 35 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 750 ppm

	Cr750			Pb7500		
(mg)	Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
C _{0e}	121,9	309,9	377,1	27,23	268,0	206,5
Adic	750,0	0,0	0,0	0,0	0,0	155,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	85,8	0,0	0,0	75,3	12,9	0,0
	Cu750			Zn7500		
(mg)	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
C _{0e}	153,3	392,5	156,2	151,91	342,6	113,4
Adic	0,0	350,0	0,0	445,0	0,0	0,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	0,0	32,7	0,0	72,6	0,0	0,0

Quadro 36 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 500 ppm

	Cr500			Pb500		
(mg)	Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
C _{0e}	122,4	307,6	65,45	120,3	342,4	135,7
Adic	500,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	79,9	0,0	0,0	0,0	0,0	15,9
	Cu500			Zn500		
(mg)	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
C _{0e}	52,5	251,5	131,5	127,5	314,5	97,98
Adic	0,0	235,0	0,0	295,0	0,0	0,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	52,4	46,3	0,0	68,5	0,0	0,0

Quadro 37 - Taxa de imobilização de metais para sistemas contaminados com 250 ppm

	Cr250			Pb250		
(mg)	Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
C _{0e}	128,4	322,1	52,5	198,9	276,5	200,9
Adic	250,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	64,4	0,0	14,6	0,0	0,0	0,0
	Cu250			Zn250		
(mg)	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
C _{0e}	106,6	263,9	163,5	115,8	308,2	177,8
Adic	0,0	115,0	0,0	145,0	0,0	0,0
Inic.	110,4	233,3	61,5	110,4	233,3	61,5
R(%)	3,4	24,2	0,0	54,6	0,0	0,0

O histograma das Figuras 63 a 66 são apresentados os mesmos dados tabelados acima observando as taxas de imobilização dos metais a partir do aumento nas suas dosagens.

Figura 63 – Taxa de imobilização do cobre, chumbo e zinco para argamassas contaminadas com zinco

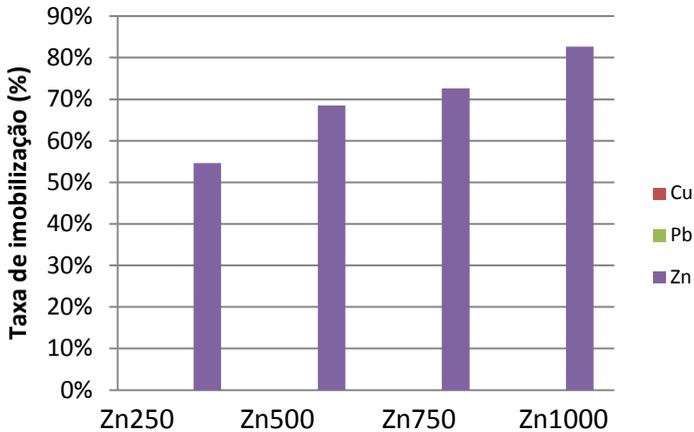


Figura 64 - Taxa de imobilização do cobre, chumbo e zinco para argamassas contaminadas com cobre

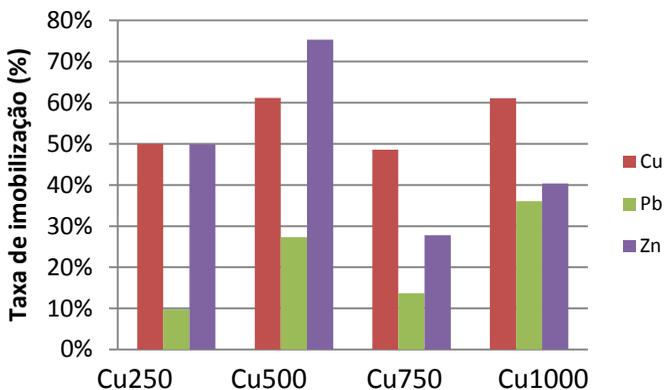


Figura 65 – Taxa de imobilização do cromo, cobre e chumbo para argamassas contaminadas com chumbo

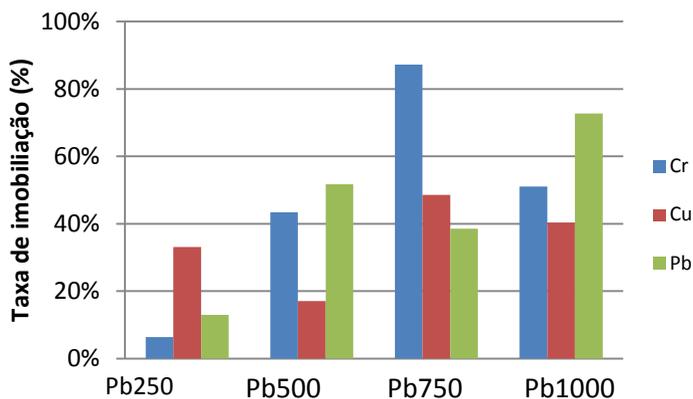
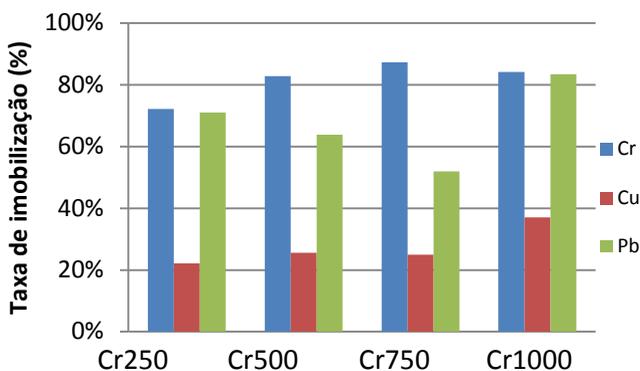


Figura 66 - Taxa de imobilização do cromo, cobre e chumbo para argamassas contaminadas com cromo



O cromo foi o elemento que apresentou maior imobilização em relação aos outros elementos estudados. Sua imobilização foi da ordem de 72-87% sendo que a maior taxa foi observada para os níveis de contaminação de 750 e 1000 mg/kg. Comportamento semelhante pode ser verificado para o zinco. O chumbo alternou entre 13% e 73% (Fig. 65) e o cobre entre 49% e 61% (Fig. 64), sendo que o maior nível de imobilização parece ocorrer para um maior nível de contaminação.

Os resultados refletem também o efeito das interações entre os elementos que impactaram na taxa de liberação. Um exemplo disso, e já mencionado, está na redução na taxa de liberação do chumbo na presença de altas concentrações de zinco e de cobre (Fig. 63 e 64).

Analogamente, pode-se obter a mesma constatação a partir das amostras replicadas. Para isso, toma-se o chumbo como exemplo por ter apresentado uma cinética de liberação mais bem definida nessas amostras. A taxa de liberação para esse elemento até o quinto período de extração (8dias) pode ser vista no Quadro 38, cujo valor é praticamente igual àquele obtido em outro sistema similar (Quadro 34).

Quadro 38 – Taxa de imobilização do chumbo para as amostras replicadas do sistema Pb1000

Pb1000#1-4			
Pb	Adic	Inic.	Lix
(mg)	205,00	113,42	125,4
C_0	318,42		
R(%)	60,6		

4.8 IMPACTO DA POROSIDADE NA DIFUSIVIDADE DAS ESPÉCIES

Para analisar a influência da porosidade no coeficiente de difusão das espécies é necessário comparar os coeficientes calculados a partir de sistemas com diferentes porosidades. Assim, será mostrada a difusividade de diferentes espécies a partir da equação de Nernst-Einstein modificada, para vários sistemas, conforme os cálculos mostrados no Quadro 39.

Analisando a difusividade calculada para amostras com diferentes porosidades pode ser observada uma relação direta entre esses parâmetros. A difusividade aumenta com o aumento na porosidade. Para as amostras analisadas, percebe-se que haverá sempre uma diferença sistemática nos valores de difusão entre um sistema e outro.

Quadro 39 – Difusividade (m^2/s) de espécies metálicas em relação à porosidade do sistema

	Φ (%)	Cr	Cu	Pb	Zn
REF	14,7	2,79E-12	7,49E-12	1,04E-11	7,49E-12
Cr250	14,7	2,72E-12	6,18E-12	9,84E-12	7,05E-12
Cr500	14,0	2,53E-12	6,84E-12	9,47E-12	6,84E-12
Cr750	14,8	2,66E-12	7,15E-12	9,97E-12	7,15E-12
Cr1000	14,3	2,62E-12	7,14E-12	9,88E-12	7,09E-12
Pb1000	15,3	3,05E-12	8,17E-12	1,13E-11	8,11E-12
R30*	18,2	4,36E-12	1,19E-11	1,61E-11	1,16E-11
Cr1000*	19,0	4,75E-12	1,30E-11	1,75E-11	1,27E-11
Pb1000*	19,1	4,80E-12	1,31E-11	1,77E-11	1,28E-11

Plotando-se os valores de difusividade calculada para as várias amostras estudadas têm-se uma relação que define o impacto da porosidade sobre este parâmetro, conforme mostram os gráficos da Figura 67. A correlação encontrada lembra outra mencionada em Larrard (2010) para o cálcio (Fig. 4), porém, a função mais bem ajustada aqui foi a potencial, e não a exponencial como naquele caso. É interessante notar que o coeficiente linear das curvas é, realmente, próximo da condutância equivalente limite da espécie (D_0). Assim, percebe-se que a relação entre esses parâmetros é particular para cada elemento transportado, e pode ser genérica para sistemas semelhantes. No entanto, são necessários mais estudos com uma maior amplitude de valores da porosidade para estabelecer uma afirmativa mais consistente. Para as argamassas estudadas pode-se escrever esta relação como segue.

$$D_e = D_0 \cdot \phi^2 \quad (38)$$

A mesma tendência pode ser observada a partir das amostras replicadas conforme apresentado na Figura 67, para os elementos cromo, cobre e chumbo. A diferença observada nos coeficientes entre os gráficos da Figura 67 e 68 é relativa à quantidade de pontos plotados, que é bem menor para os dados replicados.

Figura 67 – Difusividade das espécies versus a porosidade de argamassas estudadas

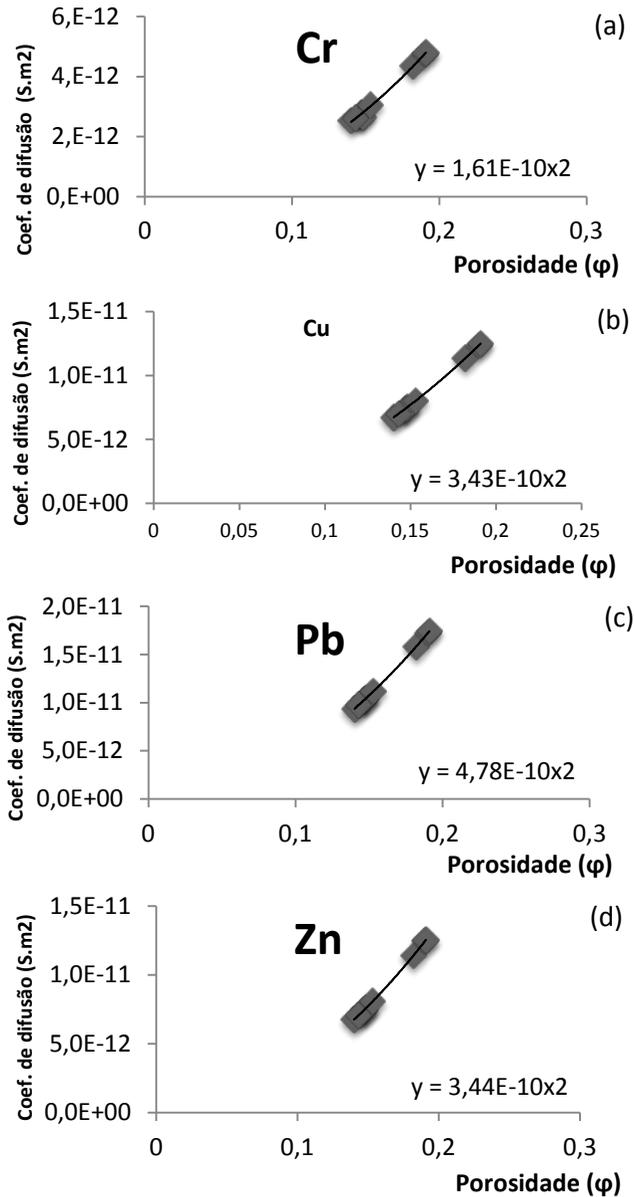
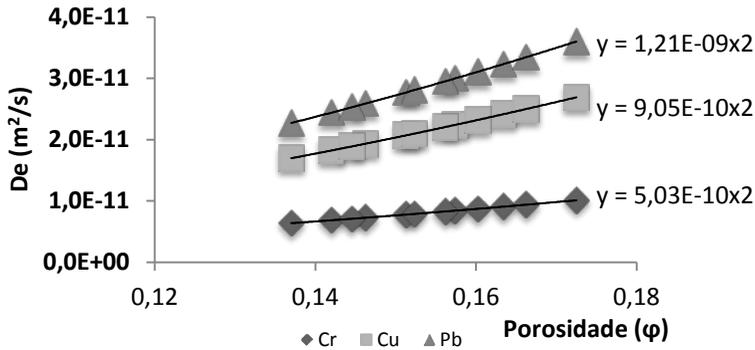


Figura 68 - Difusividade das espécies versus a porosidade de argamassas replicadas



4.9 IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO NA DIFUSIVIDADE DAS ESPÉCIES

O aumento da concentração de qualquer espécie no sistema cimentício parece não exercer influência alguma na sua difusividade. É o que pode ser avaliado a partir dos Quadros 40 a 42. Os gráficos apresentados na Figura 69 reforçam visualmente as pequenas diferenças encontradas nos valores do Índice de Lixiviação (LI) para os elementos cromo e cobre, respectivamente.

Por outro lado, a cinética de liberação das espécies verificadas nestas amostras indica pouca ou nenhuma variação com o tempo, conforme comprova a Figura 70. Acredita-se, portanto, que essas pequenas diferenças notadas são, provavelmente, devidas às pequenas variações de porosidade

Quadro 40 – Difusividade (m^2/s) de espécies metálicas em relação aos níveis de contaminação de cromo

Espécie	REF	Cr250	Cr500	Cr750	Cr1000
	$\Phi = 14,7$	$\Phi = 14,7$	$\Phi = 14,0$	$\Phi = 14,8$	$\Phi = 14,3$
Cr	4,27E-12	4,57E-12	6,12E-12	6,29E-12	6,80E-12
Cu	7,17E-12	8,25E-12	1,10E-11	1,13E-11	1,23E-11
Pb	1,05E-11	1,12E-11	1,50E-11	1,55E-11	1,67E-11
Zn	3,80E-12	4,06E-12	5,44E-12	5,59E-12	6,04E-12

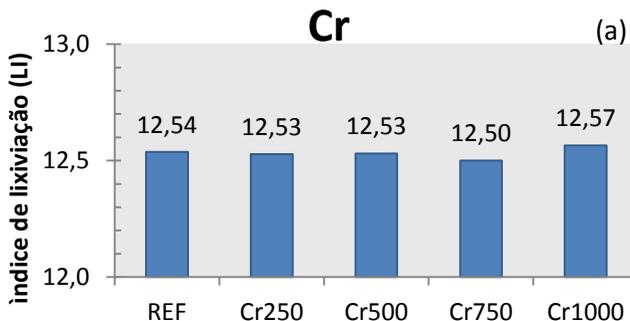
Quadro 41 – Difusividade (m^2/s) das espécies em relação aos níveis de contaminação de cromo e chumbo, para amostras com lixiviação prolongada (1ª etapa)

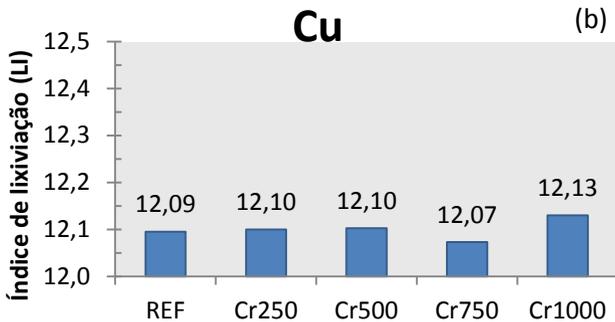
Espécie	R30*	Cr1000*	Pb1000*
	$\Phi = 18,2$	$\Phi = 19,0$	$\Phi = 19,1$
Cr	8,10E-12	7,25E-12	7,35E-12
Cu	1,82E-11	1,96E-11	1,99E-11
Pb	2,31E-11	2,66E-11	2,69E-11
Zn	1,80E-11	1,94E-11	1,96E-11

Quadro 42 – Difusividade (m^2/s) das espécies obtidas pelo método NEN 7375:2004 para amostras da 1ª etapa

Espécie	R100*	Cr500*	Pb500*	R30*	Cr1000*	Pb1000*
	15,45%	15,96%	15,98%	18,20%	19,00%	19,14%
Cr	1,14 E-11	3,00E-11	7,20E-11	7,80E-11	2,40E-10	2,50E-10
Cu	1,39 E-11	1,50E-11	4,80E-11	ND	3,70E-10	1,80E-10
Pb	1,22 E-11	3,30E-11	6,30E-11	5,40E-11	2,70E-10	2,80E-10
Zn	5,89 E-12	ND	1,70E-11	ND	ND	3,10E-10

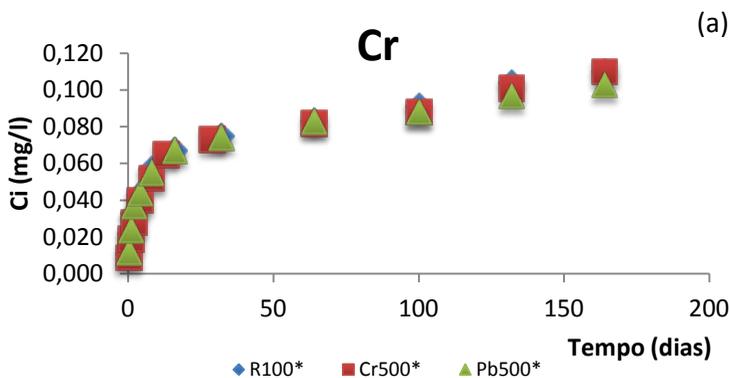
Figura 69 – Variação do índice de lixiviação dos metais cromo (a) e cobre (b) com o aumento dos níveis de contaminação de cromo

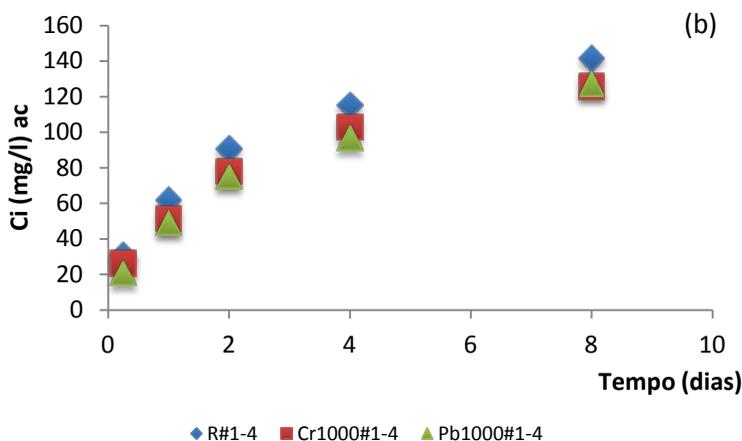




No item 4.6.1 foi mencionado o fato de se ter encontrado resultados controvertidos para o coeficiente de difusão obtido pelo método da norma NEN 7375:2004. Mostrou-se agora a mesma evidência notada para outros elementos, que apresentam níveis de difusividade incompatíveis com o meio poroso em destaque. Mesmo considerando a alta porosidade deste sistema. Os fatos, portanto, levam a crer que este método não está bem ajustado a todas as interferências que podem existir no processo de transporte por difusão das espécies iônicas.

Figura 70 – Cinética de liberação de cromo entre amostras contaminadas e não contaminadas para os sistemas de lixiviação prolongada (a) e amostras replicadas (b)





4.10 CONSIDERAÇÕES SOBRE O FINAL DA LIXIVIAÇÃO

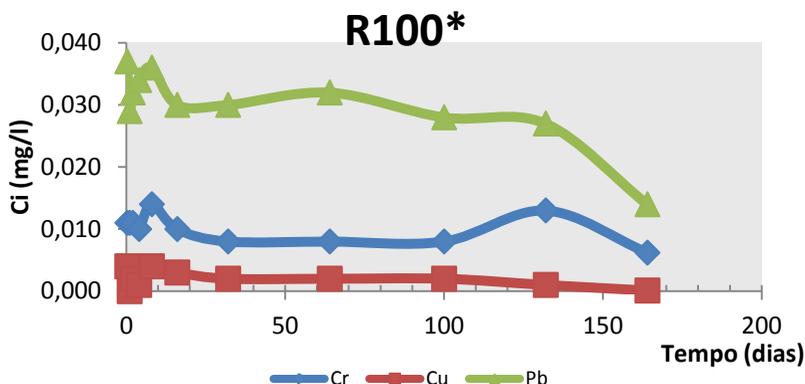
O final da lixiviação deve ser possível de se estabelecer a partir de medidas ininterruptas da composição química da água do poro. Espera-se que as concentrações liberadas sejam cada vez menores ao longo do tempo e, num determinado momento as espécies metálicas não serão mais detectadas em concentrações expressivas, ou até mesmo nulas. Este processo, contudo, levaria a um alto consumo de tempo e custos com as análises. Portanto, seria mais eficaz utilizar-se de métodos analíticos para previsão desse tempo limite, o que já foi feito neste estudo (item 4.3.2).

Contudo, apresentam-se mais algumas evidências desse fato a partir de observações das amostras submetidas a uma lixiviação prolongada.

Os dados das concentrações obtidas nos testes de difusão de tanque não são capazes de indicar com precisão o final da lixiviação de uma determinada espécie. Isso já foi observado na Figura 29. Apresentam-se agora os dados de um teste de extração prolongada (164 dias) em que uma tendência de esgotamento somente pode ser observada após 150 dias de extração (Figura 71). Embora, os dados de condutividade medidos na solução lixiviada (Figura 72) indique uma queda acentuada nas concentrações das espécies iônicas presentes, não significa dizer que todas as espécies tiveram suas liberações reduzidas. Como se sabe, as variações no pH da solução é o principal fator que controla a solubilidade das espécies iônicas. Assim, na medida em que muitas espécies deixam o sistema poderá haver maior ou menor liberação de outras espécies. Na

Figura 73 as variações de pH ocorridas nos sistemas exemplificados podem ser observadas.

Figura 71 – Concentrações liberadas de cromo, cobre e chumbo com o tempo de lixiviação prolongado em um sistema não contaminado



Nota-se que a concentração das três espécies mostradas na Figura 71 não se alterou quando houve a queda expressiva na condutividade da solução. Esta redução na condutividade, porém, foi seguida pela queda do pH da solução (Fig. 72).

Pode-se concluir, portanto, que o esgotamento de uma determinada espécie iônica metálica só será definido a partir de valores de condutividade equivalente de solução menor do que 20 mS.cm^2 ($222 \text{ }\mu\text{S/cm}$) ou de valores de pH menores do que 7. Porém, ambas as medidas só são possíveis de verificação em condições de laboratório.

Nesse caso, a medida de condutividade da amostra sólida pode ser um método eficaz para verificação do esgotamento em condições de campo.

Assim, a análise da Figura 72b indica que um esgotamento total das espécies iônicas só deve ocorrer a partir de uma condutividade equivalente do material sólido inferior a $1,0 \text{ mS.cm}^2$.

Figura 72 – Variações da condutividade elétrica da solução (a) e da amostra sólida (b) com o tempo de lixiviação, para sistemas contaminados e não contaminados

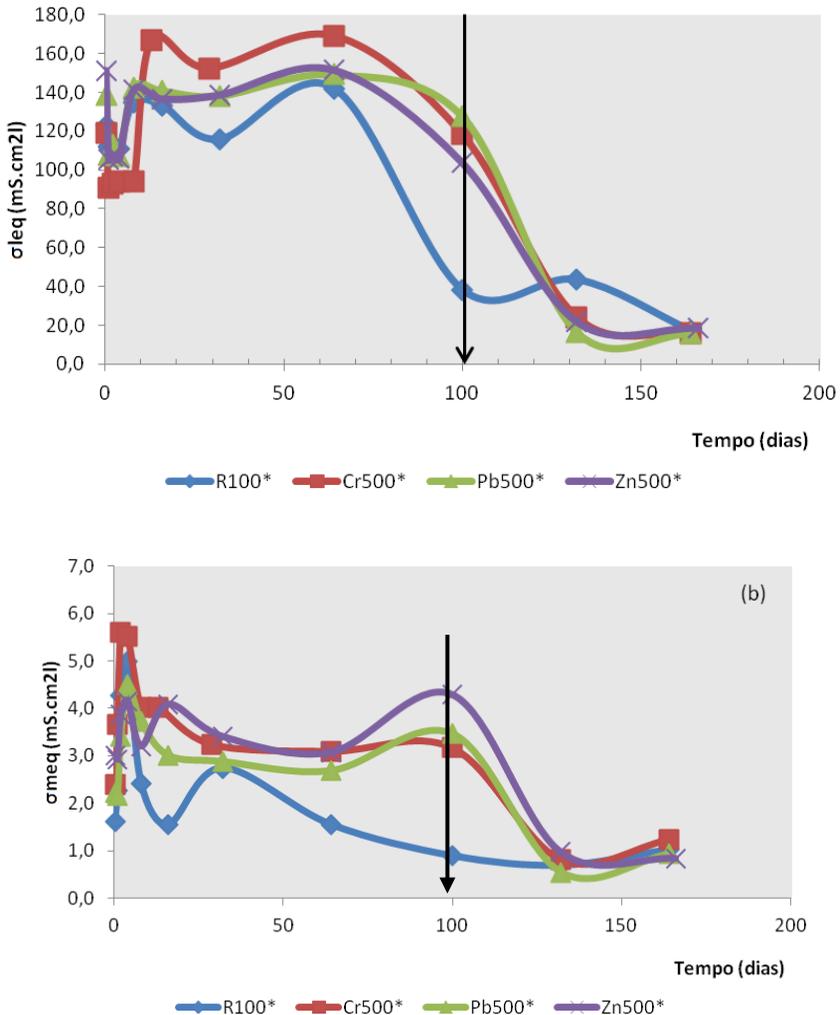
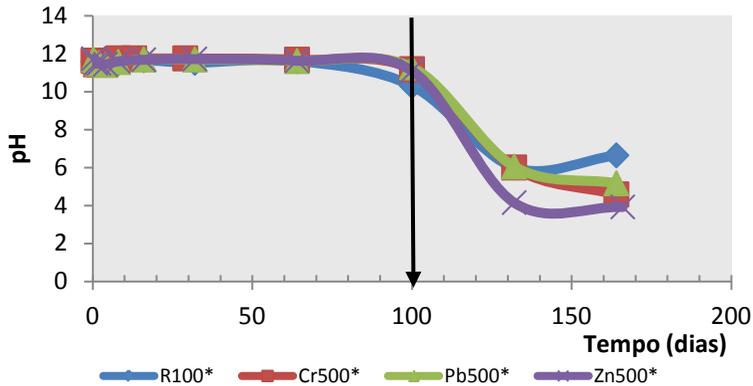


Figura 73 – Variação do pH com o tempo de lixiviação para sistemas contaminados e não contaminados



Foi apresentada anteriormente uma proposta de método para estimativa do tempo de lixiviação total das espécies a partir dos dados de condutividade da solução. Portanto, com as novas informações dos níveis de condutividade esperados para o esgotamento pode-se fazer uma verificação daqueles resultados.

Daí entra-se com o valor mínimo esperado na equação de regressão entre o acumulado de condutividade e o tempo, e o resultado de dever estar abaixo de zero. Caso o valor seja positivo, significa que ainda há material a ser liberado. Para os exemplos dados nas figuras 45 e 46a apenas os valores de concentração do Cobre para os sistemas REF e Cr1000 apresentaram valores positivos (6,11 e 22,82 mg/l, respectivamente). Significa que ainda haverá liberações de Cobre naquele nível de condutividade.

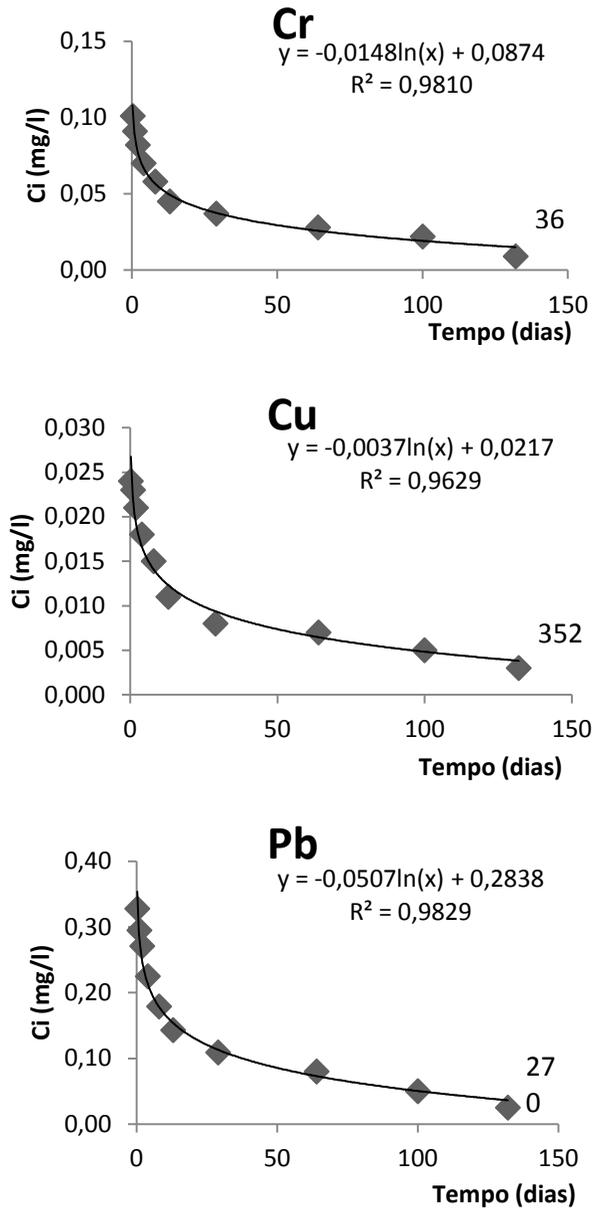
Mais importante então, será estabelecer uma previsão do tempo de lixiviação máxima de cada espécie em particular. Daí pode-se utilizar do artifício de obter a cinética de liberação das espécies a partir da amostra sólida (considerando os máximos calculados pela condutividade) e recalcular o tempo para concentração zero, conforme mostram os gráficos da Figura 74.

Um problema verificado neste procedimento é que nem sempre a relação se mostra tão ajustada como foi nesse exemplo. Mencionou-se no início deste capítulo (4.3.1) que as análises químicas de uma das séries de amostras apresentaram descontinuidades entre as extrações, fugindo do padrão definido para caracterização do transporte por difusão. Por esse

motivo as regressões realizadas nestes casos apresentaram certo nível de dispersão, conforme apontaram os gráficos da Figura 50. Pode ser observado que apenas nas equações que representam a cinética dos elementos Cobre e Ferro, o tempo calculado para concentrações nulas está de acordo com o tempo estimado para o sistema REF (437 dias). Isso decorre do fato de que apenas esses dois elementos apresentaram uma continuidade nas liberações. Entretanto, nas análises com valores cumulativos estas dispersões foram minimizadas.

Assim, diante das evidências e tendo em vista o conjunto das análises, tem-se a confiança de que as tendências e correlações formuladas são válidas e podem servir de ponto de partida para o entendimento e previsão do comportamento à lixiviação de metais pesados presentes nos resíduos incorporados aos materiais cimentícios.

Figura 74 – Cinética de liberação de espécies iônicas a partir da amostra Cr500*



4.11 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REPETIBILIDADE DOS DADOS

Nas análises dos dados obtidos a partir das amostras de argamassas replicadas, observa-se que não é possível a obtenção de amostras com um mesmo comportamento, tanto na sua microestrutura quanto na lixiviação de metais. O primeiro caso decorre do processo de hidratação do cimento que não pode ser controlado, fazendo com que amostras fabricadas nas mesmas condições tenham microestruturas diferenciadas. No segundo caso, e talvez mais importante, é a impossibilidade de se controlar os mecanismos químicos de dissociação iônica no interior da rede porosa. Sabe-se que o processo de hidratação do cimento é extremamente complexo principalmente na presença de metais pesados (CHEN et. al., 2008). Assim, julga-se que mesmo para argamassas com microestrutura idêntica, a composição química da água do poro poderá apresentar variações. Isso, de fato, pode ser constatado a partir dos dados estatísticos das concentrações obtidos nas amostras de referência replicadas, apresentadas no Quadro 43. Pode-se notar que as concentrações liberadas de um mesmo elemento, variou entre 18% e 60%. Pesa o fato, já comentado, de que as espécies não apresentam continuidade nas liberações com o tempo, isto é, em um período de extração elas são detectadas e, no período seguinte não são.

Não obstante, para alguns elementos que apresentaram continuidade nas liberações, como o cálcio, o cobre, o chumbo e o zinco, a análise dos erros indicam que as probabilidades de cometer um erro absoluto de apenas 1 mg/l, são maiores do que 93%, para um nível de significância de 5%. A precisão nesses resultados só pode ser minimizada (nunca anulada) a partir de um aperfeiçoamento nos procedimentos experimentais e na precisão dos equipamentos de medidas. Além, é claro, de um conjunto mais significativo de medições nas mesmas condições.

Naturalmente, pelos mesmos motivos citados acima, haverá também diferenças nas medidas de condutividade elétrica tanto na solução lixiviada quanto na amostra sólida saturada. É o que aponta o Quadro 44 para as medições obtidas nas amostras replicadas. No primeiro caso, as variações observadas nas amostras de referência flutuaram entre 2,7% e 7,2% e, no segundo caso, as variações oscilaram entre 5,4% e 25,4%. A literatura não dispõe de dados suficientes para se estabelecer algum nível de comparação, especialmente para as medidas da condutividade na amostra sólida. Para a condutividade do extrato lixiviado contou-se apenas com os dados de Sloot et. al. (2001).

Quadro 43 – Variações nas concentrações de metais para as amostras de referência replicadas

Amostras	CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg/l)				
	Ca	Cr	Cu	Pb	Zn
	0,25 dia				
R#0	152,026	-	19,388	-	-
R#1	222,92	-	36,625	26,723	21,801
R#2	347,034	-	32,35	12,726	18,27
R#3	226,547	-	29,745	17,101	11,985
R#4	185,142	-	36,000	25,189	19,454
Media	226,73	-	30,82	20,43	17,88
DP	73,82	-	6,98	6,65	4,19
CV	32,56	-	22,65	32,55	23,43
	1 dia				
R#0	127,351	-	40,800	-	-
R#1	83,497	69,428	26,030	30,807	-
R#2	100,280	-	29,520	40,364	15,822
R#3	98,235	-	26,916	22,213	11,529
R#4	180,405	-	32,185	29,707	16,349
Media	117,95	68,43	31,09	30,77	14,57
DP	38,33	-	5,94	7,45	2,66
CV(%)	32,50	-	19,10	24,21	18,26
	2 dias				
R#0	-	-	31,417	-	-
R#1	-	-	-	20,695	13,458
R#2	59,227	30,19	-	22,987	-
R#3	79,292	-	15,569	-	19,114
R#4	177,303	-	39,933	30,175	-
Media	105,27	30,19	28,97	24,62	16,29
DP	63,18	-	12,36	4,95	3,99
CV	60,01	-	42,66	20,10	24,49
	4 dias				
R#0	188,757	35,104	24,468	-	17,265
R#1	104,230	40,269	-	30,015	23,053
R#2	-	-	-	9,817	14,375
R#3	70,509	19,750	-	35,531	12,259
R#4	-	-	-	20,801	18,011
Media	121,165	31,71	24,47	24,04	16,99
DP	60,92	10,68	-	11,26	4,10
CV	50,28	33,68	-	46,84	24,13

Quadro 44 - Variações nas medidas de condutividade elétrica para as amostras replicadas (3ª etapa)

Amostra	Condutividade da solução lixiviada (σ_{leq}) - mS.cm ²														
	0,25			1			2			4			8		
	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)
REF	240,12	17,25	7,18	221,70	12,13	5,47	193,13	5,13	2,66	206,69	14,41	6,97	176,56	8,39	4,75
Cr250	278,42	12,87	4,62	228,29	10,83	4,74	190,86	7,72	4,05	215,67	7,27	3,37	157,49	25,91	16,45
Cr500	312,93	18,73	5,98	222,57	5,08	2,28	198,78	3,96	1,99	243,82	7,42	3,04	133,19	21,53	16,17
Cr1000	226,58	12,79	5,64	200,42	14,04	7,00	165,52	12,31	7,43	207,93	9,85	4,74	156,29	30,68	19,63
Pb500	255,57	3,52	1,38	216,03	6,03	2,79	187,77	4,97	2,65	215,89	8,32	3,85	130,70	53,67	41,06
Pb1000	283,06	4,61	1,63	230,88	2,89	1,25	201,45	3,76	1,87	224,46	17,05	7,60	199,01	11,72	5,89
Amostra	Condutividade da amostra sólida (σ_{meq}) - mS.cm ²														
	0,25			1			2			4			8		
	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)
REF	8,91	1,47	16,51	7,36	0,40	5,41	7,16	0,40	5,56	9,04	0,74	8,15	6,53	1,66	25,44
Cr250	8,54	0,47	5,54	7,30	0,32	4,36	7,01	0,50	7,20	8,11	0,50	6,17	7,20	0,59	8,23
Cr500	7,98	0,84	10,56	7,51	0,51	6,83	8,05	0,76	9,40	8,90	0,97	10,94	9,01	0,90	9,99
Cr1000	6,27	0,11	1,82	6,97	0,41	5,85	5,88	0,72	12,25	6,44	1,21	18,77	4,31	0,41	9,41
Pb500	6,58	0,62	9,37	6,66	0,37	5,57	6,46	0,51	7,90	6,14	0,60	9,84	5,40	1,04	19,30
Pb1000	7,04	0,47	6,72	7,18	1,03	14,29	6,94	0,62	8,92	7,16	1,22	17,00	6,08	1,49	24,56

CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões da pesquisa obtidas à luz das análises efetuadas, tendo em vista os resultados mais expressivos em função dos objetivos traçados para o estudo.

O objetivo principal do trabalho foi propor uma alternativa de método para avaliação da cinética de liberação de íons metálicos a partir de uma matriz cimentícia. Este método alternativo está fundamentado na utilização da condutividade elétrica da solução lixiviada e da amostra sólida saturada durante o processo de lixiviação de tanque.

O método proposto utiliza-se do protocolo de lixiviação descrito pela norma holandesa NEN 7375:2004 (ensaio de tanque) para materiais cimentícios monolíticos, e das medidas de condutividade elétrica no extrato lixiviado e da amostra sólida para cada um dos períodos de lixiviação prescritos. Os parâmetros elétricos assim obtidos juntamente com os dados das concentrações apuradas no ensaio, podem ser utilizados em qualquer modelo matemático existente para o cálculo da difusão. E todos os cálculos deverão apresentar um valor convergente.

Essa convergência do valor do coeficiente de difusão entre os modelos só foi possível a partir de algumas simplificações e modificações propostas ora no método de determinação dos parâmetros ora no próprio modelo matemático (Lei de Archie, Lei de Fick e Eq. Nernst-Einstein) e que constituem as principais contribuições do trabalho.

Para adequar o cálculo da difusão pela Lei de Archie, a simplificação proposta consistiu na utilização das medidas da condutividade elétrica equivalente. A relação linear obtida na regressão entre a condutividade da solução e a condutividade da amostra sólida foi associada ao Número de MacMullin que, por sua vez, permitiu o cálculo do coeficiente de difusão.

Para a determinação do coeficiente de difusão pela Lei de Fick, foi adotada a solução proposta na norma holandesa, sendo que a concentração máxima da espécie iônica disponível para lixiviação (U_{avai} ou C_0 em outros modelos) foi obtida no próprio ensaio de tanque a partir da relação da condutividade cumulativa da solução com o tempo decorrido na lixiviação.

A relação matemática da condutividade acumulada com o tempo de lixiviação (função logarítmica), tal como a concentração, representam o movimento de saída dos metais a partir do material sólido poroso. As quantidades de metais liberadas nesse processo de lixiviação são cada vez menores ao longo do tempo, devendo se estabilizar em um momento que irá caracterizar o esgotamento das espécies iônicas. Este momento pode ser

observado para um incremento de condutividade elétrica igual ao da água deionizada utilizada como solvente na lixiviação.

Desta relação foi possível, estabelecer uma estimativa para a concentração máxima de uma espécie liberada. Para isso utilizou-se da relação concentração \times condutividade elétrica equivalente da solução. Este parâmetro foi chamado de concentração máxima esperada (C_{0e}) e equivale à concentração total disponível para liberação (U_{avai} ou C_0) que é parâmetro fundamental nos modelos de difusão baseados na Lei de Fick. Por outro lado, pode-se também estabelecer o tempo de esgotamento de uma espécie em particular a partir da relação da concentração residual na solução do poro com o tempo de lixiviação.

Para a determinação do coeficiente de difusão de qualquer espécie iônica pela equação de Nernst-Einstein, é necessário obter preliminarmente a condutância iônica (λ_i) da espécie. Esse parâmetro é obtido a partir da equação de Kohlrausch e é a razão entre a condutividade molar e a concentração (K_i/C_i), que vem representar exatamente o coeficiente angular da regressão entre os parâmetros. Este coeficiente tende a ser constante para os materiais cimentícios. Assim, tem-se a possibilidade de calcular os valores de λ_i para diferentes espécies metálicas e em diferentes sistemas cimentícios, independentemente da idade de cura e/ou da porosidade aberta do material.

No entanto, se o parâmetro elétrico da equação de Nernst-Einstein é um valor constante, como parece, implicaria dizer que o coeficiente de difusão das espécies é também um valor constante independentemente do material poroso. Sabendo-se que essa possibilidade é pouco provável, foi proposta uma modificação na equação para a introdução de um parâmetro microestrutural do material. Dessa forma foi possível adequar a equação de difusão de Nernst-Einstein com a introdução de um novo parâmetro que leva em conta a rede porosa do material, que tem influência preponderante sobre o transporte de massa na lixiviação.

Além das contribuições mencionadas acima para o cálculo do coeficiente de difusão, as análises dos resultados puderam ainda revelar outras importantes conclusões sobre o tema tais como as que seguem.

A maior ou menor adição de contaminantes na matriz cimentícia não alterou substancialmente o comportamento da condutividade elétrica da solução lixiviada. Pode significar, por exemplo, que o excesso de cromo ou chumbo pode ser totalmente imobilizado na matriz. As análises puderam sugerir também que não houve grande influência das concentrações sobre a difusividade das espécies iônicas.

Na condutividade elétrica medida na amostra sólida observou-se que elas apresentam relações matemáticas complementares àquelas obtidas nas análises feitas para a solução lixiviada. Existe, de fato, uma relação entre as duas medidas considerando que as concentrações obtidas na solução serão frações das concentrações totais no interior da amostra.

Ficou evidenciado que a condutividade elétrica do material cimentício residual é um parâmetro bastante sensível às mudanças na estrutura porosa e que pode, portanto, ser utilizada na modelação do coeficiente de difusão iônica. E, ainda, pode ser útil para avaliação do fim do processo de lixiviação de espécies metálicas em condições de campo.

A porosidade do material cimentício parece apresentar uma relação direta com a difusividade das espécies. Mostrou-se que cada espécie tem seu comportamento difusivo alterado pelas mudanças na porosidade do material conforme se verificou na relação gráfica obtida.

Quanto ao coeficiente de difusão iônica, entende-se que ele apresenta controvérsias conceituais que devem ser discutidas no sentido de uniformizar o seu emprego. O coeficiente de difusão pressupõe uma projeção (ou derivação) das concentrações liberadas por difusão desde o início do processo, porém, apenas naqueles períodos onde a difusão foi observada. Outros métodos, no entanto, propõem modelos matemáticos para o cálculo da difusividade sem levar em conta o mecanismo de transporte. Por isso, talvez seja possível e mais eficaz observar as variações nas concentrações das espécies liberadas por meio das variações nos parâmetros elétricos, conforme proposto nesta pesquisa.

Por fim, foram discutidos também um índice ou fator de retenção do metal no sistema cimentício. Observou-se que este fator, conforme definido na literatura, representa o número de vezes que a retenção do elemento é maior do que a do Sódio ou Cloro. No entanto, este método foi questionado pelo fato de que nem sempre é possível identificar os elementos de referência (Sódio e Cloro) nos extratos lixiviados, a partir de um mesmo método de análise química. Assim, julgou-se mais eficaz simplificar o procedimento e definir a taxa de imobilização a partir dos teores máximos disponíveis para lixiviação e aqueles efetivamente liberados, conforme os métodos de análise apresentado neste trabalho.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Uma primeira sugestão está no aprofundamento de estudos relativos à influência da porosidade aberta sobre as taxas de imobilização e a duração da lixiviação das espécies metálicas. Isso pode ser avaliado a partir de

sistemas cimentícios com diferentes porosidades e com tempo de lixiviação prolongado, por exemplo, com 360 dias de duração. Incluem-se neste caso as medidas de condutividade elétrica da solução lixiviada e da amostra sólida. Estas medidas poderiam confirmar a estabilização das leituras e, conforme foi mencionado, estabelecer o fim do processo de lixiviação.

Outra sugestão está na verificação da possibilidade de classificar os mecanismos de transporte de massa iônica por meio da condutividade elétrica. Acredita-se que esse parâmetro pode oferecer critérios mais confiáveis de avaliação e viabilizar a discussão sobre a influência de cada mecanismo de transporte iônico na lixiviação.

Por fim, sugere-se um estudo específico para apreciação do esgotamento de cada espécie na lixiviação de tanque. Acredita-se que o tempo de ensaio, hoje normalizado, não caracteriza adequadamente o final do processo de lixiviação das espécies.

REFERÊNCIAS

AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Measurement of leacheability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure. ANSI/ANS-16.1: 1986.

AMPADU, K. O.; TORII, K.; KAWAMURA, M. Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*. v. 29. p. 585–590. 1999.

ANDRADE, C.; d'ANDREA, R. Concrete mixture design based on electrical resistivity. Special Technical Proceedings of the Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy. p. 109-119. 2010.

Disponível em: <<http://www.claisse.info/Proceedings.htm>>. Acessado em junho de 2012.

ASAVAPISIT, S.; FOWLER, G.; CHEESEMAN, C.R. Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 8, p. 1249-1260. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, NBR 7215: 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassa e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, NBR 9778: 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo, NBR NM 18: 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido, NBR 3280: 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação de resíduos – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. NBR 10005: 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de resíduos – Procedimento para obtenção extrato solubilizado, NBR 10006: 2004.

BATCHELOR, B. Leach models: theory and application. *Journal of Hazardous Materials*. v. 24, p. 255-266. 1990.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*. v. 26. p. 689–698. 2006.

BRITO, A. E.; SOARES, S. R. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14; n. 1; p. 39-48. 2009.

BUENFELD, N. R.; NEWMAN, J. B. The resistivity of mortars immersed in sea-water. *Cement and Concrete Research*. v. 16, p. 511-524. 1986.

CARPIO, R. C. Otimização no co-processamento de resíduos na indústria de cimento envolvendo custos, qualidade e impacto ambiental. Tese de doutorado em Engenharia MECânica. Universidade Federal de Itajubá. 2005. 194 p.

CERNÝ, R.; ROVNANÍKOVÁ, P. *Transport processes in concrete*. Wiltshire, GB: Antony Rowe Ltd, 2002.

CHATTERJI, S. Evidence of variable diffusivity of ions in saturated cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. v. 29, p. 595-598. 1999.

CHEN, Q. Y.; TYRER, M.; HILLS, C. D.; YANG, X. M.; CAREY, P. *Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147. p. 817–825. 2007.

CHEN, Q. Y.; TYRER, M.; HILLS, C. D.; YANG, X. M.; CAREY, P. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: a review. *Waste Management*. Science Direct, 2008.

CINQUEPALMI, M. A.; MANGIALARDI, T.; PANEI, L.; PAOLINI, A. E.; PIGA, L. Reuse of cement-solidified municipal incinerator fly ash in cement mortars: Physical-mechanical and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials*. v. 151, p. 585-593. 2008.

CROW, D. R. *Principles and applications of electrochemistry*. 4. ed. Portland: Chapman and Hall Ltda – CRC Press, 1994.

DE GROOT, G. J.; SLOOT, H. A. van der. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. In: GILLIAN, T. M.; WILES, C. C. (eds.). *Determination of leaching characteristics of waste materials to environmental product certification*. v. 2. Baltimore, PA: American Society for Testing Materials, 1992. p. 149-170.

DOTELLI, G.; MARI, C. M. The evolution of cement paste hydration process by impedance spectroscopy. *Materials Science and Engineering*. v. A303. p. 54–59. 2001.

DUCHESNE, J.; LAFOREST, G. *Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders*. Cement and Concrete Research, v. 34. p. 1173–1177. 2004

EA 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. version 1.0. Environmental Agency, UK. April, 2005.

EA 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. version 1.0. Environmental Agency. April, 2005.

ENVIRONMENT AGENCY. *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*. Science Report SC980003/SR2. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD. Nov, 2004.

Disponível em: <www.environment-agency.gov.uk>. Acessado em junho de 2008.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
Solidification/stabilization resource guide. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. Technology Innovation Office. Washington, D.C. April 1999. Disponível em: <www.epa.gov/tio/download/remed/solidstab.pdf>. Acessado em junho de 2008.

FUESSLE, R.W.; TAYLOR, M.A. Long-term solidification/stabilization and toxicity characteristic leaching procedure for an electric arc furnace dust. *Journal of Environmental Engineering*. v. 130. p. 492–8. 2004.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de eletrorresistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*. v. 25. n. 4. p. 639-647. 2002.

HALIM, C.E.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J.A.; LOW, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research*. v. 34. p. 1093–102. 2004.

HOOTON, R. D. Development of standard test methods for measuring fluid penetration and ion transport rates. In: HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A.; MARCHAND, J.; BEAUDOUIN, J. J. *Ion and mass transport in cement-based materials*. Ohio: The American Ceramic Society, 2001.

HOSSAIN, K. M. A. Correlations between porosity, chloride diffusivity and electrical resistivity in volcanic pumice-based blended cement pastes. *Advances in Cement Research*. v. 17. n. 1. p. 29–37. 2005.

ISO 5667-3: 1994. Water quality – sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.

JULIO-BETANCOURT, G. A.; HOOTON, R. D. Study of the Joule effect on rapid chloride permeability values and evaluation of related electrical properties of concretes. *Cement and Concrete Research*. v. 34. p. 1007-1015. 2004.

KAYA, A.; FANG, H-S. Identification of contaminated soils by dielectric constant and electrical conductivity. *Journal of Environmental Engineering*. v. 123. n. 2. p. 169-177. 1996.

KHALAF, F. M.; WILSON, J. G. Electrical properties of freshly mixed concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. v. 11. n. 3. p. 242-248. 1999.

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management*. v. 28. p. 215–225. 2008.

KYI, A. A.; BATCHELOR, B. An electrical conductivity method for measuring the effect of additives on effective diffusivities in Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*. v. 24. n. 4. p. 752-764. 1994.

LAFOREST, G.; DUCHESNE, J. *Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement*. *Cement and Concrete Research*, v. 35. p. 2322– 2332. 2005.

LARRARD de, T.; BENBOUDJEMA, F.; COLLIAT, J. B.; TORRENTI, J. M.; DELERUYELLE, F. Concrete calcium leaching at variable temperature: experimental data and numerical model inverse identification. *Computational Materials Science*. v. 39 (1), p. 35-45. 2010.

LEE, D. Formation of leadhillite and calcium lead silicate hydrate (C–Pb–S–H) in the solidification/stabilization of lead contaminants. *Chemosphere*, v. 66. p. 1727–1733. 2007.

LI, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C.; KIRK, D.W. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. v. 82. p. 215–30. 2001.

LIMA, V. F; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de Química. *Quimica Nova na Escola*. v. 33. n. 4. 2011. p. 199-205.

LUPING, T.; NILSSON, L.O. Ionic migration and its relation to diffusion. In: HOOTON, R. D. et al. *Ion and mass transport in cement-based*

materials. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 2001. p. 81-96.

MAHLER, A. B. Applications of Resistivity in Geotechnical Engineering. *Project GT-12 of the Hazards Evaluation Program Liquefaction Induced Permanent Deformations*. Georgia Institute of Technology. Mid-America Earthquake Center. 2000.

Mc CARTER, W. J.; STARS, G.; CHRISP, T. M. Electrical conductivity, diffusion, and permeability of Portland cement-based mortars. *Cement and Concrete Research*. v. 30. p. 1395-1400. 2000.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials*. v. B137, p. 207–217. 2006.

MOLLAH, M. Y. A.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems—Portland type-V and type IP with zinc. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. v. 27. p. 1503-19. 1992.

MOORE, W. J. *Físico-química*. v. 2. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

NARSILIO, G. A.; LI, R.; PIVONKA, P.; SMITH, D. W. Comparative study of methods used to estimate ionic diffusion coefficients using migration tests. *Cement and Concrete Research*. v. 37, p. 1152–1163. 2007.

NEWLANDS, M. D.; JONES, M. R.; KANDASAMI, S.; HARRISON, T. A. Sensitivity of electrode contact solutions and contact pressure in assessing electrical resistivity of concrete. *Materials and Structures*. v. 41. p. 621–632. 2008.

OH, B. H.; JANG, S. Y. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations. *Cement and Concrete Research*. v. 34, p. 463–480. 2004.

OMOTOSO, O. E.; IVEY, D. G.; MIKULA, R. *Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate. Journal of Hazardous Materials.* v. 60. p. 1-28. 1998.

PARIA, S.; YUET, P. K. *Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review.* Environmental Reviews, v. 15. p. 217-255. 2006.

PARK, C. K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research.* v. 30. p. 429–35. 2000.

PEYSSON, S., PERA, J.; CHABANNET, M. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research.* v. 35. p. 2261 – 2270. 2005.

PILLA, L. *Físico-Química.* v. 2. Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos, 1980.

POLDER, R. B. Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation. *Construction and Building Materials.* v. 5. p. 125-131. 2001.

POLETTINI, A.; POMI, R.; SIRINI, P.; TESTA, F. Properties of Portland cement—stabilized MSWI fly ashes. *Journal of Hazardous Materials B88.* p. 123-138. 2001.

PROMENTILLA, M. A. B.; SUGYAMA, T.; HITOMI, T.; TAKEDA, N. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. *Cement and Concrete Research.* v. 39. p. 548–557. 2009.

PROVIS, J. L.; MYERS, R. J.; WHITE, C. E.; ROSE, V.; van DEVENTER, J. S. J. X-ray microtomography shows pore structured and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research.* v. 42, p. 855-864. 2012.

QIAO, X. C.; POON, C. S.; CHEESEMAN, C. R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases. *Journal of Hazardous Materials.* v. B139. p. 238-243. 2007.

RESENDE, Z. S. Influência da umidade e do teor de NaCl na resistividade e nas propriedades anticorrosivas de pastas de cimento. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. 184 p.

REVIL, A.; GLOVER, P. W. J. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*. v. 55, n. 3, p. 1757-1773. 1997.

REVIL, A.; JOUGNOT, D. Diffusion of ions in unsaturated porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 319, p. 226-235. 2008.

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. *Electrolyte solutions*. 2. ed. New York: Dover publications, 2002.

SAMSON, E.; MARCHAND, J.; MALTAIS, Y. Modeling ionic diffusion mechanisms in saturated cement-based materials – an overview. In: HOOTON, R. D. et al. *Ion and mass transport in cement-based materials*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. 2001. p. 97-111.

SAMSON, E.; MARCHAND, J.; SNYDER, K. A.; BEAUDOIN, J. J. Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. v. 35, p. 141–153. 2005.

SCHWANTES, J. M.; BATCHELOR, B. Simulated infinite-dilution leach test. *Environmental Engineering Science*. v. 23, n.1, p. 4-13. 2006.

SHI, C. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. *Cement and Concrete Research*. v. 34, p. 537–545. 2004.

SHEN, L.; CHEN, Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*. v. 62, p. 3748-3755. 2007.

SILVA, B. J. M. Estruturas inteligentes utilizando betão e polímero reforçado com fibras de carbono. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho – Escola de Engenharia, 2005. 135 p.

SILVA, F. G. Estudo de concreto de alto desempenho frente a ação de cloretos. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade de São Paulo, 2006. 236 p.

SLOOT, H. A. van der; HOEDE, D.; RIETRA, R. P. J. J.; STENGER, R.; LANG, Th.; SCHNEIDER, M.; SPANKA, G.; STOLTENBERG-HANSSON, E.; LERAT, A. Environmental criteria for cement based products. ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cement. 2001.

Disponível em: <<http://www.ecn.nl/publications/default.aspx?nr=c01069>>. Acessado em março de 2010.

SLOOT, H. A. van der; VAN ZOMEREN, A.; STENGER, R.; SCHNEIDER, M.; SPANKA, G.; STOLTENBERG-HANSSON, E.; DATH, P. Environmental criteria for cement based products. ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cement. Phase II: Blended Cements. Executive Summary. 2008.

Disponível em:

<www.wbcscement.org/.../ECRICEM%20Executive%20Summary%20Final%20-%20Sep%202008.pdf>. Acessado em março de 2011.

SNYDER, K. A. The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations. *Concrete Science and Engineering*. v. 3, p. 216–224. 2001.

SNYDER, K. A.; MARCHAND, J. Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems. *Cement and Concrete Research*. v. 31, p. 1837–1845. 2001.

SNYDER, K. A.; FENG, X.; KEEN, B. D.; MASON, T. O. Estimating the electrical conductivity of cement paste solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations. *Cement and Concrete Research*. v. 33, p. 793-798. 2003.

STANISH, K.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part II. Experimental study. *Cement and Concrete Research*. v. 34, p. 51–57. 2004.

TAFFINDER, G. G.; BATCHELOR, B. Measurement of effective diffusivities in solidified wastes. *Journal of Environmental Engineering*. v. 119, n. 1. p. 17-33. 1993.

THEVENIN, G.; PERA, J. Interactions between lead and different binders. *Cement and Concrete Research*, v. 29. p. 1605–1610. 1999.

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.

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. p. 1039–45. 2003.

TUMIDAJSKI, P. J.; SCHUMACHER, A. S.; PERRON, S.; GU, P.; BEAUDOIN, J. J. On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems. *Cement and Concrete Research*. v. 26. n. 4. p. 539-544. 1996.

TUMIDAJSKI, P. J. Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume. *Cement and Concrete Research*. v. 35. 1262– 1268. 2005.

Van GERVEN, T.; DUTTRÉ, 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*. London: Thomas Telford Publishing, 2002. p. 345-354.

WEI, X. LI, Z. Early Hydration Process of Portland Cement Paste by Electrical Measurement. *Journal of Materials in Civil Engineering*. v. 18, n. 1. p. 99-105. 2006.

YAMAGUCHI, T.; NEGISHI, K.; HOSHINO, S.; TANAKA, T. Modeling of diffusive mass transport in micropores in cement based materials. *Cement and Concrete Research*. v. 39. 1149–1155. 2009.

YOON, G. L.; OH, M. H.; PARK, J. B. Laboratory study of landfill leachate effect on resistivity in unsaturated soil using cone penetrometer. *Environmental Geology*. v. 43. p. 18–28. Springer-Verlag, 2002.

ANEXOS

Anexo I - Dados coletados na primeira etapa do estudo	196
Anexo II - Dados coletados na segunda etapa do estudo	206
Anexo III - Dados coletados na terceira etapa do estudo	223
Anexo IV - Dados da literatura referenciados no trabalho	247

ANEXO I – Dados coletados na primeira etapa do estudo

Quadro 40 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa R30*

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	90	160
pH	11,32	11,11	10,9	10,94	10,59	10,27	11,27	12,27	9,7	6,63
σ_{ix} (mS/cm)	1,51	1,11	0,83	0,81	0,42	0,35	0,29	0,22	0,17	0,25
σ_{mon} (mS/cm)	0,15	0,18	0,18	0,08	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06
	Concentrações (mg/l)									
Al	1,349	0,789	0,397	0,776	0,378	1,192	1,192	1,192	0,205	0,270
As	0,003	0,007	0,001	0,014	0,000	0,011	0,011	0,011	0,025	0,023
Co	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	-
Zn	0,290	0,222	0,276	0,121	0,291	0,312	0,312	0,312	0,165	0,575
Rh	0,034	0,038	0,062	0,014	0,001	0,026	0,026	0,026	0,036	0,082
Na	1,573	2,017	2,187	2,122	1,687	1,376	1,376	1,376	1,716	1,001
Rb	0,094	0,113	0,096	0,108	0,084	0,118	0,118	0,118	0,106	0,092
Ba	0,091	0,092	0,092	0,092	0,086	0,085	0,085	0,085	0,087	0,087
Cr	0,014	0,011	0,009	0,013	0,008	0,008	0,008	0,008	0,010	0,006
Cu	0,002	0,004	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Fe	0,034	0,027	0,020	0,027	0,014	0,019	0,019	0,019	0,024	0,030
Mo	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006
Ni	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Pb	0,031	0,031	0,029	0,029	0,027	0,033	0,033	0,033	0,025	0,025
Pd	0,028	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,026	0,022
Se	0,057	0,057	0,062	0,068	0,058	0,057	0,057	0,057	0,059	0,057
Te	0,037	0,042	0,035	0,025	0,032	0,024	0,024	0,024	0,024	0,043

Quadro 42 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000*(30)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	90	160
pH	11,25	11,15	11,09	11,19	11,12	7,85	8,85	9,85	9,41	9,39
σ_{lix} (mS/cm)	1,38	1,35	1,04	1,09	0,55	0,28	0,26	0,28	0,22	0,16
σ_{mon} (mS/cm)	0,14	0,16	0,12	0,10	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,07
	Concentrações (mg/l)									
Al	1,020	0,230	1,280	1,530	0,860	1,170	1,170	1,170	0,960	2,890
As	-	-	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	0,240	0,400	0,280	0,540	0,250	0,230	0,230	0,230	0,190	0,700
Rh	0,010	0,030	0,020	0,020	0,040	0,070	0,070	0,070	0,090	0,020
Na	1,580	1,550	2,170	2,000	1,120	2,250	2,250	2,250	3,410	2,100
Rb	0,110	0,130	0,110	0,120	0,090	0,120	0,120	0,120	0,090	0,100
Ba	0,090	0,100	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,030	0,020	0,040	0,040	0,040	0,020	0,020	0,020	0,030	0,030
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Pd	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Se	0,070	0,070	0,060	0,070	0,070	0,060	0,060	0,060	0,070	0,060
Te	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030

Quadro 43 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa R60*

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	10,96	11,32	11,12	11,2	10,57	10,92	10,48	10,87
σ_{lix} (mS/cm)	0,96	1,14	0,78	1,00	0,47	0,81	0,48	0,35
σ_{mon} (mS/cm)	Não apuradas							
	Concentrações (mg/l)							
Al	0,250	1,630	0,580	0,360	2,660	0,370	0,990	0,250
As	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	-	0,010	0,010
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	2,330	1,190	2,340	1,230	1,780	1,430	1,930	1,690
Rb	0,090	0,110	0,100	0,080	0,110	0,110	0,090	0,090
Rh	0,020	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,040	0,050
Zn	0,230	0,160	0,190	0,210	0,310	0,120	0,410	0,130
Ba	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,040	0,030
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,040
Pd	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Se	0,070	0,060	0,060	0,070	0,060	0,070	0,070	0,060
Te	0,030	0,040	0,050	0,030	0,030	0,030	0,050	0,040

Quadro 44 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr100*(60)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,18	11,3	11,15	11,26	10,98	11,09	11,15	11,01
σ_{lix} (mS/cm)	1,06	1,15	0,82	1,08	0,87	1,15	1,15	0,49
σ_{mon} (mS/cm)	0,13	0,12	0,11	0,14	0,07	0,09	0,10	0,09
	Concentrações (mg/l)							
Al	0,390	1,050	0,920	2,270	1,040	0,500	1,510	1,110
As	0,010	0,010	-	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	2,630	1,010	2,160	1,420	1,180	2,070	0,880	2,800
Rb	0,100	0,110	0,100	0,100	0,090	0,110	0,090	0,100
Rh	0,040	0,010	0,030	0,030	-	-	0,030	0,090
Zn	0,170	0,180	0,290	0,240	0,340	0,260	0,180	0,340
Ba	0,090	0,090	0,100	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,020	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,020	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,050	0,030
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
-Pb	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Pd	0,020	0,030	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030
Se	0,060	0,060	0,060	0,080	0,060	0,070	0,070	0,060
Te	0,030	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,030

Quadro 45 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000*(60)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,24	11,3	11,17	11,23	8,78	11,14	9,65	11,04
σ_{lix} (mS/cm)	1,06	2,18	2,99	4,02	5,00	6,13	7,16	8,19
σ_{mon} (mS/cm)	0,16	0,10	0,12	0,15	0,07	0,11	0,10	0,02
	Concentrações (mg/l)							
Al	1,140	2,140	2,890	0,290	0,700	1,000	0,320	0,960
As	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	-	0,010	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	1,950	1,190	2,450	1,770	1,030	1,340	1,670	2,200
Rb	0,100	0,090	0,090	0,080	0,090	0,110	0,080	0,180
Rh	0,030	0,020	0,010	0,030	0,000	0,030	0,030	0,010
Zn	0,240	0,210	0,120	0,170	0,220	0,180	0,390	0,300
Ba	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Cr	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,030	0,020	0,030	0,020	0,030	0,040	0,030	0,040
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Pd	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Se	0,060	0,060	0,070	0,070	0,060	0,060	0,070	0,080
Te	0,040	0,030	0,020	0,020	0,030	0,040	0,030	0,030

Quadro 46 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa R100*

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	100	132	164
pH	11,56	11,54	11,46	11,43	11,50	11,65	11,52	11,61	10,30	6,00	6,64
σ_{lix} (mS/cm)	1,36	1,25	1,23	1,23	1,50	1,48	1,29	1,58	0,42	0,48	0,19
σ_{mon} (mS/cm)	0,06	0,08	0,15	0,17	0,08	0,05	0,09	0,05	0,03	0,02	0,04
	Concentrações (mg/l)										
Al	0,330	0,590	0,990	1,240	1,820	0,520	1,120	0,540	0,330	0,590	0,990
As	0,020	0,020	0,010	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,010
Na	3,120	0,740	1,160	1,130	2,220	2,450	1,690	2,220	3,120	0,740	1,160
Rb	0,160	0,120	0,100	0,100	0,140	0,130	0,090	0,100	0,160	0,120	0,100
Rh	-	-	-	-	-	-	0,040	0,020	-	-	-
Zn	0,040	0,030	0,070	0,100	0,120	0,280	0,440	0,320	0,040	0,030	0,070
Ba	0,090	0,070	0,090	0,090	0,120	0,090	0,090	0,090	0,090	0,070	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,060	0,030	0,020	0,070	0,020	0,020	0,020	0,020	0,060	0,030	0,020
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	0,010	-	-	-	-	-	-	-	0,010	-	-
Pb	0,040	0,030	0,030	0,030	0,040	0,030	0,030	0,030	0,040	0,030	0,030
Pd	0,030	0,020	0,020	0,020	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,020	0,020
Se	0,070	0,060	0,060	0,060	0,080	0,080	0,060	0,060	0,070	0,060	0,060
Te	0,030	0,050	0,040	0,040	0,030	0,030	0,020	0,030	0,030	0,050	0,040

Quadro 47 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr500*(100)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	100	132	164
pH	11,63	11,44	11,44	11,41	11,75	11,75	11,75	11,68	11,18	6,00	4,58
σ_{lix} (mS/cm)	1,33	1,01	1,03	1,04	1,04	1,86	1,69	1,88	1,32	0,27	0,18
σ_{mon} (mS/cm)	0,08	0,12	0,19	0,18	0,13	0,133	0,11	0,10	0,11	0,03	0,04
	Concentrações (mg/l)										
Al	0,280	0,710	1,170	1,420	1,420	2,240	0,220	0,510	1,290	0,600	0,940
As	-	0,010	0,020	-	-	0,020	0,010	-	0,010	0,030	0,010
Na	2,960	1,170	1,470	1,420	1,420	1,770	1,890	2,160	1,080	1,240	1,920
Rb	0,170	0,090	0,110	0,100	0,100	0,310	0,090	0,090	0,090	0,080	0,090
Rh	-	-	-	-	-	-	-	0,030	-	0,050	0,010
Zn	0,110	0,030	0,120	0,320	0,320	0,540	0,290	0,340	0,170	0,340	0,220
Ba	0,090	0,080	0,090	0,100	0,100	0,240	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,070	0,030	0,040	0,050	0,050	0,010	0,030	0,030	0,040	0,030	0,030
Mo	0,010	0,010	0,000	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,030	0,030	0,020	0,050	0,050	0,040	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Pd	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020
Se	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,070	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
Te	0,040	0,020	0,040	0,030	0,030	0,020	0,020	0,030	0,030	0,030	0,020

Quadro 48 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb500*(100)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	100	132	164
pH	11,69	11,5	11,48	11,42	11,56	11,69	11,69	11,61	11,28	6,05	5,17
σ_{lix} (mS/cm)	1,54	1,20	1,26	1,19	1,58	1,57	1,54	1,66	1,42	0,18	0,18
σ_{mon} (mS/cm)	0,08	0,07	0,12	0,15	0,13	0,10	0,10	0,09	0,12	0,02	0,03
	Concentrações (mg/l)										
Al	0,280	0,590	1,050	1,150	2,230	0,970	1,880	1,220	0,220	0,560	1,840
As	0,010	0,010	0,030	-	0,010	-	0,020	0,010	0,020	-	0,010
Na	0,580	0,800	1,060	1,690	1,540	2,620	1,940	1,410	1,700	1,340	1,190
Rb	0,150	0,070	0,090	0,100	0,090	0,080	0,110	0,110	0,110	0,080	0,090
Rh	-	-	-	0,020	0,010	0,040	-	0,030	0,060	0,080	0,030
Zn	0,020	0,040	0,210	0,170	0,430	0,140	0,190	0,460	-	0,160	0,360
Ba	0,110	0,090	0,100	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	'	0,090
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,030	0,020	0,020	0,030	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,020	0,020
Mo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	-	0,010	0,010
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,040	0,030	0,010	0,030	0,030
Pd	0,030	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	-	0,020	0,030
Se	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,070	0,060
Te	0,040	0,030	0,040	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	-	0,030	0,030

Quadro 49 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Zn500*(100)

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64	100	132	164
pH	11,73	11,49	11,49	11,44	11,6	11,68	11,72	11,63	11,10	4,15	3,92
σ_{ix} (mS/cm)	1,68	1,17	1,19	1,18	1,57	1,52	1,54	1,68	1,15	0,24	0,21
σ_{mon} (mS/cm)	0,10	0,10	0,13	0,14	0,11	0,14	0,12	0,10	0,15	0,03	0,03
	Concentrações (mg/l)										
Al	3,220	1,240	0,800	1,020	0,780	0,360	0,410	2,250	0,650	0,430	0,930
As	0,020	0,020	0,010	0,030	0,040	-	0,010	-	0,020	0,020	0,010
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rh	2,750	2,350	1,630	1,530	1,960	2,220	2,200	1,640	2,170	1,310	2,310
Zn	0,100	0,120	0,100	0,090	0,130	0,100	0,090	0,100	0,110	0,090	0,090
Ba	0,010	0,030	0,010	0,010	0,010	0,030	0,010	0,040	0,030	0,030	0,010
Cr	0,110	0,370	0,210	0,200	0,390	0,110	0,250	0,170	0,400	0,200	0,480
Cu	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
Fe	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0,030	0,020	0,030	0,020	0,030	0,030	0,020	0,030	0,040	0,030	0,020
Pb	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-Se	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,040	0,030	0,030
Te	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020

ANEXO II – Dados coletados na segunda etapa do estudo

Quadro 50 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa REF

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,69	11,67	11,43	11,69	11,79	11,8	11,84	11,86
σ_{ix} (mS/cm)	1,30	1,29	0,91	1,28	1,52	1,50	1,42	1,26
σ_{mon} (mS/cm)	0,11	0,10	0,09	0,08	0,06	0,12	0,14	0,10
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	12,130	9,900	12,380	-	-
Ca	152,030	127,350	-	188,760	320,020	319,940	291,120	345,000
Cd	-	-	-	14,870	-	14,630	16,960	-
Co	-	-	-	-	14,940	15,050	-	-
Cr	-	-	-	35,100	-	19,270	29,020	27,020
Cu	19,390	40,800	31,420	34,470	26,330	34,960	25,620	20,330
Fe	38,730	38,490	22,760	35,610	24,900	39,300	55,030	32,560
Mn	-	-	-	-	-	54,950	-	-
Ni	10,320	23,380	-	-	15,270	-	15,150	-
Pb	-	-	-	-	-	32,410	15,190	13,930
Rb	-	-	-	-	-	5,040	-	-
Sr	-	-	-	7,720	6,710	10,820	2,240	-
Zn	-	-	-	17,540	21,190	-	22,000	-

Quadro 51 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr250

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,56	11,55	11,27	11,72	11,76	11,78	11,84	11,9
σ_{lix} (mS/cm)	1,05	0,94	0,77	1,22	1,53	1,50	1,48	1,45
σ_{mon} (mS/cm)	0,09	0,11	0,07	0,07	0,09	0,12	0,13	0,12
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	5,240	7,190	8,100	-	-
Ca	155,170	122,370	-	220,410	288,870	219,430	239,440	244,640
Cd	-	-	-	7,560	3,380	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	17,300	13,080	-
Cr	-	-	-	30,510	-	34,490	-	-
Cu	30,530	35,930	34,140	36,300	42,810	15,930	23,560	22,350
Fe	18,320	39,360	30,320	13,710	50,110	-	39,370	34,000
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	9,220	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	20,950	-	-
Rb	-	-	-	-	-	3,810	-	-
Sr	-	-	-	-	-	21,670	17,380	-
Zn	-	25,090	-	9,480	13,180	15,050	11,260	10,050

Quadro 52 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr500

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,64	11,53	11,4	11,71	11,75	11,79	11,79	11,58
σ_{ix} (mS/cm)	1,19	1,00	0,85	1,15	1,43	1,46	1,22	0,94
σ_{mon} (mS/cm)	0,16	0,11	0,13	0,08	0,14	0,17	0,10	0,14
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	8,540	-	-	-	-
Ca	198,530	266,460	231,920	224,230	302,090	258,370	145,140	244,620
Cd	-	-	-	-	4,520	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	16,340	-	-
Cr	-	-	35,770	-	-	33,470	-	-
Cu	34,990	30,950	31,690	28,420	33,210	33,090	35,130	26,180
Fe	31,950	28,670	24,570	33,620	44,620	18,720	21,380	34,000
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	9,540	-	-	20,760	-	17,330	-	-
Pb	-	-	-	-	-	22,660	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	19,910	-	14,710	-	-
Zn	-	-	15,890	-	14,720	14,750	-	13,610

Quadro 53 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr750

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,58	11,60	11,33	11,74	11,64	11,76	11,70	11,68
σ_{lix} (mS/cm)	1,02	1,12	0,77	1,17	1,09	1,33	0,98	0,88
σ_{mon} (mS/cm)	0,14	0,13	0,08	0,10	0,08	0,15	0,13	0,13
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	-	10,14	11,12	-	-
Ca	201,250	246,660	-	249,980	307,120	119,920	-	199,980
Cd	-	-	-	10,250	-	12,600	-	-
Co	-	-	-	-	12,760	-	11,540	-
Cr	-	44,200	22,740	-	-	18,060	-	-
Cu	28,060	35,430	17,820	24,170	36,410	42,350	32,610	35,190
Fe	32,290	29,230	26,350	8,480	41,070	33,210	33,330	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	35,830	-	9,720	11,650	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	26,530
Rb	-	-	-	-	-	3,840	-	-
Sr	-	-	-	-	-	20,770	26,440	-
Zn	-	-	11,920	18,280	-	12,360	22,210	11,810

Quadro 54 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr1000

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,26	11,47	11,38	11,62	11,31	11,72	11,82	11,89
σ_{lix} (mS/cm)	0,93	0,97	0,79	1,21	0,57	1,30	1,45	1,44
σ_{mon} (mS/cm)	0,09	0,18	0,07	0,09	0,12	0,17	0,14	0,11
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	5,600	1,890	4,430	-	-
Ca	-	165,730	191,000	258,710	2870,990	594,770	252,100	324,110
Cd	-	-	-	-	-	6,080	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	36,210	-	-	37,070	25,470	40,640	16,740	36,140
Cu	29,110	37,760	31,360	21,950	15,890	27,520	30,720	34,710
Fe	20,280	21,960	36,590	10,400	35,640	34,880	-	37,960
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	12,550	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	29,770	-	40,240
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	15,370	-	13,820	-	17,240
Zn	-	-	-	5,600	1,890	4,430	-	-

Quadro 57 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cu750

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,87	11,83	11,71	11,83	11,81	11,49	11,80	11,81
σ_{lix} (mS/cm)	1,62	1,49	1,22	1,32	1,55	0,60	0,90	0,71
σ_{mon} (mS/cm)	0,66	0,78	0,58	0,51	1,14	0,59	1,17	0,76
	Concentrações (mg/l)							
As	-		8,260	-	-	-	-	-
Ca	357,860	331,970	316,740	157,130	256,510		212,410	115,050
Cd	-	-	10,900	-	13,450	7,890	12,240	12,020
Co	-	13,560	20,320	-	8,310	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	38,1-30	30,900	44,850	41,130	37,160	43,200	36,050	11,860
Fe	8,460	18,680	38,970	32,960	51,170	38,460	35,090	29,560
Mn	-	-	29,350	22,050	-	-	-	-
Ni	-	-	16,790	-	-	-	-	-
Pb	31,930	32,260	-	27,820	12,430	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
-Sr	-	7,770	-	-	-	-	-	4,800
Zn	-	-	8,260	-	-	-	-	-

Quadro 58 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cu1000

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,93	11,83	11,72	11,74	11,83	11,42	11,66	11,73
σ_{lix} (mS/cm)	1,78	1,56	1,29	1,33	1,61	0,57	0,95	0,78
σ_{mon} (mS/cm)	1,19	1,33	0,61	0,58	1,06	0,72	1,08	0,59
	Concentrações (mg/l)							
As	10,350	-	-	-	-	-	-	-
Ca	349,060	455,350	219,570	181,930	234,940	4236,790	-	126,980
Cd	-	6,990	4,850	16,010	12,870	23,430	-	-
Co	19,060	11,070	10,570	-	-	-	-	-
Cr	25,330	-	-	-	-	-	-	-
Cu	36,420	39,810	30,510	27,500	31,320	40,840	37,280	36,180
Fe	35,130	40,290	40,490	40,930	28,990	27,950	30,410	27,320
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	24,840	-	-	-	14,150	-	-	-
Pb	40,750	20,200	-	29,070	-	12,880	10,260	-
Rb	-	-	-	9,100	-	-	-	5,740
Sr	-	-	-	-	3,410	11,100	1,610	5,300
Zn	10,350	-	-	-	-	-	-	-

Quadro 59 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb250

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,54	11,59	11,64	11,77	11,80	11,42	11,78	11,86
σ_{lix} (mS/cm)	1,23	1,16	1,14	1,34	0,39	0,77	1,37	1,23
σ_{mon} (mS/cm)	0,15	0,10	0,08	0,10	0,07	0,13	0,16	0,12
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	9,510	5,580	-	-	-
Ca	258,060	263,530	134,480	310,440	4293,480	2849,880	130,900	247,710
Cd	-	-	-	13,490	-	10,150	12,910	-
Co	-	-	-	-	21,860	12,900	19,990	-
Cr	-	-	-	16,710	-	46,260	46,580	-
Cu	33,720	27,710	31,620	27,300	31,260	12,320	30,840	31,130
Fe	16,660	32,860	26,420	21,310	44,640	46,790	34,050	41,440
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	9,420	13,030	-	7,260	13,060	1,680
Pb	-	16,000	-	26,110	26,910	31,660	37,360	31,500
Rb	-	-	-	-	-	7,570	-	-
Sr	-	-	-	7,210	13,980	10,080	-	-
Zn	-	-	-	9,510	5,580	-	-	-

Quadro 60 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb500

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,70	11,69	11,48	11,76	11,67	11,74	11,78	11,80
σ_{lix} (mS/cm)	1,40	1,23	0,86	1,26	1,21	1,32	1,19	1,09
σ_{mon} (mS/cm)	0,15	0,09	0,10	0,10	0,10	0,13	0,14	0,12
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	9,780	11,640	-	-	-
Ca	258,190	136,260	-	-	420,590	250,700	239,790	296,910
Cd	-	-	-	11,110	1,380	-	-	-
Co	-	-	-	9,350	11,730	-	-	-
Cr	-	-	-	26,300	-	-	42,530	-
Cu	38,770	28,030	40,530	33,510	21,050	42,250	34,020	35,110
Fe	22,150	45,850	32,820	41,500	41,470	30,510	47,130	12,340
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	7,460	10,100	16,610	8,920	-	-
Pb	31,610	33,910	9,040	9,650	19,190	-	-	18,060
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	8,620	9,400	-	-	-
Zn	-	-	-	9,780	11,640	-	-	-

Quadro 61 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb750

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,60	11,62	11,51	11,76	11,65	11,70	11,76	11,76
σ_{lix} (mS/cm)	1,34	1,12	0,89	1,23	1,18	1,23	1,17	0,93
σ_{mon} (mS/cm)	0,18	0,07	0,12	0,08	0,08	0,12	0,10	0,14
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	4,590	-	6,600	-	-
Ca	349,270	226,620	92,490	251,260	240,170	134,520	122,840	136,620
Cd	-	-	-	5,860	-	13,790	19,910	-
Co	-	-	-	-	19,910	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	47,730
Cu	31,600	19,610	32,330	34,980	34,700	-	27,430	33,600
Fe	34,920	20,450	16,360	27,330	26,350	26,420	39,090	40,280
Mn	-	-	-	-	34,120	-	-	-
Ni	-	-	9,790	16,600	15,810	10,730	-	12,090
Pb	20,340	20,650	36,660	--	17,790	25,890	23,890	21,810
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	8,990	-	-	-	-
Zn	-	-	-	4,590	-	6,600	-	-

Quadro 62 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,65	11,55	11,53	11,86	11,48	11,78	11,71	11,98
σ_{lix} (mS/cm)	1,40	1,17	0,99	1,44	0,81	1,28	1,50	1,14
σ_{mon} (mS/cm)	0,21	0,09	0,09	0,11	0,09	0,15	0,16	0,11
	Concentrações (mg/l)							
As	-	-	-	8,020	-	4,880	-	-
Ca	539,650	287,740	260,280	156,190	1045,710	421,870	356,800	139,240
Cd	-	-	-	6,160	-	10,400	-	-
Co	-	-	-	-	26,560	-	-	24,089
Cr	-	-	-	36,250	-	-	-	-
Cu	37,960	19,020	31,170	17,950	35,940	29,850	27,230	33,360
Fe	27,440	-	32,030	26,720	42,780	21,260	34,040	43,390
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	11,760	18,850	-	11,450	10,360
Pb	14,060	14,620	27,580	9,760	-	-	-	17,590
Rb	-	-	-	8,490	-	7,070	-	-
Sr	-	-	19,520	18,740	23,710	13,980	-	-
Zn	-	-	-	8,020	-	4,880	-	-

Quadro 63 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Zn250

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,68	11,69	11,68	11,58	11,73	11,62	11,88	11,48
σ_{lix} (mS/cm)	1,24	1,28	1,11	1,10	1,40	0,98	1,29	0,58
σ_{mon} (mS/cm)	0,47	0,56	0,45	0,54	1,05	0,99	0,84	0,57
	Concentrações (mg/l)							
As	-	6,680	-	6,220	-	-	-	-
Ca	464,990	362,810	252,420	458,940	218,030	1152,640	232,170	232,180
Cd	-	10,790	13,660	9,290	-	16,090	-	4,470
Co	-	22,270	-	-	13,410	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	26,950	35,750	36,630	22,490	36,350	27,960	31,490	31,490
Fe	43,840	40,990	39,490	40,400	40,520	39,060	29,910	29,910
Mn	-	-	-	-	-	33,500	-	-
Ni	-	-	-	15,490	-	-	-	-
Pb	-	27,280	20,380	48,590	-	-	-	-
Rb	3,810	-	-	-	-	-	2,690	2,690
Sr	-	7,700	-	12,650	4,580	14,000	7,270	7,270
Zn	-	6,680	-	6,220	-	-	-	-

Quadro 64 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Zn500

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,84	11,78	11,71	11,82	11,79	11,45	11,70	11,54
σ_{lix} (mS/cm)	1,44	1,43	1,22	1,32	1,43	0,62	0,93	0,58
σ_{mon} (mS/cm)	0,59	0,59	0,62	0,55	0,83	1,45	0,81	0,54
	Concentrações (mg/l)							
As	12,640	-	-	-	-	-	-	-
Ca	265,660	261,740	273,700	245,140	254,260	-	301,890	130,910
Cd	-	1,000	10,130	18,080	-	-	17,350	6,730
Co	15,410	-	-	-	-	-	17,210	-
Cr	2,960	-	-	-	-	-	-	--
Cu	33,480	26,370	19,590	27,530	37,680	44,440	41,500	17,240
Fe	25,470	-	35,090	20,780	59,030	47,280	32,260	37,950
Mn	-	-	-	19,040	-	-	-	39,380
Ni	12,980	-	-	-	-	17,250	-	-
Pb	20,920	25,760	19,640	-	-	-	-	17,530
Rb	-	-	-	-	-	7,940	11,530	-
Sr	-	6,990	-	6,970	5,470	10,710	-	7,240
Zn	12,640	-	-	-	-	-	-	-

ANEXO III – Dados coletados na terceira etapa do estudo

Quadro 67 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa REF#1

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,28	11,63	11,44	11,57	11,66	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,15	1,03	0,94	0,99	0,87	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,35	0,22	0,23	0,25	0,13	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	222,920	83,497	-	104,230	127,837	-	-	-
Cr	-	69,428	-	40,269	11,381	-	-	-
Cu	36,625	26,03	-	-	24,767	-	-	-
Fe	32,815	33,409	33,616	29,181	22,372	-	-	-
Mn	23,240	27,358	11,353	21,582	25,505	-	-	-
Ni	-	16,358	-	8,642	4,584	-	-	-
Pb	26,723	30,807	20,695	30,015	1,000	-	-	-
Zn	21,801	-	13,458	23,053	11,068	-	-	-
As	-	5,373	10,883	-	3,206	-	-	-
Sr	4,263	-	10,082	6,945	5,647	-	-	-
Co	6,473	-	-	-	8,084	-	-	-
Rb	6,753	7,919	4,853	5,366	-	-	-	-
V	-	-	27,573	-	34,330	-	-	-

Quadro 68 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa REF#2

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,12	11,48	11,47	11,66	11,75	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,12	1,11	0,95	0,96	0,91	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,25	0,23	0,24	0,28	0,20	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	347,034	100,280	59,227	-	121,793	-	-	-
Cr	-	-	30,190	-	-	-	-	-
Cu	32,350	29,520	-	-	18,719	-	-	-
Fe	23,460	33,357	46,558	41,110	28,195	-	-	-
Mn	33,455	27,709	-	17,490	-	-	-	-
Ni	10,136	13,228	12,933	15,621	11,771	-	-	-
Pb	12,726	40,364	22,987	9,817	13,943	-	-	-
Zn	18,270	15,822	-	14,375	12,257	-	-	-
As	4,939	-	-	-	2,610	-	-	-
Sr	-	9,159	-	-	7,152	-	-	-
Co	22,077	13,223	-	-	-	-	-	-
Rb	-	5,687	6,616	111,351	8,834	-	-	-
V	15,075	48,460	-	-	-	-	-	-

Quadro 69 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa REF#3

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,19	11,64	11,64	11,67	11,65	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,32	1,17	0,98	1,12	0,92	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,27	0,24	0,24	0,31	0,25	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	226,547	98,235	79,292	70,509	116,311	-	-	-
Cr	-	-	-	19,750	32,021	-	-	-
Cu	29,745	26,916	15,569	-	30,384	-	-	-
Fe	38,620	30,583	23,731	34,003	13,849	-	-	-
Mn	21,815	-	22,106	-	-	-	-	-
Ni	8,788	-	13,375	-	2,745	-	-	-
Pb	17,101	22,213	-	35,531	10,243	-	-	-
Zn	11,985	11,529	19,114	12,259	12,035	-	-	-
As	-	-	9,964	-	3,599	-	-	-
Sr	4,898	8,884	6,502	9,313	5,403	-	-	-
Co	10,833	-	-	10,392	7,047	-	-	-
Rb	-	-	6,750	-	3,374	-	-	-
V	21,176	-	25,227	-	14,112	-	-	-

Quadro 70 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa REF#4

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,16	11,61	11,68	11,67	11,61	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,21	1,13	0,99	1,06	0,83	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,32	0,28	0,23	0,34	0,28	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	185,142	180,405	177,303	-	100,378	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	36,000	32,185	39,393	-	30,904	-	-	-
Fe	12,611	32,061	22,279	30,502	40,745	-	-	-
Mn	16,371	-	31,760	-	19,282	-	-	-
Ni	8,170	10,179	-	13,291	14,503	-	-	-
Pb	25,189	29,707	30,175	20,801	9,897	-	-	-
Zn	19,454	16,349	-	18,011	13,798	-	-	-
Cd	8,119	-	-	-	-	-	-	-
As	10,315	7,139	10,036	-	3,613	-	-	-
Sr	5,748	7,685	8,759	5,737	3,370	-	-	-
Co	-	-	-	16,017	13,471	-	-	-
Rb	-	8,517	8,037	-	7,965	-	-	-
V	17,911	40,726	-	-	-	-	-	-

Quadro 71 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr250#5

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,32	11,63	11,57	11,59	11,62	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,32	1,12	0,90	1,04	0,76	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,31	0,24	0,24	0,29	0,26	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	98,764	131,094	-	34,511	-	-	-	-
Cr	22,907	-	42,385	-	25,236	-	-	-
Cu	29,057	46,688	34,770	41,274	36,825	-	-	-
Fe	23,945	21,067	28,834	41,346	22,543	-	-	-
Mn	29,060	21,302	-	-	12,625	-	-	-
Ni	-	7,655	12,049	3,972	8,407	-	-	-
Pb	21,332	11,287	18,635	37,003	21,821	-	-	-
Zn	11,293	-	6,427	16,995	16,425	-	-	-
As	4,570	-	-	-	4,284	-	-	-
Sr	5,810	10,157	6,799	2,357	6,087	-	-	-
Co	-	-	-	8,079	5,903	-	-	-
Rb	10,145	5,872	7,986	-	5,841	-	-	-
V	30,545	-	-	-	17,774	-	-	-

Quadro 72 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr250#6

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,66	11,62	11,53	11,55	11,61	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,35	1,10	0,95	1,06	0,82	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,29	0,23	0,24	0,26	0,25	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	81,349	145,593	36,096	-	68,495	-	-	-
Cr	28,478	12,931	36,097	12,126	23,738	-	-	-
Cu	22,485	21,349	44,731	35,730	25,820	-	-	-
Fe	36,966	16,092	22,835	29,325	21,255	-	-	-
Mn	26,786	20,578	-	24,182	-	-	-	-
Ni	-	9,673	23,711	-	6,453	-	-	-
Pb	26,326	15,393	15,899	20,192	26,034	-	-	-
Zn	18,035	18,124	15,873	7,282	17,633	-	-	-
As	5,036	6,113	-	-	8,473	-	-	-
Sr	-	-	-	-	2,880	-	-	-
Co	-	-	-	8,225	6,521	-	-	-
Rb	9,665	-	9,764	5,889	6,291	-	-	-
V	-	36,624	-	23,508	15,941	-	-	-

Quadro 73 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr250#7

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,45	11,60	11,51	11,76	11,51	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,42	1,13	0,97	1,10	0,94	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,31	0,28	0,26	0,28	0,22	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	43,187	66,468	183,001	101,419	115,947	-	-	-
Cr	-	27,053	35,951	30,027	8,923	-	-	-
Cu	33,215	25,151	35,091	41,684	21,847	-	-	-
Fe	43,904	31,487	30,891	43,975	28,170	-	-	-
Mn	-	41,603	22,181	15,458	10,461	-	-	-
Ni	12,853	12,381	10,961	11,873	-	-	-	-
Pb	16,606	-	-	-	15,041	-	-	-
Zn	22,463	22,325	15,540	14,625	4,023	-	-	-
As	8,166	9,185	5,894	-	-	-	-	-
Sr	-	1,675	-	8,673	3,718	-	-	-
Co	2,964	7,733	14,822	-	7,244	-	-	-
Rb	-	-	6,284	-	-	-	-	-
V	40,214	18,810	25,104	-	-	-	-	-

Quadro 74 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr250#8

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,84	11,65	11,52	11,53	11,33	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,47	1,22	1,00	1,12	0,63	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,31	0,28	0,26	0,28	0,22	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	68,542	163,388	23,864	69,038	52,954	-	-	-
Cr	24,828	22,074	58,524	10,716	-	-	-	-
Cu	34,371	36,036	30,397	31,391	28,627	-	-	-
Fe	34,307	34,510	24,326	32,455	10,343	-	-	-
Mn	32,632	-	19,656	-	-	-	-	-
Ni	-	12,455	-	26,033	3,304	-	-	-
Pb	11,039	-	54,889	-	24,664	-	-	-
Zn	17,728	16,813	19,816	16,803	13,456	-	-	-
As	5,060	12,554	4,646	5,923	1,270	-	-	-
Sr	6,721	1,971	6,434	2,599	2,654	-	-	-
Co	-	1,000	-	11,174	5,422	-	-	-
Rb	4,317	-	8,426	8,465	2,575	-	-	-
V	-	53,727	42,817	30,622	-	-	-	-

Quadro 75 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr500#9

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,65	11,54	11,44	11,57	11,34	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,44	1,08	0,97	1,21	0,56	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,29	0,24	0,23	0,26	0,26	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	218,589	144,828	-	161,833	67,307	-	-	-
Cr	36,940	26,191	28,408	26,800	6,641	-	-	-
Cu	23,364	33,418	29,254	36,883	22,579	-	-	-
Fe	29,918	41,233	21,293	6,102	19,142	-	-	-
Mn	15,276	-	23,226	25,961	11,152	-	-	-
Ni	-	-	10,808	8,305	4,107	-	-	-
Pb	32,919	-	16,440	23,028	18,232	-	-	-
Zn	5,456	12,899	10,057	12,337	17,371	-	-	-
As	4,473	5,352	-	9,937	-	-	-	-
Sr	9,702	7,508	6,803	4,955	3,710	-	-	-
Co	-	-	8,941	9,749	4,739	-	-	-
Rb	5,288	6,177	-	-	2,873	-	-	-
V	28,159	-	19,255	20,460	25,383	-	-	-

Quadro 77 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr500#11

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,57	11,63	11,54	11,76	11,33	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,61	1,11	1,00	1,21	0,59	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,25	0,28	0,31	0,34	0,35	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	282,739	-	164,123	50,763	23,694	-	-	-
Cr	35,449	10,944	15,230	47,298	21,144	-	-	-
Cu	41,882	30,118	25,742	35,767	25,168	-	-	-
Fe	20,313	37,677	22,902	41,411	32,142	-	-	-
Mn	-	-	24,020	21,389	-	-	-	-
Ni	-	11,949	18,077	13,463	3,626	-	-	-
Pb	20,038	14,187	26,389	-	-	-	-	-
Zn	11,597	18,034	-	6,976	11,360	-	-	-
As	-	-	11,006	9,213	5,946	-	-	-
Sr	6,147	6,274	6,808	-	8,673	-	-	-
Co	9,383	-	-	12,106	6,714	-	-	-
Rb	-	7,010	4,195	-	7,673	-	-	-
V	-	31,921	-	24,536	39,414	-	-	-

Quadro 78 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr500#12

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,73	11,63	11,52	11,66	11,37	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,66	1,15	1,02	1,27	0,74	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,32	0,26	0,29	0,33	0,31	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	264,405	190,548	223,639	183,822	13,972	-	-	-
Cr	6,519	22,438	23,634	43,311	-	-	-	-
Cu	14,783	28,853	40,013	29,801	34,041	-	-	-
Fe	20,208	40,893	34,708	29,495	11,509	-	-	-
Mn	19,589	-	30,116	-	17,581	-	-	-
Ni	5,778	12,173	22,689	15,961	8,857	-	-	-
Pb	28,909	-	31,820	41,025	15,298	-	-	-
Zn	15,769	11,562	21,124	11,698	10,266	-	-	-
As	6,685	9,272	-	10,133	6,482	-	-	-
Sr	5,401	7,723	9,204	10,348	-	-	-	-
Co	-	16,236	-	11,466	6,412	-	-	-
Rb	-	6,634	6,797	-	-	-	-	-
V	29,781	47,133	63,193	21,791	19,837	-	-	-

Quadro 79 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr1000#13

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,78	11,71	11,66	11,69	11,41	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,06	0,91	0,83	1,04	0,63	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,27	0,21	0,23	0,17	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	-	60,685	-	163,653	29,174	-	-	-
Cr	32,576	11,005	26,514	16,383	4,999	-	-	-
Cu	27,666	16,324	21,072	18,009	24,962	-	-	-
Fe	27,622	16,533	21,349	21,461	33,396	-	-	-
Mn	11,320	10,733	9,096	20,147	-	-	-	-
Ni	-	8,492	8,051	12,715	9,689	-	-	-
Pb	4,745	7,618	13,152	32,217	-	-	-	-
Zn	20,318	10,178	6,534	7,307	11,182	-	-	-
As	6,629	2,033	5,758	5,032	3,975	-	-	-
Sr	4,074	-	3,313	2,955	4,285	-	-	-
Co	12,483	4,738	-	4,155	-	-	-	-
Rb	8,013	3,045	2,257	3,565	6,499	-	-	-
V	-	15,151	-	-	-	-	-	-

Quadro 80 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr1000#14

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,82	11,69	11,60	11,67	11,47	-	-	-
σ_{fix} (mS/cm)	1,10	0,98	0,74	0,98	0,89	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,27	0,23	0,30	0,14	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	71,382	87,550	74,479	232,527	-	-	-	-
Cr	11,733	21,598	6,140	17,815	12,810	-	-	-
Cu	36,060	16,151	16,247	27,590	22,182	-	-	-
Fe	28,633	23,979	30,472	31,942	31,150	-	-	-
Mn	7,824	16,682	-	27,036	34,386	-	-	-
Ni	14,509	13,084	1,000	8,963	7,275	-	-	-
Pb	11,719	14,976	19,441	32,198	10,226	-	-	-
Zn	5,913	7,845	15,073	12,511	7,873	-	-	-
As	-	-	-	8,215	4,301	-	-	-
Sr	4,094	6,836	2,888	1,000	-	-	-	-
Co	1,011	7,222	7,592	7,633	2,229	-	-	-
Rb	3,791	4,310	3,837	6,183	-	-	-	-
V	-	-	31,310	14,259	-	-	-	-

Quadro 81 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr1000#15

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,77	11,79	11,73	11,81	11,36	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,19	1,05	0,88	1,10	0,67	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,27	0,24	0,23	0,17	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	187,939	136,707	59,870	-	-	-	-	-
Cr	19,876	21,045	6,263	13,856	-	-	-	-
Cu	16,587	32,039	32,310	28,013	26,750	-	-	-
Fe	19,276	8,478	27,208	26,544	24,060	-	-	-
Mn	19,278	30,072	6,850	11,157	28,828	-	-	-
Ni	4,943	10,603	3,713	12,421	-	-	-	-
Pb	13,130	18,449	16,043	23,210	28,640	-	-	-
Zn	8,621	12,569	8,376	11,430	13,030	-	-	-
As	2,242	5,071	4,265	1,668	4,958	-	-	-
Sr	-	6,832	3,024	3,565	3,120	-	-	-
Co	2,054	8,172	4,507	13,335	-	-	-	-
Rb	1,267	1,344	3,460	2,575	1,000	-	-	-
V	17,222	18,247	32,010	11,216	-	-	-	-

Quadro 82 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Cr1000#16

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	12,01	11,82	11,63	11,70	11,50	-	-	-
σ_{fix} (mS/cm)	1,18	1,06	0,86	1,05	0,94	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,27	0,24	0,23	0,17	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	28,211	101,954	63,865	83,623	43,537	-	-	-
Cr	22,192	27,381	4,850	17,378	17,596	-	-	-
Cu	21,266	25,329	31,748	29,431	24,798	-	-	-
Fe	22,814	7,647	24,339	20,077	26,916	-	-	-
Mn	12,832	21,610	4,010	17,344	-	-	-	-
Ni	6,367	5,676	9,444	7,685	8,827	-	-	-
Pb	-	-	-	12,978	22,455	-	-	-
Zn	11,025	4,294	7,804	6,203	4,179	-	-	-
As	4,535	1,040	3,517	4,499	2,064	-	-	-
Sr	-	4,131	4,928	-	4,461	-	-	-
Co	10,414	8,300	-	-	9,457	-	-	-
Rb	-	1,000	7,173	4,178	1,780	-	-	-
V	-	10,088	22,319	21,257	-	-	-	-

Quadro 83 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb500#17

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,97	11,75	11,59	11,65	11,30	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,29	1,05	0,91	1,10	0,41	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,22	0,22	0,24	0,21	0,14	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	49,008	9,245	-	143,925	73,395	-	-	-
Cr	-	11,361	20,322	9,698	-	-	-	-
Cu	23,803	23,815	24,656	28,214	31,064	-	-	-
Fe	26,437	24,373	21,691	12,397	22,599	-	-	-
Mn	11,155	13,476	12,272	-	7,284	-	-	-
Ni	3,441	3,900	-	16,071	8,836	-	-	-
Pb	1,673	19,311	22,536	19,256	19,671	-	-	-
Zn	8,487	11,243	16,450	13,175	8,050	-	-	-
As	2,320	-	9,711	5,118	1,567	-	-	-
Sr	-	2,281	3,962	2,106	5,107	-	-	-
Co	7,762	6,719	1,439	3,963	1,362	-	-	-
Rb	5,677	1,000	5,171	-	2,527	-	-	-
V	-	-	17,831	-	24,505	-	-	-

Quadro 84 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb500#18

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,89	11,79	11,71	11,63	11,47	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,25	1,07	0,93	1,09	0,90	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,28	0,26	0,24	0,21	0,23	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	88,798	105,214	94,312	108,393	-	-	-	-
Cr	24,261	11,159	-	20,691	16,688	-	-	-
Cu	29,788	11,400	27,141	28,266	27,404	-	-	-
Fe	21,713	18,902	22,927	20,356	13,129	-	-	-
Mn	-	3,379	40,907	12,604	30,055	-	-	-
Ni	7,572	6,970	4,902	-	1,319	-	-	-
Pb	15,321	26,044	10,453	8,867	6,069	-	-	-
Zn	6,111	16,337	14,814	12,968	13,124	-	-	-
As	7,060	-	3,002	-	3,260	-	-	-
Sr	-	5,19	1,000	1,759	-	-	-	-
Co	-	4,313	10,568	-	7,084	-	-	-
Rb	2,628	2,088	-	1,638	4,215	-	-	-
V	21,822	13,629	-	26,038	-	-	-	-

Quadro 86 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb500#20

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,94	11,75	11,50	11,65	11,56	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,29	1,08	0,94	1,11	0,87	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,24	0,22	0,26	0,23	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	81,028	161,539	87,470	100,733	89,987	-	-	-
Cr	18,267	22,849	15,455	3,409	33,338	-	-	-
Cu	34,649	24,041	27,393	18,606	24,978	-	-	-
Fe	33,352	16,127	30,358	19,644	13,646	-	-	-
Mn	15,536	10,943	-	-	15,123	-	-	-
Ni	14,430	1,118	-	9,455	-	-	-	-
Pb	18,738	-	23,170	18,507	24,871	-	-	-
Zn	16,019	16,471	13,657	12,200	15,966	-	-	-
As	7,767	6,608	3,482	-	3,499	-	-	-
Sr	4,854	-	3,180	3,815	3,586	-	-	-
Co	1,252	11,222	4,998	-	-	-	-	-
Rb	3,077	1,292	3,984	2,938	4,613	-	-	-
V	-	-	11,421	-	-	-	-	-

Quadro 87 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000#21

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,96	11,87	11,75	11,79	11,48	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,41	1,15	1,02	1,18	0,93	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,24	0,26	0,24	0,26	0,25	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	39,332	77,304	129,647	224,711	-	-	-	-
Cr	17,577	8,883	23,154	18,705	14,955	-	-	-
Cu	32,338	37,323	28,213	29,310	30,553	-	-	-
Fe	14,069	15,601	22,471	24,254	32,225	-	-	-
Mn	8,735	18,764	15,336	-	-	-	-	-
Ni	5,042	2,311	11,829	2,915	-	-	-	-
Pb	17,768	5,702	14,748	12,625	1,044	-	-	-
Zn	14,860	10,398	10,532	19,831	7,921	-	-	-
As	-	3,884	2,061	6,800	5,053	-	-	-
Sr	4,782	1,998	-	4,685	-	-	-	-
Co	3,898	-	-	10,609	12,172	-	-	-
Rb	1,106	4,379	-	5,284	-	-	-	-
V	-	-	-	26,564	-	-	-	-

Quadro 88 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000#22

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,97	11,87	11,61	11,64	11,54	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,40	1,16	0,99	1,15	1,07	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,26	0,27	0,26	0,28	0,21	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	143,109	41,747	151,579	98,488	61,291	-	-	-
Cr	18,901	23,765	27,825	31,524	14,652	-	-	-
Cu	28,723	33,332	26,104	19,576	31,510	-	-	-
Fe	27,097	26,450	21,474	23,893	24,976	-	-	-
Mn	-	12,592	-	18,336	8,617	-	-	-
Ni	12,356	-	7,551	8,134	-	-	-	-
Pb	26,979	15,567	13,106	-	-	-	-	-
Zn	16,461	6,237	15,571	-	6,439	-	-	-
As	-	7,154	1,100	1,000	10,034	-	-	-
Sr	6,937	4,012	3,309	1,755	3,528	-	-	-
Co	4,968	-	11,732	-	13,554	-	-	-
Rb	4,918	3,033	-	5,053	4,021	-	-	-
V	18,949	12,644	27,798	-	10,382	-	-	-

Quadro 89 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa Pb1000#23

Tempo (dias)	0,25	1	2	4	8	16	32	64
pH	11,93	11,79	11,62	11,60	11,67	-	-	-
σ_{lix} (mS/cm)	1,40	1,14	0,99	1,13	0,97	-	-	-
σ_{mon} (mS/cm)	0,25	0,23	0,22	0,21	0,21	-	-	-
	Concentrações (mg/l)							
Ca	88,207	146,749	72,888	72,007	-	-	-	-
Cr	17,792	19,169	12,771	37,852	-	-	-	-
Cu	26,826	24,703	17,497	19,873	32,596	-	-	-
Fe	38,175	22,858	29,844	24,098	32,602	-	-	-
Mn	34,744	11,527	13,858	25,659	15,763	-	-	-
Ni	5,109	18,239	7,978	4,677	14,582	-	-	-
Pb	12,172	-	23,103	13,808	21,667	-	-	-
Zn	6,138	13,796	8,742	12,257	7,226	-	-	-
As	-	3,959	-	-	3,960	-	-	-
Sr	5,378	4,935	4,268	4,262	1,241	-	-	-
Co	-	-	9,721	9,195	-	-	-	-
Rb	1,800	3,739	5,042	1,319	2,599	-	-	-
V	13,496	-	14,911	-	16,601	-	-	-

ANEXO IV – Dados da literatura referenciados no trabalho

Quadro 91 - Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa A1

Tempo (dias)	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
pH	12,02	11,91	11,86	11,64	11,86	11,86	11,71	11,64
σlix (mS/cm)	1,19	1,38	1,33	1,27	1,67	1,43	1,01	0,82
Concentrações (ug/L)								
Al	288,30	336,20	399,40	443,60	564,20	651,90	840,10	750,00
As	-	-	-	0,01	-	-	0,00	0,08
Ba	85,50	120,60	115,20	106,60	155,90	140,00	103,70	65,00
Cd	0,08	0,22	0,05	0,04	0,02	0,05	0,02	-
Co	0,57	0,69	0,64	0,55	0,70	0,60	0,48	0,31
Cr	4,30	5,27	4,78	4,21	4,59	3,65	2,87	2,40
Cu	1,66	1,51	1,26	1,20	1,50	1,27	1,52	1,20
Mn	0,62	0,61	0,51	0,48	0,41	0,50	0,48	-
Mo	0,14	0,23	0,15	0,13	0,09	0,12	0,09	0,04
Ni	1,37	2,56	2,33	1,75	2,85	2,08	2,58	0,77
Pb	0,09	0,08	0,10	0,05	0,03	0,10	0,04	0,09
Sn	3,47	6,40	1,29	0,92	0,67	0,63	0,57	0,24
Ti	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02
V	0,09	0,21	0,26	0,37	0,19	0,35	0,83	2,00
Zn	6,79	15,70	5,17	4,65	3,60	4,07	1,79	0,40
SO4	860,00	980,00	840,00	750,00	720,00	720,00	790,00	1060,00
Na	3870,00	1800,00	1790,00	1820,00	3880,00	3830,00	5680,00	7050,00
K	17100,00	8450,00	8400,00	9000,00	18100,00	17500,00	25800,00	31000,00

Fonte: (Sloot et al., 2001)

Quadro 92 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa A2

Tempo (dias)	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
pH	11,86	11,88	11,84	11,86	11,87	11,68	11,98	11,87
σlix (mS/cm)	1,5	1,43	1,53	1,53	2,06	1,96	2,12	1,67
Concentrações (ug/L)								
Al	238,70	331,50	490,20	598,30	783,20	930,10	1066,00	1378,00
As	-	0,04	-	-	0,01	-	0,02	0,03
Ba	63,80	76,00	81,70	84,80	134,40	112,90	119,00	77,00
Cd	0,07	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	-	-
Co	1,43	1,19	1,14	1,11	1,76	1,60	2,00	2,10
Cr	4,41	5,09	5,07	4,81	4,80	3,96	3,60	2,50
Cu	1,52	0,67	0,36	0,63	0,91	1,07	2,10	2,40
Mn	0,19	0,14	0,10	0,15	0,17	0,21	-	-
Mo	0,28	0,20	0,22	0,18	0,19	0,18	0,13	0,09
Ni	3,31	3,04	3,18	3,34	4,00	3,60	1,05	0,95
Pb	0,16	0,07	0,01	0,07	0,07	0,16	0,13	0,20
Sn	0,66	0,44	0,66	0,27	0,61	0,45	0,24	0,40
Ti	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	3,19	1,69	2,24	1,62	1,58	5,19	1,00	2,50
SO4	1530,00	550,00	1390,00	1320,00	1030,00	970,00	870,00	1000,00
Na	13900,00	7450,00	7450,00	7750,00	15100,00	15500,00	23500,00	29200,00
K	43000,00	25000,00	25000,00	25800,00	49500,00	47500,00	70000,00	81000,00

Fonte: (Sloot et al., 2001)

Quadro 93 – Resultados de Ensaio de Tanque – Argamassa A3

Tempo (dias)	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
pH	11,78	11,84	11,81	11,77	11,79	11,63	11,82	11,7
σlix (mS/cm)	1,29	1,34	1,45	1,36	1,85	1,72	1,52	1,13
Concentrações (ug/L)								
Al	253,80	358,10	455,40	586,10	687,40	783,70	875,00	1065,00
As	0,05	0,05	0,03	0,02	0,04	-	0,04	0,05
Ba	39,00	44,60	46,90	45,40	67,50	59,40	64,00	52,00
Cd	0,02	0,05	0,06	0,01	0,02	-	-	-
Co	0,47	0,50	0,50	0,49	0,68	0,60	0,55	0,38
Cr	7,80	9,45	9,66	9,27	11,00	9,14	8,00	5,50
Cu	1,36	0,63	0,52	1,31	1,16	1,02	2,40	2,10
Mn	0,17	0,26	0,16	0,20	0,08	0,06	-	-
Mo	0,30	0,34	0,22	0,00	0,19	0,19	0,12	0,10
Ni	3,05	3,25	3,32	3,03	4,44	4,36	0,68	0,87
Pb	0,10	0,06	0,04	0,28	0,03	0,09	0,38	0,10
Sn	0,73	2,76	0,38	0,80	0,27	0,37	0,57	0,32
Ti	-	-	0,01	-	-	-	-	0,03
V	0,08	0,06	0,06	0,16	0,03	0,10	0,27	0,64
Zn	2,96	6,33	2,55	4,48	2,15	2,46	2,20	1,40
SO4	1570,00	1580,00	1800,00	1890,00	1430,00	1380,00	1260,00	1600,00
Na	4120,00	2450,00	2600,00	2620,00	5060,00	4720,00	7050,00	8150,00
K	15100,00	9550,00	10150,00	10150,00	19000,00	17100,00	24800,00	27400,00

Fonte: (Sloot et al., 2001)