

Caroline Venâncio

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS  
EM MATRIZES CIMENTÍCIAS POR MEIO DA  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, para a obtenção do Grau de DOUTOR em Engenharia Civil.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr. Janaíde Cavalcante Rocha.

Coorientador: Prof. Dr. Malik Cheriaf

Florianópolis  
2017

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

Venâncio, Caroline  
Avaliação da Contaminação dos Metais Pesados em  
Matrizes Cimentícias por meio da Espectroscopia de  
Impedância Eletroquímica / Caroline Venâncio ;  
orientadora, Janaide Cavalcante Rocha,  
coorientador, Malik Cheriaf, 2017.  
255 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Argamassas. 3.  
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 4. metais  
pesados. 5. resíduos industriais. I. Cavalcante  
Rocha, Janaide . II. Cheriaf, Malik . III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

Caroline Venâncio

**AValiação DA CONTAMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS  
EM MATRIZES CIMENTÍCIAS POR MEIO DA  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.**

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

Florianópolis, 22 de setembro de 2017.

---

Prof. Glicério Triches  
Coordenador do PPGEC.

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Janaíde Cavalcante Rocha  
PPGEC – UFSC - Orientadora

---

Prof. Dr. Malik Cheriaf  
PPGEC – UFSC - Coorientador

---

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves  
UFBA

---

Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves  
UFCG

---

Prof. Dr. Jefferson Luiz Brum Marques  
PPGEC – UFSC

---

Prof. Dr. Roberto Caldas de Andrade Pinto  
PPGEC – UFSC

---

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize  
PPGEC – UFSC



Este trabalho é dedicado a toda a  
minha família e amigos.



## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos, primeiramente a minha família, por me apoiar desde sempre na minha escolha em fazer os cursos de mestrado e doutorado e a Deus, por sempre fazer parte da minha vida. À minha mãe, Erotildes, que desde criança me incentivava nos estudos; ao meu irmão por ele ser o meu primeiro aluno quando eu tinha que ajudá-lo a estudar para as provas. Agora nesta fase do doutorado, foi ele que me auxiliou com a sua eterna paciência. Ao meu pai por também sempre apoiar os meus estudos e as minhas escolhas. Agradeço eternamente ao meu noivo, Rodolfo, pela paciência, compreensão, companheirismo, cumplicidade nos assuntos relacionados à pós-graduação e a nossa escolha profissional, a docência. Obrigada pelo total suporte nas horas boas e nas difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEC/UFSC, obrigada pelo total apoio por parte de todo o corpo docente, como também pelo apoio financeiro. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro. Aos laboratórios LMCC e de microscopia LCME da UFSC. Aos meus orientadores, principalmente ao Prof. Malik Cheriaf pelas orientações e ensinamentos em relação às simulações computacionais com o auxílio de softwares. E à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Janaíde Cavalcante Rocha que desde a iniciação científica, iniciada no ano de 2007, ainda durante a minha graduação, nunca mediu esforços para o meu desenvolvimento profissional. Aos colegas de laboratório que durante esta longa caminhada, de 10 anos, que também contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional, também sou muito grata.

Os meus agradecimentos também se estendem a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e ao professor Vasco Peixoto de Freitas pela oportunidade do doutorado sanduíche no exterior, durante o período de seis meses em Portugal. Agradeço a todos os colegas do laboratório que também me auxiliaram durante a minha estadia na universidade e no laboratório da Seção de Construção Civil. E, por fim, a todos os amigos que tornaram toda esta caminhada mais leve e fácil de ser vivida.





*Liberte a sua criatividade.  
Sonhe com as estrelas, para poder pisar a Lua.  
Sonhe com a Lua, para poder pisar as montanhas.  
Sonhe com as montanhas, para pisar sem medo os vales das suas perdas e  
frustrações.  
Apesar dos nossos defeitos, precisamos ver que somos pérolas únicas no  
teatro da vida e compreender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas  
fracassadas.  
O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.  
Por isso, desejo sinceramente que você nunca desista dos seus sonhos!*

*(Augusto Cury)*



## RESUMO

A avaliação ambiental dos materiais a base de cimento Portland, oriundos da incorporação de resíduos é um importante componente na análise do comportamento dos materiais de construção. Os metais pesados presentes nos produtos e subprodutos industriais podem lixiviar das matrizes cimentícias para o meio ambiente. O objetivo geral deste trabalho é investigar as matrizes cimentícias por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar o desenvolvimento microestrutural das matrizes cimentícias durante o processo de hidratação e durante o processo de lixiviação. Argamassas foram produzidas e contaminadas com Cd, Cr, Pb e Zn, em diferentes concentrações. Ensaio de absorção de água, evolução da temperatura durante a hidratação das argamassas, módulo de elasticidade dinâmico pelo método de ultrassom, ensaio de lixiviação do tipo ensaio de tanque, a espectroscopia de impedância eletroquímica, dentre outros, foram realizados. O cromo acelerou as reações de hidratação das argamassas enquanto que o zinco retardou estas reações. A maior contaminação dos metais pesados aumentou a sorptividade das argamassas e esta propriedade está intimamente relacionada à resistência elétrica das argamassas. O maior teor de contaminação com os metais pesados aumentou o coeficiente de difusividade dos íons metálicos durante o ensaio de lixiviação. Na avaliação dos dados da EIE foram realizadas simulações com a utilização de softwares e desta maneira se determinou o erro entre os dados simulados e os dados experimentais. A partir dos valores de erro encontrados, verificou-se que as argamassas contendo metais pesados, isolados e em conjunto, apresentam o modelo de circuito elétrico de Voigt, composto por dois circuitos em série. Enquanto que as amostras de referência e as amostras contendo resíduos apresentaram um circuito de Voigt. A capacitância elétrica foi diretamente proporcional ao teor de retenção dos metais cádmio pelas argamassas. Por fim, a EIE se mostrou uma técnica muito sensível às alterações microestruturais ocorridas nas argamassas, foi sensível à presença dos metais pesados e se torna uma técnica promissora ao ser aplicada em matrizes cimentícias.

Palavras-chave: argamassas, metais pesados, cinza pesada, lama vermelha, impedância elétrica.



## ABSTRACT

The environmental evaluation of cementitious materials from waste incorporation is an important component in the analysis of behavior of building materials. Heavy metals present in industrial products can leaching from the cementitious matrices to the environment. In view of that, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), this study aims to evaluate the microstructural development of cementitious matrices during the hydration and leaching processes. Mortars were produced and contaminated with Cd, Cr, Pb and Zn in different concentrations. Water absorption tests, hydration heat evolution rate, dynamic modulus of elasticity by ultrasound, tank leaching test and electrochemical impedance spectroscopy, among others, were carried out. Chromium accelerated the hydration reactions of the mortars, while zinc retarded such reactions. At the highest contamination rate with heavy metals, the sorptivity of the mortars increased and this property is closely related to the electrical resistance of the mortars. At the highest contamination rate with heavy metals, the diffusion coefficient of metal ions increased during the leaching test. In the evaluation of EIS were determined the error between experimental electrical data and fitting data using software. From the errors found, it was verified that contaminated mortars (isolated or in combination) showed a Voigt circuit model formed by two meshes. While in the reference mortars and in the samples with wastes, showed a Voigt circuit model with only one mesh. The electrical capacitance was directly proportional to the retention rate of the heavy metals in the mortars. Finally, the EIS is a susceptible technical to cementitious matrices and your microstructural changes and, it was efficient in to evaluate the presence of the heavy metals.

Key-words: mortars, heavy metals, bottom ash, red mud, electrical impedance.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da evolução de calor durante a hidratação do cimento ao longo do tempo.....	8
Figura 2 - Localização do resíduo sólidos contaminado, no interior da matriz cimentícia. ....	12
Figura 3 - Reação química entre os íons metálicos e hidróxidos durante a hidratação do cimento Portland. ....	14
Figura 4 - Calor de Hidratação: Metais Cromo, Níquel e Zinco. ....	15
Figura 5 - Taxa de calor das argamassas contendo lodo do forno de fundição, medida por um Calorímetro Isotérmico de Condução (CIC). 15	
Figura 6 - Caráter anfotérico dos metais pesados.....	20
Figura 7 - O processo de difusão com a interferência da dissolução do hidróxido de sódio, a maior porosidade da zona de transição interfacial e da tortuosidade. ....	23
Figura 8 - Formas de liberação dos contaminantes no ensaio de tanque. ....	24
Figura 9 - Senoides da corrente e da tensão elétrica (a) em fase e (b) defasadas de 90°.....	26
Figura 10 - Representação vetorial da Impedância Elétrica. ....	28
Figura 11 – Espectro de impedância elétrica.....	29
Figura 12 - Espectros modelos de um a) material puramente resistivo, b) material puramente capacitivo e, c) material resistivo e capacitivo (impedância elétrica). ....	31
Figura 13 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Maxwell. ....	32
Figura 14 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Voigt. ....	32
Figura 15 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Progressão (Escada).....	33
Figura 16 - Resíduos encontrados a partir das transformações de Kronig-Kramers (K-K). ....	35
Figura 17 – Circuito elétrico modelo de Voigt.....	36
Figura 18 – a) Análise DIA para um circuito de Maxwell e b) a identificação da constante de tempo através do comportamento dos parâmetros em função da frequência.....	37

Figura 19 - Principais parâmetros elétricos identificados num espectro de impedância elétrica.....	39
Figura 20 – Modelo da composição de uma pasta de cimento e a composição da fase sólida.....	40
Figura 21 – Modelo físico de uma partícula elementar de um material poroso e suas regiões de interface sólido-líquido. ....	41
Figura 22 - (A) Resistência elétrica do concreto e (B) Capacitância elétrica do concreto, em relação ao tempo de ensaio de migração dos íons cloretos. ....	41
Figura 23 - Detalhe das medidas de impedância aos 37 dias de cura das pastas de cimento mostrando o circuito elétrico equivalente.....	42
Figura 24 - (a) Circuito equivalente para o método de contato e (b) para o método de não-contato.....	46
Figura 25 - Dependência da frequência em relação à condutividade elétrica e à constante dielétrica. ....	50
Figura 26 - Porosidade determinada com ensaios de imersão e por análise de imagens x porosidade determinada através do ensaio elétrico. ....	53
Figura 27 - Coeficiente de Impedância de Warburg. ....	57
Figura 28 – Relação existente entre o coeficiente de impedância de Warburg ( $\sigma$ ) e a concentração de íons cloretos em argamassas com relação a/c igual a 0,50.....	58
Figura 29 – Procedimentos experimentais utilizados na pesquisa. ....	63
Figura 30 - Plano experimental.....	65
Figura 31 - Ensaio de Tanque.....	71
Figura 32- Equipamentos utilizados para o ensaio de EIE. (a) Osciloscópio, (b) Gerador de função, (c) ponteira de tensão, (d) ponteira de corrente.....	76
Figura 33 - Bancada experimental do circuito elétrico formado e os equipamentos utilizados para o ensaio de EIE.....	77
Figura 34 - Fluxograma dos procedimentos adotados para a validação dos dados e do modelo do circuito elétrico equivalente adotado.....	78
Figura 35 - Interface do Software Electrical Impedance Spectroscopy Analyser (EISA).....	81



Figura 36 - Circuitos Elétricos modelos no banco de dados do software EISA.....	81
Figura 37 - Análise de DIA realizada no MatLab para uma primeira determinação dos parâmetros elétricos dos circuitos modelados, da amostra REF 5.....	82
Figura 38 - Análise de DIA realizada no MatLab para uma primeira determinação dos parâmetros elétricos dos circuitos modelados, da amostra LVC 10. ....	83
Figura 39 - Rotina de simulações nos softwares MatLab e EISA. ....	84
Figura 40 - Esquema do Calorímetro Semi-Adiabático. ....	85
Figura 41 – Argamassas (a) REF 5M e (b) REF 5 submetidas ao ensaio de absorção de água por capilaridade.....	86
Figura 42 – Método de ultrassom para a determinação do módulo de elasticidade das argamassas. ....	89
Figura 43 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com cádmio. ....	92
Figura 44 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com cromo.....	92
Figura 45 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com chumbo.....	93
Figura 46 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com zinco. ....	93
Figura 47 - Índice de vazios (%) das argamassas.....	96
Figura 48 - Quantidade de água absorvida pelas argamassas contaminadas com os metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn. ....	97
Figura 49 - Sorptividade em água das argamassas contaminadas com os metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn.....	98
Figura 50 - Ângulo de molhamento das argamassas contaminadas com Cd, Cr, Pb e Zn.....	98
Figura 51 – Ângulo de molhamento das argamassas contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a 600 °C durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	100

Figura 52 – Sorptividade das argamassas, determinadas por meio do ensaio de absorção de água por capilaridade, contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a 600 °C durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).....	101
Figura 53 – Resistência mecânica à compressão das argamassas de referência com 5 % e 10 % de adição de areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) sem contaminação e com contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60). ...	102
Figura 54 – Resistência mecânica à compressão das argamassas de relação a/c igual a 0,50 e com 5 % e 10 % de adição da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C (LV) e lama vermelha calcinada (LVC) à 600 °C durante uma hora.....	104
Figura 55 – Resistência mecânica à tração das argamassas de referência com 5 % e 10 % de adição de areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) sem contaminação e, com contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60). ...	105
Figura 56 – Resistência mecânica à tração das argamassas de relação a/c igual a 0,50 e com 5 % e 10 % de adição da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C (LV) e lama vermelha calcinada (LVC) a 600 °C durante uma hora. ....	106
Figura 57 - Módulo de Elasticidade das argamassas contaminadas com os metais Cd, Cr, Pb e Zn por meio do método de Ultrassom. ....	107
Figura 58 - Módulo de Elasticidade das argamassas de referência com 5% e 10% e, sem adição, da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e dentre estas, com ou sem contaminação conjunta dos metais pesados (50 ppm de Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60), por meio do método de Ultrassom. ....	108
Figura 59 - Módulo de Elasticidade das argamassas de referência com 5% e 10% e, sem adição, da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e das argamassas com 5% e 10% de adição de cinza pesada (CZP), lema	

vermelha (LV) e lama vermelha calcinada (LVC), por meio do método de Ultrassom.....	109
Figura 60 – Porosidade aberta das argamassas: de referência com diferentes relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60) e, com e sem a contaminação conjunta dos metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn).....	110
Figura 61 - Porosidade aberta das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada, lama vermelha seca em estufa (100 °C) e lama vermelha calcinada (600 °C). ....	111
Figura 62 - Tortuosidade das argamassas contendo adições de 5% e 10% de cinza pesada, lama vermelha seca em estufa e lama vermelha calcinada.....	112
Figura 63 - Tortuosidade das argamassas: de referência com diferentes relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60) e, com e sem a contaminação conjunta dos metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn).....	113
Figura 64 – Quantidade acumulada de cádmio, lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cádmio. ....	115
Figura 65 – Mecanismos de lixiviação do cádmio durante o ensaio de tanque. ....	116
Figura 66 – Coeficiente de difusividade efetivo do cádmio nas argamassas contaminadas com Cd dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração.....	117
Figura 67 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cádmio. ....	117
Figura 68 – Evolução do pH das argamassas contaminadas com cádmio durante o ensaio de tanque. ....	118
Figura 69 – Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com cádmio durante o ensaio de tanque.....	119
Figura 70 - Quantidade acumulada de cromo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cromo. ....	119
Figura 71 - Quantidade acumulada de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cromo. ....	120
Figura 72 - Mecanismos de lixiviação do cromo durante o ensaio de tanque. ....	120

Figura 73 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com cromo durante o ensaio de tanque. ....	121
Figura 74 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com cromo durante o ensaio de tanque. ....	122
Figura 75 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Cr dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração. ....	122
Figura 76 - Quantidade de chumbo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Pb. ....	123
Figura 77 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Pb. ....	124
Figura 78 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com Pb durante o ensaio de tanque. ....	124
Figura 79 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com Pb durante o ensaio de tanque. ....	125
Figura 80 - Mecanismos de lixiviação do chumbo durante o ensaio de tanque. ....	126
Figura 81 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Pb dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração. ....	126
Figura 82 - Quantidade de chumbo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Zn. ....	127
Figura 83 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Zn. ....	127
Figura 84 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com Zn durante o ensaio de tanque. ....	128
Figura 85 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com Zn durante o ensaio de tanque. ....	128
Figura 86 - Mecanismos de lixiviação do zinco durante o ensaio de tanque. ....	129
Figura 87 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Zn dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração. ....	129

Figura 88 – Concentração lixiviada acumulada dos metais pesados nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315.....	131
Figura 89 – Fluxo dos metais pesados: a) cádmio, b) cromo, c) chumbo e d) zinco; nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315.....	132
Figura 90 – Coeficiente de Difusividade dos metais pesados nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315, a) durante todo o ensaio de lixiviação e b) até os 7 dias de ensaio de lixiviação.....	134
Figura 91 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas de referência sem adição e com a adição dos metais pesados (50 ppm de cada metal, dentre eles, Cd, Cr, Pb e Zn). .....	135
Figura 92 – Fluxo dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada. ....	137
Figura 93 – Comportamento da difusividade dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante a) todo o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada e b) um gráfico do detalhe da difusividade durante o início do ensaio até a extração de 7 dias. ....	138
Figura 94 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada. ....	139
Figura 95 – Comportamento do fluxo dos elementos químicos lixiviados durante o ensaio de tanque nas argamassas com adição de lama vermelha.....	141
Figura 96 – Comportamento da difusividade dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante a) todo o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de lama vermelha apenas seca em	

estufa (100 °C) e calcinada durante uma hora a 600 °C, e; b) um gráfico do detalhe da difusividade durante o início do ensaio até a extração de 7 dias. ....	142
Figura 97 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas com adição de 5% e 10% de lama vermelha apenas seca em estufa (100 °C) e lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora. ....	143
Figura 98 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) da argamassa de referência e de relação a/c igual a 0,50.....	148
Figura 99 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) da argamassa de referência, relação a/c igual a 0,50 e com a contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).....	148
Figura 100 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de cinza pesada. ....	150
Figura 101 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de cinza pesada. ....	150
Figura 102 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C.....	151
Figura 103 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C.....	151
Figura 104 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora. ....	152
Figura 105 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora. ....	152

Figura 106 - Simulação do circuito de Voigt (no EISA) com duas malhas em série (R e C em paralelo) formando dois arcos no espectro de impedância. ....	154
Figura 107 - Simulação no MatLab da amostra Cr200 aos 28 dias de idade com apenas um arco e a simulação através dos parâmetros do EISA para um circuito com dois arcos. ....	154
Figura 108 - Representação dos dois circuitos de Voigt em série. ....	156
Figura 109 – Resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,40; 0,50 e 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	161
Figura 110 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,50, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	162
Figura 111 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,40, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	163
Figura 112 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	163
Figura 113 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,50, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,50, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	164
Figura 114 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,40, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,40, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	165

Figura 115 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,60, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).....	165
Figura 116 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,60, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).....	166
Figura 117 – Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) e da capacitância elétrica ( $C_1$ ) em relação a variação da relação a/c das argamassas de referência aos 28 dias de idade.....	167
Figura 118 – Comportamento da impedância elétrica total da amostra Cd 50 aos 4 dias de cura.....	168
Figura 119 – Comportamento da impedância elétrica total da amostra Cd 50 aos 28 dias de cura.....	168
Figura 120 - Resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio. ....	169
Figura 121 - Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com cádmio.....	170
Figura 122 – Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade. ....	170
Figura 123 - Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade. ....	171
Figura 124 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade. ....	171
Figura 125 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 50 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura. ....	172
Figura 126 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 100 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura. ....	173



Figura 127 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 200 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura. ....	174
Figura 128 – Resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação. ....	175
Figura 129 - Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação. ....	175
Figura 130 – Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação. ....	176
Figura 131– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação. ....	176
Figura 132– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação. ....	177
Figura 133– Resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias). ....	178
Figura 134– Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias). ....	179
Figura 135– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias). ....	179
Figura 136– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias). ....	180
Figura 137– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias). ....	181
Figura 138– Comportamento da resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias). ....	182
Figura 139– Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias)...	183

Figura 140– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).....	183
Figura 141– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).....	184
Figura 142– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).....	184
Figura 143– Comportamento da resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação. ....	185
Figura 144– Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.....	186
Figura 145– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação. ....	186
Figura 146– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.....	187
Figura 147– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.....	187
Figura 148 – a) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da argamassa contaminada com 200 ppm de Zinco, aos 28 dias/ e b) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da argamassa de referência, sem contaminação e de mesma relação a/c igual a 0,50. ....	189
Figura 149 – Taxa de absorção de água das amostras por imersão durante o ensaio de tanque. ....	190
Figura 150 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque.....	192

Figura 151 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque. ....	193
Figura 152 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque. ....	193
Figura 153 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque. ....	194
Figura 154 – Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas durante o ensaio de lixiviação. ....	195
Figura 155 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas Cd 50, Cd 200, Cr 50 e Cr 100, durante o ensaio de lixiviação. ....	195
Figura 156 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas de referência, das argamassas com resíduos (lama vermelha e cinza pesada) e das amostras com a contaminação conjunta dos metais, durante o ensaio de lixiviação. ....	196
Figura 157 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas de referência, das argamassas com resíduos (lama vermelha e cinza pesada) e das amostras com a contaminação conjunta dos metais, durante o ensaio de lixiviação. ....	196



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grandezas físicas relacionadas às propriedades elétricas dos materiais. ....	29
Tabela 2 - Fórmulas químicas dos nitratos utilizados para a contaminação das argamassas com metais pesados. ....	66
Tabela 3 - Composição química da cinza pesada. ....	68
Tabela 4 - Análise química por meio de EDX da Lama Vermelha. ....	69
Tabela 5 - Nomenclatura das argamassas produzidas. ....	70
Tabela 6 – Períodos de extração e renovação do líquido dos tanques no ensaio de lixiviação. ....	72
Tabela 7 – Valores dos tempos em que ocorreu o início de pega das argamassas contaminadas na maior concentração de metal (200 ppm) simulados no software. ....	94
Tabela 8 - Absorção de água (%), índice de vazios e massa específica das argamassas. ....	95
Tabela 9 - Quantidade de água absorvida pelas argamassas contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a 600 °C durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn). ....	99
Tabela 10 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição desta parcela fina da areia do IPT e com adição dos metais pesados (50 ppm de cada metal Cd, Cr, Pb e Zn). ....	131
Tabela 11 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição da lama vermelha apenas seca em estufa (LV) e a calcinada a 600 °C (LVC). ....	136
Tabela 12 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de	

referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição da lama vermelha apenas seca em estufa (LV) e a calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (LVC).....	140
Tabela 13 – Resumo dos Mecanismos de Lixiviação das argamassas contaminadas com Cd, Cr, Pb e Zn.....	144
Tabela 14 – Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Cd.....	144
Tabela 15 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Cr. ....	144
Tabela 16 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Pb. ....	145
Tabela 17 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Zn.....	145
Tabela 18 – Percentuais retidos nas argamassas contaminadas com os metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco. ....	146
Tabela 19 - Resumo dos circuitos de Voigt (um ou dois arcos) que melhor se adequaram às amostras durante o processo de hidratação do cimento Portland. ....	155
Tabela 20 - Resumo dos circuitos de Voigt (um ou dois arcos) que melhor se adequaram às amostras durante o ensaio de lixiviação. ....	157
Tabela 21 - Valores do erro simplex calculado para a simulação do circuito de Voigt no MatLab ( $q_M$ ) e no EISA ( $q_E$ ) durante o processo de hidratação do cimento Portland.....	158
Tabela 22 - Valores do erro simplex calculado para a simulação do circuito de Voigt no MatLab ( $q_M$ ) e no EISA ( $q_E$ ) durante o ensaio de lixiviação.....	159
Tabela 23 – Quantidade de água absorvida pelas argamassas ao serem introduzidas nos tanques de lixiviação até a 1ª extração (1ext) e as taxas de aumento (%) das absorções de água de cada extração em relação ao período de extração anterior.....	191

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Afm – etringita (alumino-ferrita monofásica)  
Aft – etringita (alumino-ferrita trifásica)  
ATD – Análise Térmica e Diferencial  
C<sub>3</sub>A – aluminato tricálcico  
C<sub>3</sub>S – silicato tricálcico  
C<sub>2</sub>S – silicato dicálcico  
C<sub>4</sub>AF – ferro-aluminato tetracálcico  
CAH – aluminato de cálcio hidratado  
Ca(OH)<sub>2</sub> – Portlandita  
CEE – Circuito Elétrico Equivalente  
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado  
CTC – Capacidade de Troca Catiônica  
CZP – cinza pesada  
DIA – Análise Diferencial da Impedância  
DRX – Difractometria de raios – X  
EDX – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios – X  
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica  
E/S – Estabilização/Solidificação  
L/S – razão entre o volume do líquido lixiviante e o volume da amostra sólida nos ensaios de lixiviação  
LV – Lama vermelha  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
NEN - *Netherlands Normalisation*  
P. A. – Padrão Analítico  
RCC – Resíduo da Construção Civil  
TG – Análise termogravimétrica  
ZTI – Zona de Transição Interfacial





## LISTA DE SÍMBOLOS

$V$	Quantidade de metal adsorvido pela matriz cimentícia
$C$	Concentração
$D_0$	Difusividade pura
$t$	tempo
$V$	Tensão elétrica
$i$	Corrente elétrica
$\omega$	Frequência angular
$\theta$	Ângulo de defasagem entre as senoides da tensão e da corrente elétrica
$X$	Reatância elétrica
$R$	Resistência elétrica
$Z$	Impedância elétrica
$q$	Quantidade de carga
$W$	Energia
$X_C$	Reatância capacitiva
$X_L$	Reatância indutiva
$C$	Capacitância elétrica
$L$	Indutância elétrica
$f$	Frequência
$\rho$	Resistividade elétrica
$A$	Área da seção transversal dos eletrodos
$l$	Comprimento da amostra (distância entre os eletrodos)
$\sigma$	Condutividade elétrica
$Z_L$	Impedância elétrica indutiva
$Z_C$	Impedância elétrica capacitiva
$\epsilon$	Permissividade elétrica
$\kappa$	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo ( $8,884 \times 10^{-12}$ Fqm)
$\phi$	Porosidade
$D_n$	Coefficiente de Difusão da espécie $n$
$q_{ij}$	Densidade de fluxo nas direções $i$ e $j$
$R$	Constante dos gases ideais ( $8,314462$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$T$	Temperatura
$F$	Constante de Faraday
$Z_W$	Impedância de Warburg
$W$	Coefficiente de Impedância de Warburg

$D_w$	Coefficiente de Difusão de Warburg	$D_e$	Coefficiente de Difusão efetivo
$d$	Densidade		
$\beta$	Fator de conectividade dos poros		
$U_{\text{máx}}$	Máxima concentração disponível para lixiviar		
$p$	Pressão aplicada para a intrusão do mercúrio		
$d_i$	Diâmetro do poro		
$\gamma$	Energia superficial do líquido		
$\delta$	ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro		
$C_s$	Capacidade térmica		
$m$	massa		
$g_i$	proporção relativa do constituinte $i$		
$c_i$	calor específico do constituinte $i$		
$Q$	Quantidade de calor gerado no tempo		
$T_{\text{or}}$	Tortuosidade		
$F_{\text{for}}$	Fator de formação		
$I_v$	Índice de vazios		
$i$	Taxa de absorção de água		
$S$	Sorptividade		
$\alpha_m$	Ângulo de molhamento		
$\mu$	Viscosidade dinâmica		
$\eta$	Tensão superficial		
$R_C$	Resistência à compressão axial		
$F_C$	Carga máxima aplicada durante a compressão		
$R_f$	Resistência à tração na flexão		
$F_f$	Carga máxima aplicada durante a flexão		
$v$	Velocidade de propagação das ondas		
$x$	Distância longitudinal entre os transdutores		
$\psi$	Coefficiente de Poisson dinâmico		
$E_d$	Módulo de Elasticidade dinâmico		
$\tau$	Constante de tempo		

## SUMÁRIO

RESUMO .....	11
ABSTRACT .....	13
LISTA DE FIGURAS .....	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	31
LISTA DE SÍMBOLOS .....	33
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE .....	4
1.2 OBJETIVO GERAL .....	4
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
1.4 HIPÓTESES DO TRABALHO .....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .	7
2.2 INTERAÇÕES DA MATRIZ CIMENTÍCIA COM OS METAIS PESADOS E O SEU POTENCIAL DE IMOBILIZAÇÃO DESTES CONTAMINANTES .....	10
2.3 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS METAIS PESADOS 19	
2.4 COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE E TRANSPORTE DE MASSA .....	25
2.5 DEFINIÇÃO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ELÉTRICOS 26	
2.6 MODELOS BÁSICOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS .....	31
□ Modelo de Maxwell .....	31
□ Modelo de Voigt .....	32
□ Estrutura de “Ladder” .....	33
2.7 VALIDAÇÃO DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA .	33
2.8 FENÔMENOS FÍSICOS QUE INFLUENCIAM NOS MODELOS DE CIRCUITO ELÉTRICO .....	38

2.8.1	Efeito da dupla camada elétrica .....	42
2.8.2	Influência das adições nas medidas de Impedância Elétrica	43
2.8.3	Variáveis existentes nos ensaios de impedância elétrica	45
□	Influência da interface amostra eletrodo .....	45
□	Influência da Faixa de Frequência utilizada .....	47
□	Influência da tensão aplicada .....	48
2.9	REDE DE POROS .....	49
2.10	DIFUSIVIDADE.....	55
3	MATERIAL E MÉTODOS .....	61
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	61
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS .....	65
3.2.1	Cimento.....	65
3.2.2	Agregados .....	66
3.2.3	Contaminação Sintética.....	66
3.2.4	Cinza Pesada .....	67
3.2.5	Lama Vermelha.....	68
3.3	MÉTODOS .....	69
3.3.1	Ensaio de tanque .....	71
3.3.2	Impedância elétrica .....	76
3.3.3	Modelagem Numérica dos Circuitos Elétricos Equivalentes -CEE.....	78
3.3.4	Evolução da Temperatura e Taxas de Calor durante a Hidratação das Argamassas .....	84
3.3.5	Índice de Vazios.....	85

3.3.6	Absorção de água por capilaridade .....	85
3.3.7	Ângulo de molhamento aparente.....	87
3.3.8	Resistência à compressão axial .....	87
3.3.9	Resistência à tração .....	88
3.3.10	Módulo de Elasticidade pelo método de Ultrassom .....	88
3.3.11	Tortuosidade.....	90
4	RESULTADOS .....	91
4.1	PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS .....	91
4.1.1	Evolução da temperatura durante a hidratação das argamassas .....	91
4.1.2	Índice de Vazios .....	95
4.1.3	Absorção de água por capilaridade .....	97
4.1.4	Resistência à compressão .....	101
	□ Argamassas de referência (com e sem contaminação) .....	101
	□ Argamassas com a adição dos resíduos (lama vermelha e cinza pesada).....	103
4.1.5	Resistência à tração .....	104
	□ Argamassas de referência (com e sem contaminação) .....	104
	□ Argamassas com a adição dos resíduos (lama vermelha e cinza pesada).....	105
4.1.6	Módulo de elasticidade pelo método de ultrassom.....	106
4.1.7	Tortuosidade.....	109
4.1.8	Discussão dos Resultados – Propriedades Físico-mecânicas	113
4.2	ENSAIO DE TANQUE.....	114
4.2.1	Argamassas contaminadas com Cádmiu .....	115

4.2.2	Argamassas contaminadas com Cromo .....	119
4.2.3	Argamassas contaminadas com Chumbo.....	123
4.2.4	Argamassas contaminadas com Zinco .....	127
4.2.5	Argamassas de referência com a adição de todos os metais pesados (Cd, CrIII, Pb e Zn) .....	130
4.2.6	Argamassas contaminadas com Cinza Pesada .....	136
4.2.7	Argamassas contaminadas com Lama Vermelha.....	140
4.2.8	Discussão dos Resultados – Ensaio de tanque .....	143
4.3	IMPEDÂNCIA ELÉTRICA DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO .....	153
4.3.1	Validação dos Dados e do CEE .....	153
4.3.2	Argamassas de Referência .....	160
4.3.3	Argamassas contaminadas com Cádmiio.....	167
4.3.4	Argamassas contaminadas com Cromo .....	172
4.3.5	Argamassas contaminadas com Chumbo.....	177
4.3.6	Argamassas contaminadas com Zinco .....	182
4.3.7	Argamassas com adição de resíduos.....	185
4.3.8	Discussão dos Resultados – Impedância Elétrica durante o processo de Hidratação.....	188
4.4	IMPEDÂNCIA ELÉTRICA DURANTE O ENSAIO DE TANQUE.....	190
4.4.1	Discussão dos Resultados – Impedância Elétrica durante o Ensaio de Tanque.....	197
5	CONCLUSÃO .....	199
6	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	202
7	REFERÊNCIAS.....	203
	ANEXOS I.....	215
	ANEXOS II.....	217

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção tem realizado grandes esforços e avanços tecnológicos que propiciam os estudos relacionados aos materiais, o desenvolvimento de métodos e processos mais sustentáveis que podem trazer como benefício um menor impacto ambiental.

Um destes processos que potencialmente podem auxiliar na redução do impacto ambiental é a valorização de resíduos sólidos na construção civil por meio da sua incorporação nas matrizes cimentícias (ZAHARAKI et al., 2016; RASHAD et al., 2016; NGUYEN et al., 2016).

Espécies iônicas podem lixiviar das matrizes cimentícias para o meio ambiente, por meio da lixiviação dos metais pesados destes resíduos incorporados às matrizes cimentícias, surgem os trabalhos de avaliação dos processos de estabilização e/ou solidificação dos contaminantes (PESONEN et al., 2016; SU et al., 2016; VINTER et al., 2016).

A avaliação do potencial de lixiviação dos contaminantes pode ser realizada por meio dos ensaios de lixiviação (TOWNSEND et al., 2003). Para os materiais monolíticos são aplicados os testes de lixiviação dentro de tanques (*Batch Tests*). Quando os materiais a serem avaliados são particulados utilizam-se os testes de lixiviação TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure Test*), WET (*Waste Extraction Test*) ou MEP (*Multiple Extration Procedure*). Estes testes de lixiviação distinguem-se de acordo com o pH da solução de extração, pressão aplicada ou agitação dos materiais durante o processo de lixiviação. Todas estas características e particularidades dos ensaios de lixiviação são necessárias para simular os diferentes ambientes em que estes materiais possam estar inseridos e onde sofrerão lixiviação.

No Brasil existem as normas NBR 10005 e a NBR 10006, Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos e, Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. Ambas, em sequência, são normas de 2004 e seguem procedimentos semelhantes aos testes americanos. De um modo geral, os testes permitem conhecer o contaminante presente no resíduo e/ou matéria-prima, quanto ao processo de solubilização e lixiviação, e assim delimitar a sua aplicação. A abordagem é feita de forma comparativa frente aos padrões de

potabilidade de água, cujo limite máximo admissível não deve ser ultrapassado.

Neste contexto, verifica-se a necessidade de evoluir em relação a outros parâmetros que possam contribuir na avaliação do processo de lixiviação, que envolvam condições complementares, ou ainda que contribuam para a análise da avaliação ambiental dos produtos à base de cimento.

A utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na área de resíduos tende a ser uma abordagem promissora no que tange a avaliação de mudanças microestruturais e alterações induzidas pela presença dos contaminantes. Além de fornecer respostas rápidas devido ao curto intervalo de tempo do ensaio, o método não é destrutivo e pode ser posteriormente adaptado para medição *in loco*. Um estudo mais aprofundado das parcelas resistivas e capacitivas dos materiais de construção e a interpretação dos seus circuitos elétricos equivalentes podem fornecer resultados bastante sensíveis às propriedades físicas e químicas do material cimentício contaminado.

Na área de pesquisa dos materiais de construção, a espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo utilizada como um teste complementar aos ensaios de permeabilidade e de migração de íons cloretos (RAVIKUMAR e NEITHALATH, 2013).

Outra vantagem da espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na interpretação das mudanças microestruturais que ocorrem nas diferentes fases do material cimentício (sólida, líquida, vapor e gel), por meio de um circuito elétrico equivalente. Cada parcela resistiva ou capacitiva do circuito elétrico equivalente representa um parâmetro elétrico, que por sua vez, representa a fase sólida, líquida, gel, vapor ou regiões de interface. Com o auxílio da simulação computacional é possível construir circuitos elétricos equivalentes bastante complexos, representando a matriz cimentícia contaminada da maneira mais fiel possível. Quanto mais detalhado este circuito for, mais informações podem ser extraídas da interpretação dos resultados da espectroscopia de impedância.

A EIE será a principal técnica de medidas utilizada neste trabalho. Primeiramente, a técnica foi aplicada em matrizes cimentícias contaminadas com metais pesados, em concentrações conhecidas e, posteriormente, será utilizada em matrizes cimentícias produzidas com resíduos industriais que apresentem alguns dos metais pesados



estudados. Buscou-se também avaliar a contribuição da técnica de análise na identificação do processo de lixiviação dos metais pesados. Dada a impossibilidade de identificar os processos de liberação dos metais somente tendo por base a lixiviação em ensaios extremos como método de extração TCLP, o estudo foi realizado em materiais monolíticos constituídos de argamassas com e sem contaminação.

A incorporação dos resíduos industriais remete à avaliação do potencial de lixiviação de contaminantes para o meio ambiente por meio da determinação dos Coeficientes de Difusividade Efetivo. Para a determinação da difusividade, as normas de lixiviação consideram uma concentração, de elementos a serem lixiviados, potencialmente capaz de lixiviar dos materiais, determinada pela norma holandesa NEN 7341. No entanto, esta norma descreve outro ensaio de lixiviação em que ocorre a submissão das amostras a severas condições de pH. A concentração disponível para lixiviar dos materiais ainda se torna desconhecida e em muitos casos, mesmo após os ensaios de lixiviação, ainda remanescentes nos materiais e nos seus interstícios. Ou seja, a compreensão de muitas propriedades que envolvem o processo de lixiviação pode estar relacionada à avaliação primária do material que ficará submetido ao processo de lixiviação.

O fator inovador desta tese tange na avaliação anterior à lixiviação dos contaminantes, no que diz respeito à concentração inicial de contaminantes presentes num resíduo sólido. No estudo do comportamento da lixiviação dos contaminantes em matrizes cimentícias, a concentração inicial de contaminante presente no resíduo é a principal incógnita. Devido à própria origem do resíduo e a sua composição, a saída do contaminante é dificultada durante os ensaios de lixiviação e estes elementos nocivos não são liberados da matriz cimentícia. No entanto, a não liberação num determinado momento do ensaio não corresponde a uma não liberação num momento futuro. A avaliação do teor de contaminação de um resíduo, no seu estado inicial, ainda não pode ser verificada por meio dos ensaios de lixiviação. Para tanto, esta tese surge com o intuito de utilizar a espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o teor de contaminantes em matrizes cimentícias em alguns momentos distintos: anterior à lixiviação, durante e, após os ensaios de lixiviação.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é bastante sensível às mudanças microestruturais que ocorrem durante o processo de hidratação das argamassas. A execução do ensaio elétrico é fácil e rápida, além de ser não destrutiva e possível de ser realizada *in situ*. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica de argamassas contaminadas com metais pesados têm por objetivo gerar espectros característicos para cada nível de contaminação e para cada tipo de metal pesado. Uma vez conhecidos estes espectros modelos, serão gerados circuitos elétricos equivalentes, com parâmetros elétricos característicos para cada amostra. Assim, a técnica poderá ser utilizada para detectar a presença dos metais pesados em matrizes cimentícias produzidas com a incorporação de resíduos contaminados com metais pesados e avaliar o potencial de lixiviação e a difusão destes íons dentro da matriz. A medição da difusividade por meio desta metodologia irá contribuir nos estudos de lixiviação dos metais pesados de matrizes cimentícias aprimorando assim as técnicas e protocolos existentes para o tratamento de resíduos. Almeja-se contribuir na compreensão do comportamento de fixação de poluentes em matrizes cimentícias.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é investigar matrizes cimentícias contaminadas com metais pesados por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e detectar a presença do metal, como também as mudanças microestruturais ocasionadas pela presença dos mesmos, através da medida elétrica.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência da impedância elétrica para detectar os metais pesados e outros contaminantes em matrizes de cimento;
- Tentar estimar por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica o teor de contaminação das matrizes cimentícias com resíduos industriais: lama vermelha e cinza;
- Simular por meio computacional, circuitos elétricos equivalentes para a caracterização das matrizes de cimento Portland contaminadas;

- Avaliar o potencial de imobilização dos metais pesados por meio do ensaio de lixiviação e analisar como a retenção dos metais influencia nas medidas de impedância elétrica, durante o ensaio de tanque.
- Propor um método para identificação da possível contaminação de matrizes cimentícias com metais pesados, oriundos de resíduos sólidos contaminados.

#### **1.4 HIPÓTESES DO TRABALHO**

- As argamassas contaminadas com os metais pesados poderão ser representadas por elementos do circuito elétrico equivalente (R, C)?
- É possível definir os principais parâmetros elétricos do circuito elétrico equivalente de uma argamassa por meio da EIE?
- A tortuosidade das argamassas poderá ser avaliada por meio da saturação das amostras durante o ensaio de absorção capilar?
- A tortuosidade influenciará no processo de difusão dos metais pesados, no processo de lixiviação, na durabilidade das argamassas e refletir na mudança microestrutural referente à formação de novos compostos hidratados (contaminação)?
- Será possível definir as relações existentes entre o processo de lixiviação dos metais pesados e as medidas de impedância elétrica?



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

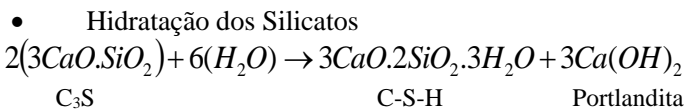
Primeiramente, esta revisão bibliográfica abordará o processo de hidratação do cimento Portland e suas interações químicas e físicas com os metais pesados. Com a introdução dos metais pesados em matrizes cimentícias, torna-se necessária a avaliação do potencial de lixiviação destes contaminantes. Desta maneira, os ensaios de lixiviação, utilizados para este fim, serão abordados. Como esta tese visa à avaliação deste potencial de lixiviação dos metais pesados por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, alguns parâmetros e propriedades elétricas serão apresentadas. Depois de conhecer alguns parâmetros elétricos, cabe compreender de que maneira eles podem ser usados para a caracterização dos materiais cimentícios. E por fim, são apresentadas as relações físicas e químicas existentes entre os ensaios elétricos e os ensaios de lixiviação, como uma maneira de compreender os mecanismos de lixiviação dos metais pesados das matrizes cimentícias.

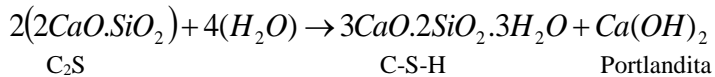
### 2.1 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Para a compreensão das interações químicas que podem ocorrer entre os metais pesados e o cimento Portland, torna-se imprescindível o estudo de todas as fases do processo de hidratação do cimento.

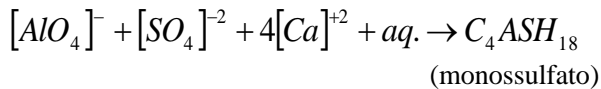
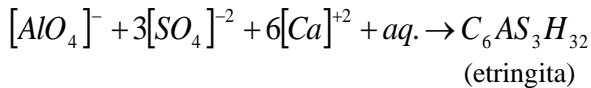
A hidratação do cimento Portland é um processo que envolve várias reações químicas exotérmicas. Os participantes deste processo são: alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), ferro-aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), óxido de cálcio livre ( $CaO$ ), sulfatos álcalis ( $K_2SO_4, Na_2SO_4$ ), sulfato de cálcio na forma de di-hidratado ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), hemi-hidratado ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ) ou sulfato de cálcio anidro integrado ao clínquer ( $CaSO_4$ ), e água ( $H_2O$ ).

De acordo com Metha e Monteiro (1994) as reações que envolvem a hidratação dos principais compostos do cimento são:





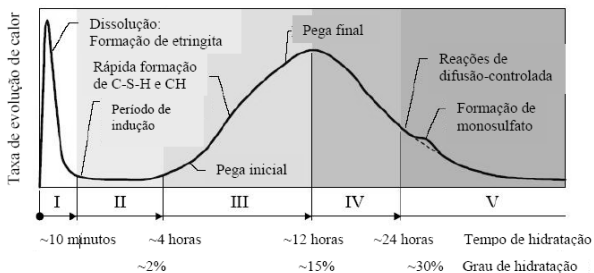
- Hidratação dos Aluminatos



Dependendo da concentração do aluminato e dos íons sulfato na solução, o produto cristalino de precipitação é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou o monossulfato de cálcio hidratado. Em soluções saturadas com íons de cálcio e hidroxila, o primeiro cristaliza-se como pequenas agulhas prismáticas, conhecida como a etringita.

Na Figura 1 é apresentada a curva de evolução da taxa de calor com a cronologia das reações químicas decorrentes da hidratação do cimento Portland.

Figura 1 - Representação esquemática da evolução de calor durante a hidratação do cimento ao longo do tempo.



Fonte: Adaptado de Esping, (2007).

Assim que o cimento entra em contato com a água, nos primeiros 10 minutos (I), ocorre a dissolução dos compostos anidros. Portanto, encontra-se grande quantidade de íons na solução. A segunda parte da curva é conhecida como período de dormência ou indução, há uma redução na taxa de hidratação dos componentes do cimento. Na parte da curva III, ocorre o maior pico de temperatura, pois há uma aceleração da hidratação devido à nucleação de crescimento dos principais produtos de hidratação, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Na fase III é que ocorre o transporte iônico, da superfície das partículas de cimento anidro para as camadas dos produtos de hidratação. A quarta parte da curva inicia após o fim de pega e está relacionada com a hidratação tardia do conteúdo restante de cimento anidro. Nesta fase, o transporte iônico é dificultado pelo crescimento das camadas de hidratação, as reações de hidratação acontecem pela difusão da água até os compostos anidros. Segundo TAYLOR (1997), a quinta parte da curva mostra um pequeno pico devido à formação de monossulfoaluminato de cálcio ou simplesmente monossulfato.

Esta curva da Figura 1 é teórica e cada fase está bem demarcada. Na prática de ensaio de calorimetria dos materiais cimentícios, estes períodos de tempo podem ser alterados ou algumas fases não podem ser verificadas, como a dissolução, que ocorre logo no primeiro contato entre o cimento Portland e a água.

Os hidratos resultantes das reações de hidratação do cimento Portland formam fases cristalinas que podem ser do tipo LDH (*layered double hydroxides*) conhecida como um hidróxido de dupla camada e as estruturas de etringita que são então chamadas de Alumino-ferrita mono ou trifásico (AFm e AFt). Segundo Baquerizo *et al.* (2014), estas fases mostram diferentes estados de hidratação dependendo da temperatura e da umidade relativa do ar em que elas estão expostas, similar ao que se observa em muitas argilas minerais. Durante o processo de hidratação, as moléculas de água podem ser incorporadas nas camadas intermediárias da fase AFm ou nos canais intermediários da fase AFt. No caso da fase AFm, dois diferentes tipos de camadas de água podem ser identificados: a água pode estar ligada quimicamente com os cátions de cálcio; ou preenchendo os espaços vazios, que são as primeiras moléculas a serem perdidas com um aumento de temperatura ou uma diminuição da umidade relativa do ar.

## **2.2 INTERAÇÕES DA MATRIZ CIMENTÍCIA COM OS METAIS PESADOS E O SEU POTENCIAL DE IMOBILIZAÇÃO DESTES CONTAMINANTES**

Para identificar o potencial de imobilização dos metais pesados em matrizes cimentícias é importante conhecer a composição química do tipo de aglomerante utilizado e conseqüentemente, a sua interação com os principais metais pesados encontrados no resíduo que será incorporado.

Os metais pesados são definidos ambientalmente como os metais de efeito tóxico aos seres vivos e quimicamente são os elementos que apresentam maior densidade atômica. Eles podem ser encontrados em resíduos de construção civil. Altos níveis de Cu e Ni são oriundos de resíduos de construção e demolição metálicos e Cr e Pb de plásticos (ZHANG *et al.* 2008). Os resíduos cerâmicos, provenientes de telhas, pigmentadas de vermelho e branco, possuem grande quantidade de metais pesados como titânio, manganês, zinco, zircônio, chumbo, cromo, vanádio, cobalto, níquel, cobre, arsênio e cádmio (PUERTAS *et al.*, 2008). A prática de incorporação dos resíduos sólidos nos materiais cimentícios, tende a revelar produtos de baixo custo monetário e de grande potencial de utilização. Entende-se como um grande potencial de utilização, um resíduo que não apresente propriedades físicas diminuídas, como por exemplo, a resistência mecânica e a durabilidade, devido à incorporação dos resíduos sólidos. Kawai *et al.* (2013) resume que os resíduos sólidos urbanos e subprodutos industriais podem ser reutilizados nos materiais de construção civil. No entanto, existe a possibilidade de contaminação desses materiais com substâncias perigosas, como os metais pesados, que afetam os humanos e o meio ambiente.

No âmbito das propriedades químicas, cabe ressaltar a interação do resíduo e o cimento Portland, aglomerante mais utilizado nas matrizes cimentícias. Vinculada à origem do resíduo, tem-se a sua respectiva participação nas reações químicas decorrentes do processo de hidratação do cimento, ou apenas a sua solidificação e seu aprisionamento dentro da matriz, sem que ocorram interações químicas entre resíduo e a matriz cimentícia. Este primeiro processo em que ocorre a interação química entre o resíduo incorporado e o respectivo aglomerante da matriz é conhecido como processo de estabilização. E



quando a incorporação só envolve o processo físico de confinamento do resíduo, denomina-se que o resíduo foi solidificado.

Existem dois mecanismos que podem atuar na redução da contaminação por meio dos metais pesados (CHRYSOCHOOU e DERMATAS, 2006):

1. Mecanismos que permitem a redução do potencial de contaminação, ou seja, a **estabilização** dos metais pesados, de altos níveis de contaminação para níveis toleráveis à saúde humana:

- Transformação de espécies tóxicas para não tóxicas (redução de Cr (VI) para Cr (III));
- Redução da mobilidade, por meio da formação de compostos altamente insolúveis, como por exemplo, a precipitação do cromato de cálcio, como um mecanismo de imobilização do Cr (VI);
- Inclusão química, por meio de algumas formas de substituições isomórficas, formando novos produtos pozolânicos como o aluminato de cálcio hidratado (CAH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH).

2. Redução da mobilidade dos metais pesados por meio do encapsulamento físico em materiais de baixa permeabilidade, cujo processo é conhecido como solidificação.

São fatores que influenciam no processo de estabilização e solidificação (E/S) dos metais pesados (CHRYSOCHOOU e DERMATAS, 2006):

- pH - As monofases do cimento formadas em pH altamente alcalino poderiam ser substituídas por etringita com o pH em torno de 11, durante todo o tempo de hidratação.

- Temperatura - também influenciará na formação de monofases ou trifases, ou seja, na conversão de monossulfatos para etringita, o composto mais estável, onde há a possibilidade da E/S dos metais pesados.

- Competição iônica - existente entre vários oxianions num sistema, o ânion dominante (principalmente sulfatos) formará a etringita, os demais formarão monofases ou irão interagir de outras formas (sorção ou inclusão física). A substituição da etringita não

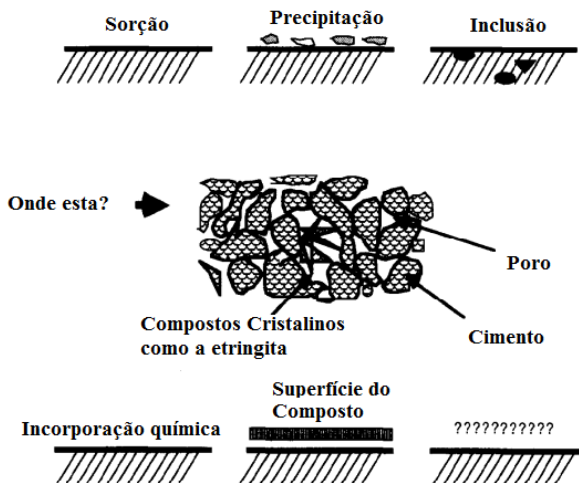
somente é possível na presença dos oxianions, como também, por metais bivalente ou trivalente.

- Carbonatação - O dióxido de carbono influencia no processo de E/S dos resíduos perigosos, devido a sua ação de dissolução da etringita. Esta dissolução decorre da diminuição do pH, mas também diretamente das reações de carbonatação.

- O dióxido de carbono influencia no processo de E/S dos resíduos perigosos, devido a sua ação de dissolução da etringita. Esta dissolução decorre da diminuição do pH, mas também diretamente das reações de carbonatação.

O processo de imobilização das espécies iônicas também depende da localização dos resíduos sólidos contaminados, no interior da matriz cimentícia (Figura 2).

Figura 2 - Localização do resíduo sólidos contaminados, no interior da matriz cimentícia.



Fonte: Adaptado de Cocke D. L. (1992).

De acordo com o autor, cada situação apresentada na Figura 2 requer diferentes ferramentas de análises das matrizes cimentícias. Quando o resíduo sólido contaminado está inserido na matriz por meio

de um processo físico, a identificação dos contaminantes pode ser feita utilizando-se técnicas como a microscopia. No caso de uma incorporação química, torna-se necessária uma avaliação da matriz por ressonância magnética nuclear (RMN), por exemplo.

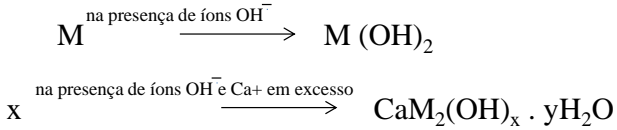
No trabalho de Song *et al.* (2013), os autores analisaram a influência do pH e da temperatura no processo de lixiviação dos metais pesados Cu, Ni, Zn e Pb, e como estes fatores influenciaram na determinação do Coeficiente de Difusividade Efetiva. O aumento de pH do líquido lixiviante diminuiu o coeficiente de difusividade, assim como, um aumento de temperatura resultou num aumento do coeficiente de difusividade. Neste estudo foram avaliados líquidos de pH 4, 7, e 10 e temperaturas de 10, 25 e 35 °C.

Dentre as interações possíveis entre os metais pesados e as matrizes cimentícias, tem-se a adsorção dos íons metálicos pelos grãos de cimento Portland. Kawai *et al.* (2013) contaminaram por meio do nitrato de chumbo pastas de cimento em pó. Os autores concluíram a partir deste experimento que quando o ensaio de desorção foi realizado de forma mais agressiva, com a adição de uma solução de cloreto de cálcio hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a quantidade de desorção do chumbo foi muito maior. Quando a solução contendo cloreto de cálcio é adicionada, ocorre facilmente reações como a descrita na Equação 1 (KAWAI *et al.*, 2013).



Esta precipitação é favorecida devido à maior solubilização dos metais pesados em ambientes muito ácidos ou básicos (extremos de pH), conhecido como caráter anfotérico dos metais pesados. Assim, a precipitação rápida dos íons metálicos na superfície dos grãos anidros de cimento, durante o período de hidratação, resulta num material gelatinoso, conhecido como C-S-H gel. Uma equação generalizada para este processo foi apresentada no trabalho de Weeks *et al.* (2008) (Figura 3).

Figura 3 - Reação química entre os íons metálicos e hidróxidos durante a hidratação do cimento Portland.



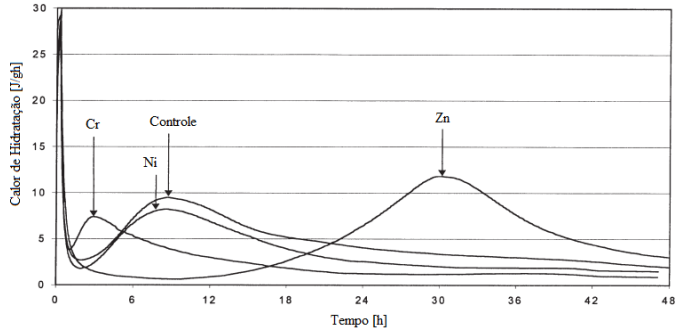
Fonte: Weeks *et al.*, 2008.

Estas reações removem os hidróxidos disponíveis na solução que circunda os grãos de cimento anidro, fato que prolonga a formação do hidróxido de cálcio, principal produto de hidratação. Assim, os autores concluíram que uma maior concentração de hidróxidos, disponível durante o processo de hidratação de uma matriz cimentícia contendo metais pesados, poderia não apresentar este atraso no tempo de hidratação.

Além da relação entre a eletrovalência dos íons metálicos com os compostos cimentícios, o raio eletrônico destes íons também interfere nas suas interações com o cimento Portland (LU, *et al.*, 2016). Compostos resultantes da hidratação do cimento como a etringita, possuem em sua composição o ferro. Os metais pesados Ni e Co são trivalentes como os íons de ferro e ainda apresentam raios atômicos semelhantes. Do ponto de vista dos autores, estes dois fatores contribuíram para a substituição iônica dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelos íons metálicos  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$ .

Para Stephan *et al.* (1999), em amostras contaminadas com Cr, Ni e Zn, nas concentrações entre 200 a 25000 ppm, o Cromo acelerou o processo de hidratação e o zinco obteve efeito contrário, retardando tal processo. Segue um dos gráficos apresentados pelos autores (Figura 4):

Figura 4 - Calor de Hidratação: Metais Cromo, Níquel e Zinco.

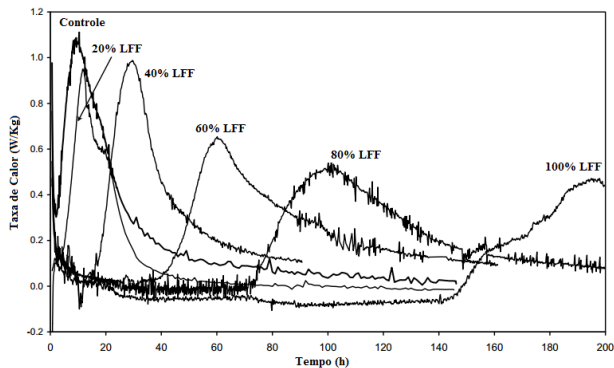


Fonte: Adaptado de Stephan *et al.* (1999).

De acordo com a Figura 4, o zinco retardou o processo de hidratação do cimento e foi o que obteve maior calor de hidratação. Já o cromo acelerou o processo de hidratação, segundo amostra de controle.

Durante a produção de zinco, tem-se como subproduto industrial um lodo contaminado com uma grande quantidade de zinco no forno de fundição. Este lodo pode ser potencialmente utilizado como agregado fino na produção de concreto (WEEKS *et al.*, 2008). Uma das principais desvantagens desta incorporação foi o atraso no tempo de início de pega dos concretos, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Taxa de calor das argamassas contendo lodo do forno de fundição, medida por um Calorímetro Isotérmico de Condução (CIC).



Fonte: WEEKS *et al.*, 2008.

O método utilizado para medir a taxa de calor, durante a hidratação das argamassas de cimento Portland, com a adição do lodo do forno de fundição, foi um calorímetro isotérmico de condução. De acordo com a Figura 5, com 80% de incorporação do lodo como agregado fino, o pico de calor gerado durante a hidratação apresentou um atraso de 90 horas aproximadamente.

De acordo com outro trabalho (MORRISON *et al.*, 2003), os íons metálicos, como o metal pesado zinco, ocasionam este retardo no tempo de hidratação de matrizes cimentícias devido à rápida formação de uma camada de hidróxido metálico gelatinoso na superfície dos grãos de cimento anidros. Esta precipitação dos íons metálicos provém do caráter anfotérico de alguns metais pesados. Os íons metálicos possuem uma maior solubilização em ambientes que apresentam extremos de pH (básico ou ácido). Este composto, gelatinoso e hidratado, de zinco e cálcio, permanece precipitado nos grãos de cimento anidros. De outro lado, as propriedades aniônicas deste composto e a superfície do C-S-H, carregada negativamente, impede a adsorção do composto formado na superfície do C-S-H (LI *et al.*, 2001). Portanto, além do caráter anfotérico dos metais pesados, a valência, ou carga elétrica de cada íon metálico influenciará de forma direta em suas interações químicas e físicas com o cimento Portland.

De acordo com Aguiar e Novaes (2002), os aluminossilicatos que compõem o cimento Portland apresentam em sua estrutura uma carga negativa para cada átomo de alumínio. O alumínio apresenta valência (3+) enquanto o silício apresenta uma valência de (4+). Esta carga negativa resultante é balanceada com os chamados cátions de compensação, normalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução, como é o caso dos metais pesados. Os aluminossilicatos são objeto de estudo na remoção de metais pesados do ambiente. A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicatos é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. O poder de troca de um cátion será maior quanto maior for a sua valência e, para os cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico. Quanto maior for o volume do íon, mais fraco será o seu campo elétrico na solução. No caso de cátions bivalentes a seletividade segue a seguinte sequência:  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

No estudo de Chen *et al.* (2007), os autores estudaram a hidratação do silicato tricálcico ( $C_3S$ ) na presença de metais pesados. E por meio da difratometria de raios-X (DRX) e da análise térmica e diferencial (ATD), foram encontrados alguns compostos como:  $Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$ ,  $Ca_2(OH)_4Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$  e  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ . Os metais pesados  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  foram adicionados às suspensões aquosas de pastas de silicato tricálcico na forma de sais, nitratos. De acordo com os autores, o  $C_3S$  é termodinamicamente instável e após o seu processo de hidratação tem-se a formação do silicato de cálcio hidratado gel (C-S-H gel) e a portlandita. Na fase gel, a continuidade da hidratação é garantida pela membrana que se forma na superfície do  $C_3S$ . Esta membrana permite a entrada das moléculas de água e a migração dos íons, devido à diferença de potencial osmótico em ambos os lados da membrana. Na fase cristalina ocorre a dissociação do silicato tricálcico, em silicatos e íons  $Ca^{2+}$ . Os silicatos formam uma camada fina na superfície dos grãos de  $C_3S$  e originam partículas de C-S-H que por sua vez precipitam e gradualmente formam agulhas e espinhos a partir da superfície do grão anidro. A nucleação e o crescimento dos cristais hexagonais de hidróxido de cálcio preenchem os espaços e as cavidades remanescentes entre os grãos.

Neste estudo, foram produzidas suspensões entre o  $C_3S$  e os metais pesados. O acompanhamento do pH da solução de  $C_3S$  e dos metais pesados, indicou uma diminuição de pH devido à hidrólise dos cátions dos metais pesados e uma menor quantidade de portlandita existente. Esta dissociação e a consequente interação química entre os íons de cálcio e os metais pesados indica um efeito pozolânico dos metais pesados em matrizes cimentícias. Além disso, ocorreu mais carbonatação durante o armazenamento das amostras. O  $CO_2$  pode ser decorrente da água original da mistura, ainda presente, ou do ar aprisionado dentro dos frascos das amostras. Além da calcita identificada, foi observada a presença de vaterite, um polimorfismo do carbonato de cálcio, indicando que os metais pesados influenciam no polimorfismo do carbonato de cálcio formado.

Por meio da análise termogravimétrica Chen *et al.* (2007) identificaram alguns picos endotérmicos que ocorreram durante o processo de aquecimento e estes picos foram atribuídos à formação de hidróxidos duplos amorfos. Como  $Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$ ,  $Ca_2(OH)_4Cu(OH)_2 \cdot H_2O$  e  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ . A presença do chumbo retardou a precipitação da portlandita e acelerou a carbonatação do  $C_3S$

devido ao valor de pH menor do meio (suspensão), resultante da hidrólise dos cátions  $Pb^{2+}$ . De acordo com a perda de massa total, o grau de reação do  $C_3S$  pode ser resumido em sequência:  $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > controle > Zn^{2+}$ . Esta sequência também é consistente com a análise de DRX, aos picos de  $C_3S$  em  $32-33^\circ 2\theta$ . Os autores ainda afirmam que os metais pesados Cr, Cu e Pb, promovem a hidratação e a carbonatação natural do  $C_3S$  e o Zn retarda a hidratação do  $C_3S$ .

Lasheras-Zubiato *et al.* (2012) também verificaram as interações existentes entre o Pb (II), Cr(VI) e o Zn (II) e o cimento Portland. No entanto, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos ocasionados a partir de uma adição de carboxymethylchitosan (CMCH). Segundo os autores, a introdução de alguns grupos funcionais hidrofílicos como o carboxílico, na cadeia do polímero, aumenta a solubilidade em pH alcalino, o que favorece a utilização deste produto em sistemas cimentícios. Algumas argamassas foram produzidas com o cimento Portland (CEM II 32,5 N), o CMCH e nitratos dos metais pesados Pb, Zn e Cr. Os autores constataram mudanças de trabalhabilidade das argamassas, já no estado fresco, devido à incorporação dos metais. O cromo reduziu a fluidez em 6%, o chumbo aumentou em 3% e o zinco deixou a mistura heterogênea, apresentando desagregação. Nas difrações de raios-X, os autores identificaram um hidróxido de zinco e um zincato hidróxido de cálcio, no pico  $28,6^\circ 2\theta$ . Estes compostos ocasionaram um atraso na formação de C-S-H gel e consequentemente uma quantidade significativa de  $C_2S$  anidro, identificada nas difrações. Este atraso refletiu no aumento do tempo de pega das argamassas e um aumento da retenção de água das argamassas contaminadas com zinco.

Neste mesmo estudo, nas argamassas contaminadas com cromo, foram identificados compostos como: cromato de potássio ( $K_2Cr_4O_{13} - 25,00^\circ 2\theta$ ), cromatita ( $CaCrO_4 - 24,56^\circ 2\theta$ ), cromato dihidratado de cálcio ( $CaCrO_4 \cdot 2H_2O - 20,60^\circ 2\theta$ ), dentre outros. O cromo provocou uma redução no tempo de pega das argamassas em 45%.

Ainda que ocorra interação química entre os metais pesados e o cimento Portland, é necessário avaliar o verdadeiro aprisionamento do metal dentro da matriz sólida. Seja este aprisionamento apenas físico ou químico (estabilização do metal pesado), ele deve ser eficaz para evitar problemas futuros de contaminação ambiental. Assim, surgem os ensaios de lixiviação que avaliam a mobilidade dos contaminantes, existentes em matrizes cimentícias ou em resíduos sólidos. Após a realização dos ensaios de lixiviação, é conhecida a quantidade de



contaminante que um material pode liberar para o ambiente e com que velocidade esta liberação ocorre (difusividade).

### **2.3 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS METAIS PESADOS**

Os ensaios de lixiviação surgiram com o intuito de avaliar a liberação, por meio do processo de lixiviação, de muitos contaminantes presentes em materiais sólidos porosos para o meio ambiente. Este processo de lixiviação de materiais perigosos para a saúde humana foi inicialmente detectado em aterros sanitários. Os resíduos sólidos urbanos podem ser classificados em perigosos e não perigosos. E para os materiais não perigosos, têm-se os materiais inertes e não inertes (NBR 10004).

Os resíduos podem ser incorporados aos materiais de construção que apresentarão diferentes destinos de utilização, ou seja, estarão expostos em ambientes com características físicas e químicas distintas. Se estes materiais de construção irão compor uma superestrutura, eles estarão expostos a ciclos de altas e baixas temperaturas, ciclos de molhagem e secagem que afetam diretamente a sua durabilidade. Em estruturas de fundação, estes materiais de construção estarão expostos de maneira mais pronunciada à lixiviação devido ao maior contato com lençóis de água. Então, além de conhecer os mecanismos de lixiviação, torna-se necessário identificar alguns fatores físicos e químicos do ambiente e, do próprio material em que os resíduos estão inseridos: pH, razão entre líquido/sólido, temperatura, tempo de contato do material com o líquido lixiviante, entre outros fatores citados por Townsend *et al.*, 2003.

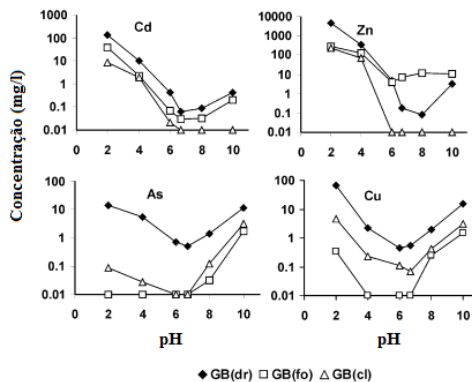
Segundo a NBR 10005 (2004), lixiviação é um processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Nos ensaios de lixiviação, partindo do princípio que haja um gradiente de concentração entre os elementos químicos presentes nas amostras submetidas ao teste e o líquido, no qual elas são submersas, haverá a liberação desses elementos por difusão, do meio com uma maior concentração de íons para o meio com uma menor concentração. Um dos fatores que influencia no processo de difusão durante os ensaios de lixiviação é o pH. O pH está intimamente ligado à quantidade de íons  $H^+$  ou  $OH^-$  e estes íons é que poderão desestabilizar alguns compostos

químicos, dependendo de suas naturezas. Quando os solos são estabilizados com cimento e expostos à chuva ácida, os íons de hidrogênio ( $H^+$ ) contidos na chuva ácida, facilmente reagirão com os produtos de hidratação do cimento como a portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), levando a uma diminuição do pH e uma dissolução gradual do  $Ca(OH)_2$  e do C-S-H (DU *et al.*, 2014).

Os ensaios de lixiviação são utilizados para a avaliação ambiental do potencial de imobilização dos metais pesados nas matrizes cimentícias. Quando o material é monolítico, o ensaio mais utilizado é o ensaio de tanque.

Existem alguns fatores físicos e químicos que podem interferir no processo de lixiviação. Dentre os fatores físicos e químicos tem-se o pH, o potencial eletroquímico das espécies iônicas (redução ou oxidação), razão líquido-sólido, a temperatura e a razão entre o líquido e a área superficial da amostra. Quando o pH é ácido ou básico (extremos de pH), a desorção dos metais aumenta, ou seja, de acordo com os autores, aumenta a solubilidade dos metais pesados e a sua lixiviação (TOWNSEND *et al.*, 2003). Esta maior solubilidade dos metais pesados em extremos de pH é conhecida como caráter anfotérico e também foi verificado por Kosson *et al.* (2014) e por Cullinamme *et al.* (1986). No trabalho de Cappuyns e Swennen (2008) também foi verificado o caráter anfotérico dos metais pesados Cd, Zn, As e Cu, como pode ser verificado na Figura 6.

Figura 6 - Caráter anfotérico dos metais pesados.



Fonte: CAPPUYNS e SWENNEN (2008).

O potencial eletroquímico também interfere na lixiviação devido à capacidade de interação química dos metais com o cimento Portland. A redução de uma espécie iônica pode auxiliar em sua solubilização e na sua conseqüente lixiviação, facilitando a formação de um novo composto hidratado e promovendo o encapsulamento do metal pesado. A razão líquido/sólido (L/S) é definida entre os volumes do material cimentício e o volume de líquido utilizado para a lixiviação. e quanto maior é esta razão, maior é a lixiviação dos elementos químicos. Assim, maior é o contato entre o material e o líquido lixiviante. Da mesma forma, acontece com a razão entre o líquido e a área superficial da amostra. Quanto maior a superfície em contato com o líquido, maior a lixiviação dos elementos químicos. Esta área superficial será diferente para amostras com formas geométricas diferentes e será maior para amostras particuladas do que para as amostras monolíticas. Já o aumento de temperatura pode aumentar a solubilização das espécies iônicas e facilitar a lixiviação.

No Brasil, o protocolo de lixiviação existente é a NBR 10005:2004, semelhante ao TCLP (*Toxic Characteristic Leaching Procedure*) descrito, dentre outros ensaios de lixiviação, pelos protocolos de lixiviação americanos, como os *batch leaching tests*. Dentre os protocolos holandeses, há o Ensaio de Tanque (*Tank Test*), o ensaio de coluna e outros (TOWSEND *et al.* 2003). O ensaio descrito pela NBR 10005 é indicado para resíduos particulados, com diâmetro menor ou igual a 9,5 mm. O ensaio de tanque é direcionado a materiais monolíticos, como uma maneira de representar melhor a realidade de aplicação dos materiais de construção em elementos estruturais que poderão ficar expostos à lixiviação.

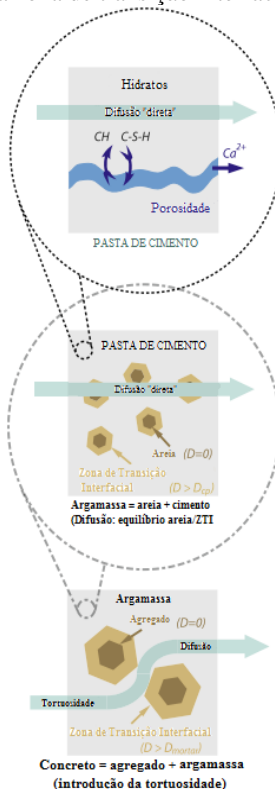
O ensaio de tanque, ou *Tank Test*, é descrito pela norma holandesa, NEN 7345. As amostras permanecem durante 64 dias em tanques, contendo água deionizada e desmineralizada, acidificada com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) até um pH de  $4,00 \pm 0,02$ . Como o material cimentício é poroso, uma vez que esteja em contato com a água, a água será absorvida. Alguns compostos ou íons, presentes no material, podem se solubilizar e lixiviar, podem sofrer dissolução e lixiviar, podem estar na superfície da amostra e por lavagem superficial também lixiviam. O fluxo de lixiviação ocorre devido a uma diferença de concentração de íons entre a amostra e o líquido. Para que este fluxo não seja interrompido por saturação do líquido e equilíbrio entre os dois meios, a

renovação do líquido dos tanques é realizada em períodos de tempo estabelecidos por norma. A forma de liberação dos contaminantes também depende da localização dos metais dentro do material monolítico (superfície ou interior do material).

Após o primeiro contato do corpo-de-prova com a água acidificada, sucedem-se oito extrações do líquido e sua renovação; para análise de pH, condutividade e identificação dos elementos que sofreram lixiviação. As extrações acontecem após as primeiras 6 horas (seis horas) de imersão dos corpos-de-prova e seguem após 24h, 54h e 4, 9, 16, 36 e 64 dias. O principal mecanismo de mobilidade dos íons das partículas sólidas para um meio líquido é a difusão.

Uma hipótese fundamental, na relação existente entre o processo de lixiviação e a difusividade, é que a difusividade dependerá de forma mais pronunciada da natureza do cimento do que da relação água/cimento (LARRARD de *et al.*, 2010). Segundo os autores, outro fator a ser considerado é a presença dos agregados. Dentro dos grãos dos agregados não ocorre difusão, mas, existem as regiões ao redor dos grãos, conhecidas como zonas de transição interfacial (ZTI) que podem ser bastante porosas. As ZTI irão favorecer a difusividade dos íons. Para os agregados de maiores dimensões, a tortuosidade também será outro fator preponderante no processo de lixiviação e difusão (Figura 7).

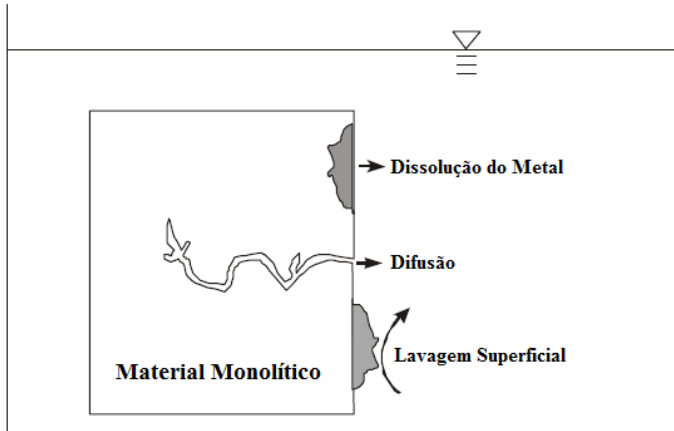
Figura 7 - O processo de difusão com a interferência da dissolução do hidróxido de sódio, a maior porosidade da zona de transição interfacial e da tortuosidade.



Fonte: Adaptado de Larrard *et al.* (2010).

Estas distinções na análise da difusão em relação às diferentes regiões de um material cimentício resultam em alguns mecanismos de lixiviação que são classificados em: lavagem superficial, difusão e esgotamento ou dissolução do metal. De acordo com a norma holandesa NEN 7345, a quantidade dos elementos químicos lixiviados para a água será avaliada e a velocidade de liberação são fatores que determinarão os mecanismos de lixiviação dos elementos químicos (Figura 8).

Figura 8 - Formas de liberação dos contaminantes no ensaio de tanque.



Fonte: Adaptado de Groot e Slood (1992).

A análise da cinética de liberação dos contaminantes determina qual destas formas de lixiviação foi preponderante durante o ensaio de tanque.

De acordo com a norma holandesa NEN 7375, essa determinação é possível a partir de três critérios:

- Inclinação da melhor reta do gráfico  $\log \epsilon$  [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] x  $\log$  tempo [h]; se a inclinação for menor do que 0,35, o mecanismo de lixiviação se resume em lavagem superficial; para inclinações maiores do que 0,65, a lixiviação dos contaminantes acontece por dissolução; para que ocorra a difusão, este coeficiente deve compreender entre 0,35 e 0,65.

- Fator de concentração;

- $R^2$  do gráfico  $\log \epsilon$  [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] x  $\log$  tempo [h].

A dissolução é relativamente um processo mais rápido do que a difusão nos poros da matriz. A lavagem superficial já ocorre no primeiro contato entre o material monolítico e o líquido lixiviante. E a difusão, como pode ser verificado na Equação 2, da Lei de Fick, será tanto maior quanto maior for a concentração do elemento químico dentro do material monolítico.

Quando é realizada a análise do gradiente de concentração dos metais pesados em matrizes cimentícias, provenientes de resíduos contaminados, esta concentração de metal é desconhecida. Por meio do

ensaio de lixiviação é possível avaliar somente a quantidade de contaminantes que lixiviaram. Alguns destes contaminantes podem ser encapsulados, de tal forma que nos diversos ensaios de lixiviação, eles não são liberados da matriz cimentícia. No entanto, para avaliar a difusividade, é importante conhecer o gradiente de concentração entre os dois meios. A quantidade inicial de contaminantes ( $C_0$ ) reflete no potencial de contaminação do resíduo.

## 2.4 COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE E TRANSPORTE DE MASSA

De maneira que a lixiviação dos metais pesados acontece por meio da difusão, principal mecanismo de transporte, o conhecimento deste processo torna-se muito importante. A difusão refletirá no fluxo do poluente dentro do material cimentício e sua liberação para o meio receptor.

O mecanismo de difusão define o movimento de espécies moleculares em fluidos, como líquido, gases e íons, de zonas de alta concentração para zonas de baixa concentração (ZHANG *et al.*, 2014). Desta forma, no cenário dos materiais cimentícios, ocorre a difusão de íons dentro do material, entre as suas diferentes fases, como também, pode ocorrer entre o material e o meio em que ele se encontra. O termo difusão é dado ao deslocamento natural de partículas num fluido, descritas pelas Leis de Fick. Para um sistema unidimensional, matematicamente se expressa (Equação 2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Onde, o termo da esquerda da equação representa o fluxo de difusão pura das espécies moleculares em relação ao tempo,  $C$  é a concentração das espécies moleculares presentes na fase líquida,  $D$  é o coeficiente de difusividade pura, das moléculas livres, e,  $x$  é uma distância intersticial, onde ocorre a difusão.

No caso dos materiais a base de cimento, Hongyan *et al.* (2015) propuseram um esquema para a análise da difusividade de uma pasta de cimento em escala microestrutural. De acordo com os autores essa análise facilita a compreensão da difusividade de um fluido dentro de uma matriz cimentícia porosa que é bastante complexa, devido às

correntes transformações químicas e físicas que ocorrem durante todo o período de hidratação do cimento.

Num ensaio de lixiviação como o de tanque, o processo de difusão das espécies químicas se inicia nas zonas de interface entre a solução que preenche os poros das argamassas e a sua fase sólida. Quando não existe um gradiente de concentração entre a solução dos poros e a fase sólida, a velocidade de lixiviação dos metais pesados diminui devido ao equilíbrio de concentração iônica dentro da matriz cimentícia (LU, *et al.*, 2016).

Desta maneira, existe uma relação de proporcionalidade entre o fluxo de uma espécie iônica e o gradiente de concentração iônica entre dois meios.

## 2.5 DEFINIÇÃO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ELÉTRICOS

A impedância elétrica é a oposição de um material frente à transmissão de uma corrente elétrica, numa corrente alternada. Quando a corrente elétrica aplicada é contínua, a impedância elétrica é igual à resistência ôhmica. A tensão e a corrente elétrica de um circuito de corrente alternada se apresentam como curvas senoidais que dependem da frequência aplicada ao circuito (Equação 3 e Equação 4):

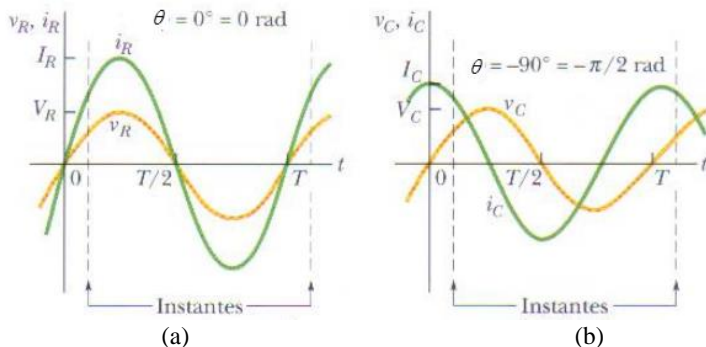
$$v(t) = V_m \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

$$i(t) = I \cdot \text{sen}(\omega t - \theta) \quad (4)$$

O argumento da senoide é a parcela “ $\omega t$ ” das equações 4 e 5, onde  $\omega$  é a frequência angular da senoide de tensão ( $v$ ) ou da senoide de corrente ( $i$ ) e  $t$  é o tempo. O ângulo “ $\theta$ ” é o ângulo de defasagem entre as senoides da tensão e da corrente elétrica (Figura 9).

Figura 9 - Senoides da corrente e da tensão elétrica (a) em fase e (b) defasadas de 90°.





Fonte: HALLIDAY/RESNICK. Fundamentos de Física. 8ª Edição, Volume 3. 2009.

Com o auxílio de um osciloscópio é possível visualizar as senoides da corrente elétrica e da tensão, de um determinado circuito, e, o ângulo de defasagem entre os sinais.

As medidas de impedância podem ser em função do tempo ou em função da frequência. As vantagens das medidas de impedância em função da frequência são (BOUKAMP *et al.*, 2004):

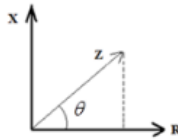
- A informação visual (configuração dos espectros);
- A disponibilidade de uma expressão analítica para a impedância (circuito);
- Uma avaliação completa do comportamento da impedância elétrica do material se utilizada uma larga faixa de frequência, e, se os dados obtidos apresentarem uma boa precisão;
- Também existem algoritmos e programas para a análise destes dados de impedância elétrica em função da frequência na bibliografia.

A desvantagem deste método é o alto custo dos instrumentos utilizados para as medições e a dificuldade de se obter medidas de qualidade e de boa precisão em regiões de baixas frequências (Hz e mHz).

Portanto, no domínio da corrente elétrica alternada tem-se a avaliação da impedância elétrica numa determinada faixa de frequência e oriundos deste seu comportamento, têm-se os espectros de impedância, formados a partir da representação cartesiana da impedância elétrica.

Na Figura 10 a impedância elétrica é representada na forma vetorial. Da representação vetorial determina-se a resistência elétrica e a reatância elétrica e o ângulo formado entre estas grandezas, (Equação 5, 6 e 7). Este ângulo encontrado no plano vetorial é o mesmo ângulo de defasagem entre as senoides de tensão e corrente, apresentado anteriormente na Equação 4.

Figura 10 - Representação vetorial da Impedância Elétrica.



$$X = |Z| \cdot \text{sen} \theta \quad (5)$$

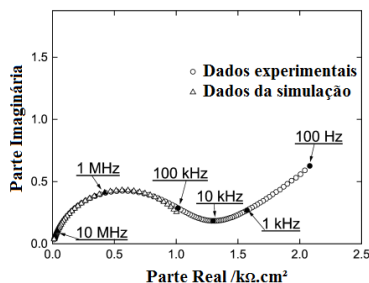
$$R = |Z| \cdot \text{cos} \theta \quad (6)$$

$$\tan \theta = \frac{X}{R} \quad (7)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (8)$$

A impedância elétrica referente à parcela da reatância elétrica é denominada impedância imaginária ( $Z''$ ) e a impedância elétrica referente à parcela da resistência elétrica é denominada impedância real ( $Z'$ ) (Equação 8). O espectro referente às parcelas real e imaginária da impedância elétrica pode ser vista na Figura 11 e também é conhecido como arco Nyquist.

Figura 11 – Espectro de impedância elétrica.



Fonte: Cabeza *et al.*, (2002).

A partir das medições de impedância elétrica dos materiais, outras propriedades elétricas passam a ser de importante conhecimento. A seguir, na Tabela 1, estão descritas as Equações destas propriedades elétricas e suas respectivas definições físicas.

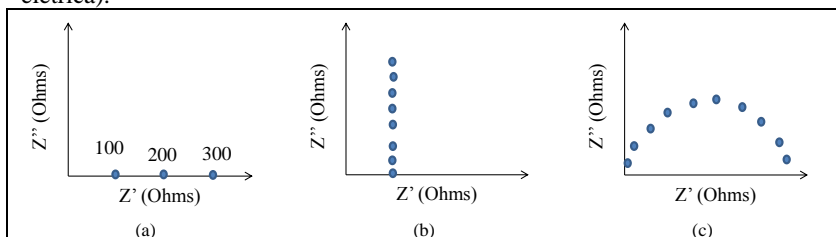
Tabela 1 - Grandezas físicas relacionadas às propriedades elétricas dos materiais.

Grandeza	Definição	Equação
Corrente elétrica ( $i$ )	Movimento de partículas carregadas eletricamente. Este movimento pode ser por condução, convecção, difusão ou deslocamento.	$i = \frac{q}{t}$ Onde, $i$ = corrente elétrica [A] $q$ = quantidade de carga [Coulomb = C] $t$ = tempo [s]
Tensão elétrica (V)	Diferença de potencial entre dois pontos.	$V = R \cdot i$ Onde, $V$ = tensão elétrica [Volts = V] $R$ = resistência elétrica [ $\Omega$ ] $i$ = corrente elétrica [A]
Resistência elétrica (R)	Impedimento que um material provoca frente à passagem de uma corrente elétrica.	$R = \frac{V}{i}$ Onde, $R$ = resistência elétrica [ $\Omega$ ] $V$ = tensão elétrica [V]

		$i = \text{corrente elétrica [A]}$
Reatância elétrica (X)	Oposição de indutores ou capacitores em relação à condução da corrente elétrica.	$X_C = \frac{1}{2\pi f C}, \quad X_L = 2\pi f L$ <p>Onde,  <math>X_C = \text{reatância capacitiva } [\Omega]</math>  <math>X_L = \text{reatância indutiva } [\Omega]</math>  <math>f = \text{frequência [Hz]}</math>  <math>C = \text{capacitância [F]}</math>  <math>L = \text{Indutância [H]}</math></p>
Resistividade elétrica ( $\rho$ )	Difere da resistência elétrica por ser uma medida elétrica independente da geometria do material.	$\rho = \frac{RA}{l}$ <p>Onde,  <math>\rho = \text{resistividade elétrica } [\Omega \cdot \text{m}]</math>  <math>R = \text{resistência elétrica } [\Omega]</math>  <math>A = \text{área da seção transversal da amostra } [\text{m}^2]</math>  <math>l = \text{comprimento da amostra [m]}</math></p>
Impedância elétrica (Z)	Oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo, ou seja, com circuito de corrente alternada (AC).	$Z = \frac{V}{I}, \quad Z = Z_L + Z_C$ <p>Onde,  <math>Z = \text{impedância elétrica } [\Omega]</math>  <math>Z_L = \text{impedância indutiva } [\Omega]</math>  <math>Z_C = \text{impedância capacitiva } [\Omega]</math>  <math>V = \text{tensão elétrica [V]}</math>  <math>I = \text{corrente elétrica alternada [A]}</math></p>
Capacitância elétrica (C)	Capacidade de um material em armazenar energia elétrica.	$C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot Z},$ <p>Onde,  <math>C = \text{capacitância [F]}</math>  <math>f = \text{frequência [Hz]}</math>  <math>Z = \text{impedância elétrica } [\Omega]</math></p>
Constante de tempo ( $\tau$ )	Tempo relacionado ao circuito RC para carregar o capacitor	$\tau = RC$ $\tau = \text{constante de tempo [s]}$

Um espectro de impedância de um material puramente resistivo apresentará uma impedância elétrica imaginária nula (Figura 12a). Do contrário, um material puramente capacitivo, apresentará um espectro típico da Figura 12b e se um material apresentar propriedades resistivas e capacitivas apresentará um espectro típico de impedância elétrica, apresentado na Figura 12c.

Figura 12 - Espectros modelos de um a) material puramente resistivo, b) material puramente capacitivo e, c) material resistivo e capacitivo (impedância elétrica).



A partir destas definições das principais grandezas físicas elétricas que serão utilizadas neste trabalho, serão apresentados a seguir, os principais modelos de circuitos elétricos que poderão ser aplicados ao estudo dos materiais.

## 2.6 MODELOS BÁSICOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS

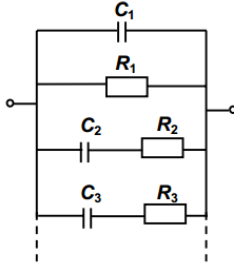
Os modelos de circuitos apresentados a seguir são exemplos de modelos eletroquímicos básicos que podem representar alguns fenômenos físicos que ocorrem nos materiais cimentícios.

- **Modelo de Maxwell**

Neste modelo da Figura 13, as correntes conduzidas pelos ramos se somam, devido à disposição dos parâmetros elétricos em paralelo.

Figura 13 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Maxwell.

$$Z(i\omega) = \left\{ R_1^{-1} + i\omega C_1 + \sum_{k=2}^n \left[ R_k + (i\omega C_k)^{-1} \right]^{-1} \right\}^{-1}$$



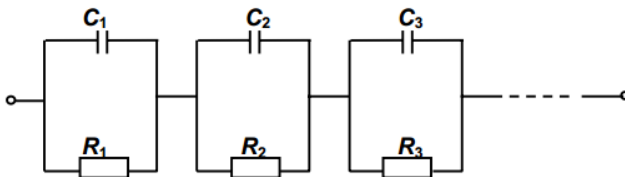
- **Modelo de Voigt**

Este modelo consiste em malhas de impedância conectadas em série.

O fluxo de corrente elétrica é igual para todas as malhas e os fenômenos modelados por cada malha se iniciam instantaneamente. O modelo de Voigt (Figura 14) é utilizado em amostras de massa sólida.

Figura 14 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Voigt.

$$Z(i\omega) = \sum_{k=1}^n \left( R_k^{-1} + i\omega C_k \right)^{-1}$$



Materiais policristalinos com uma composição uniforme dos grãos e regiões bem definidas, entre grãos, mostram um arco Nyquist que representa o limite dos grãos e, outro arco que representa os grãos (matriz). Este fato independe da uniformidade dos grãos e da espessura

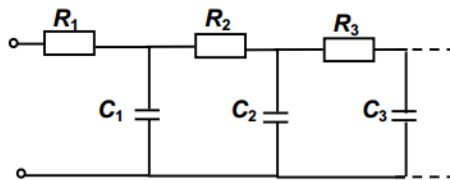
das regiões dos limites dos grãos (VLADIKOVA D., 2004). O número de arcos é definido pelo número de constante de tempo ( $\tau$ ) existentes no circuito elétrico e a sua sobreposição. Ou seja, quando as constantes de tempo (também conhecidas como elemento de fase do circuito elétrico) são muito próximas, os arcos acabam sofrendo sobreposição e assim, formam apenas um arco no espectro. O número de circuitos RC, dispostos em série, de acordo com o modelo de Voigt, será tanto maior quanto maior a heterogeneidade dos materiais sólidos.

- **Estrutura de “Ladder”**

Este modelo apresentado na Figura 15 consiste em uma série de núcleos correspondentes aos fenômenos modelados que ocorrem sucessivamente, um após o outro. O modelo apresenta uma estrutura típica de uma escada.

Figura 15 - Circuito elétrico de acordo com o Modelo de Progressão (Escada).

$$Z(i\omega) = R_1 + \frac{1}{i\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{i\omega C_2 + \dots}}}$$



## 2.7 VALIDAÇÃO DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Para a validação dos dados de impedância elétrica, alguns algoritmos já foram desenvolvidos na bibliografia e já são bem conhecidos para a otimização dos dados e para o cálculo dos erros

entre os dados experimentais e os dados simulados da impedância elétrica.

As transformações de *Kronig - Kramers* (K-K) permitem avaliar a qualidade dos espectros de impedância a partir da análise da interdependência das parcelas real e imaginária do espectro da impedância elétrica, dos dados experimentais obtidos (Equação 9). As transformações K-K auxiliam na verificação do atendimento das seguintes condições:

- Causalidade: a resposta elétrica deve estar relacionada apenas à excitação do sinal (inexistência de ruídos);
- Linearidade: as respostas obedecem ao princípio da superposição;
- Estabilidade: o sistema não pode mudar com o tempo e nem oscilar quando o sinal é removido;
- Finitude: a resposta elétrica é finita para todos os valores da frequência angular ( $\omega$ ), incluindo  $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ .

Esta última condição, na prática não é crítica. Embora, a condição de estabilidade é a chave principal para o processo de validação dos dados.

$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (9)$$

Determina-se da Equação 9, a impedância elétrica real ( $Z_r$ ) a partir da impedância imaginária ( $Z_i$ ) e vice-versa. A partir dos resultados obtidos das transformações de K-K, obtêm-se os resíduos (erros) calculados entre as parcelas real e imaginária dos dados experimentais e as parcelas real e imaginária determinadas pela relação K-K (real e imaginária).

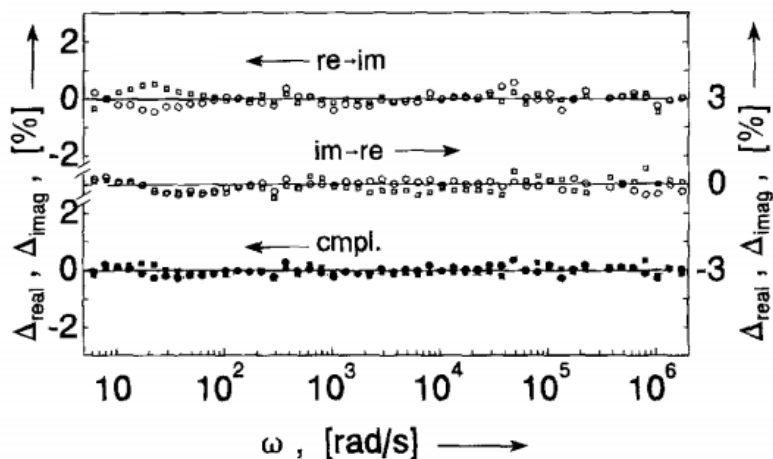
Quando os resíduos são espalhados aleatoriamente em torno do eixo da frequência angular (BOUKAMP, 1995) e apresentam menores erros gerados, as relações K-K são aceitas. Quando os resíduos mostram um desvio sistemático do eixo horizontal, as condições das transformações K-K não são verificadas e se torna necessário a avaliação da existência de erros sistemáticos devido à configuração do equipamento ou a escolha do circuito modelo é inapropriada.



O intervalo de integração das relações K-K é limitado a uma faixa de frequência experimental e isso implica em erros e, até a não verificação das relações de K-K. Para solucionar tal problemática, Boukamp (1995) recomenda a interpolação do espectro de impedância, dos dados experimentais, a partir da equação da impedância de um circuito constituído de vários elementos Voigt em série, visto que o modelo de Voigt atende às transformações K-K. A qualidade da interpolação definirá se os dados experimentais são transformáveis por *Kronig - Kramers*.

Na Figura 16, estão mostrados os resíduos gerados a partir das transformações K-K.

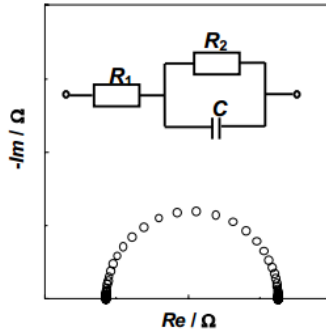
Figura 16 - Resíduos encontrados a partir das transformações de *Kronig-Kramers* (K-K).



Fonte: Adaptado de Boukamp, 1995.

Uma técnica bastante avançada para a determinação do número de constantes de tempo, presente em um espectro de impedância elétrica é a análise DIA (*Differential Impedance Analysis*). Esta técnica analisa a dependência da frequência e a constante de tempo existente em cada circuito modelo (VLADIKOVA e STOYNOV, 2004).

Figura 17 – Circuito elétrico modelo de Voigt.



Fonte: VLADIKOVA e STOYNOV, 2004.

Para um circuito como o apresentado na Figura 17, a impedância elétrica será:

$$Z(i\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\omega R_2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10)$$

Desde que a frequência seja conhecida, a Equação 10 pode ser apresentada na seguinte forma paramétrica:

$$V(\omega) = \left| R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2\tau^2}; \frac{\omega R_2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right| \quad (11)$$

Onde,  $V(\omega)$  é um vetor de parâmetros. Como DIA será uma análise diferencial da impedância, as derivadas das parcelas real e imaginária, deste vetor, serão:

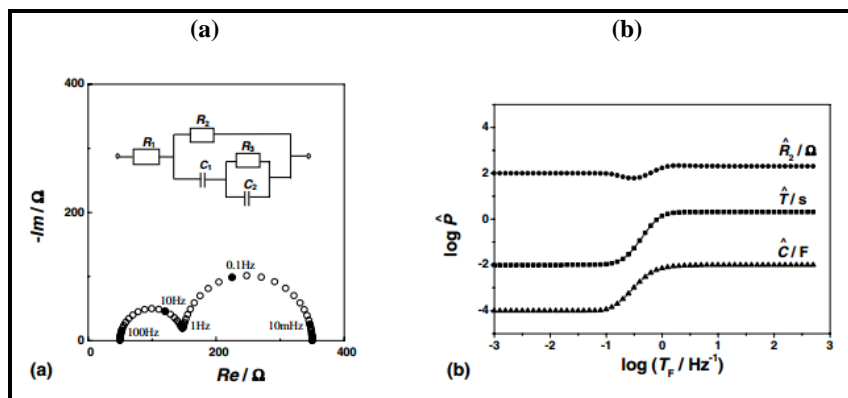
$$\frac{d \operatorname{Re}(\omega)}{d\omega} = -R_2 \frac{2\omega\tau^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \quad (12)$$

$$\frac{d \operatorname{Im}(\omega)}{d\omega} = -R_2\tau \frac{2\omega\tau^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \quad (13)$$

Por meio do gráfico da constante de tempo em função do período ( $T=1/f$ ), é possível a identificação do número de constante de tempo do modelo de circuito ( $\tau$ ).

Na Figura 18 estão apresentados os gráficos gerados a partir da análise DIA, onde, faz-se a análise do comportamento dos parâmetros elétricos ( $R$ ,  $C$ , e  $\tau$ ), em função do período ( $T = 1/f$ ).

Figura 18 – a) Análise DIA para um circuito de Maxwell e b) a identificação da constante de tempo através do comportamento dos parâmetros em função da frequência.



Fonte: Vladikova D. e Stoynov Z, 2004.

O circuito elétrico apresentado na Figura 18a é do modelo de Maxwell e, de acordo com o número de parâmetros elétricos existentes no circuito, têm-se duas constantes de tempo ( $\tau_1=R_2C_1$  e  $\tau_2=R_3C_2$ ). Estas duas constantes de tempo podem ser identificadas através do gráfico da Figura 18b, identificadas através dos dois patamares bem definidos.

Esta influência da frequência, nos parâmetros elétricos de um modelo, permitirá a elaboração de um de circuito elétrico equivalente para as amostras ensaiadas.

Os softwares utilizados para a simulação dos dados de impedância elétrica foram o MatLab® e o software EISA (Electrical Impedance Spectroscopy Analyser), este último, disponível gratuitamente (open source) pelos autores (Bondarenka A. S. e Ragoisha G. A., 2005).

Para as simulações, o EISA utiliza o algoritmo desenvolvido por Lavenberg e Marquardt, bastante conhecido na bibliografia para simular dados de impedância elétrica (BOUKAMP, 1995; BOUKAMP *et al.*, 2004; VLADIKOVA D., 2004). O algoritmo de Levenberg-Marquardt é um poderoso algoritmo de otimização de mínimos quadrados não lineares. No software ainda existem outros algoritmos de otimização como o de *Powel* e de *Newton*. Todos estes algoritmos procuram minimizar uma função objetivo, geralmente a soma dos mínimos quadrados complexos, entre os valores experimentais e o modelo simulado.

A principal vantagem de utilização do EISA em relação ao MatLab® foi a disponibilidade de vários algoritmos de otimização, prontos para o uso e, modelos de circuitos também disponíveis para as simulações. Este software serviu de instrumento de análise para muitos trabalhos científicos na área de espectroscopia de impedância eletroquímica (Malashchonak *et al.*, 2016; Chulkin *et al.*, 2017; Aniskevich *et al.*, 2016, entre outros).

O software EISA possui livre acesso e faz parte de um software muito mais completo, onde a análise da espectroscopia de impedância eletroquímica é realizada em três dimensões (comercial) (RAGOISHA e BONDARENKO, 2005).

## 2.8 FENÔMENOS FÍSICOS QUE INFLUENCIAM NOS MODELOS DE CIRCUITO ELÉTRICO

As medidas de impedância elétrica são não destrutivas e avaliam *in situ* os fenômenos físico-químicos aos quais os materiais cimentícios podem estar sujeitos.

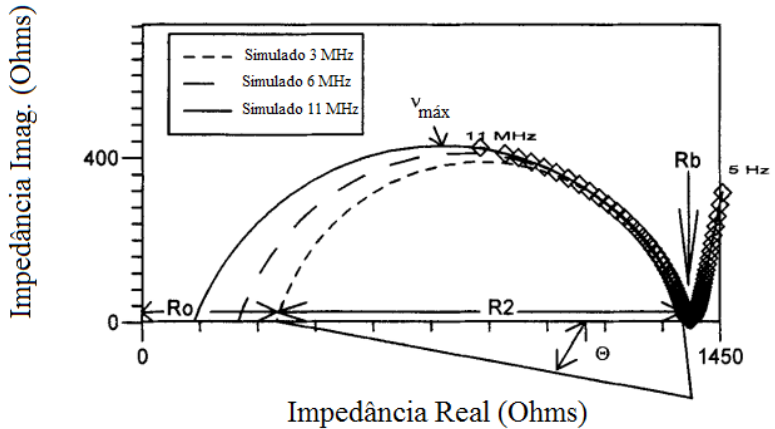
De acordo com Christensen *et al.* (1994), a maior desvantagem do método é diferenciar os fatores responsáveis à condução da corrente elétrica, uma vez que o material cimentício é formado por pasta – composto de uma fase porosa condutiva, dispersa numa matriz resistiva, contendo grãos de cimento anidro e produtos hidratados.

No espectro de impedância elétrica, como pode ser verificada na Figura 19, a frequência aumenta da direita para a esquerda (origem) do gráfico. Então, a origem do espectro de impedância é a região das maiores frequências. A resistência específica do material cimentício,  $R_b$ ,

é a medida mais confiável do espectro de impedância e é representada pelo ponto de interseção do espectro com o eixo das coordenadas.

A resistência elétrica de corte,  $R_0$ , refere-se à região de alta frequência. Em altas frequências, a amostra pode estar sujeita a efeitos capacitivo-indutivos do suporte da amostra. Estes efeitos alteram os diâmetros dos espectros de impedância (Figura 19) de acordo com a frequência de corte adotada. Desta maneira, torna-se importante, na análise dos materiais por meio da impedância elétrica, definir uma frequência de corte, para que os espectros das amostras sejam analisados sob mesmas circunstâncias.

Figura 19 - Principais parâmetros elétricos identificados num espectro de impedância elétrica.



Fonte: Adaptado de Christensen (1994).

Os principais parâmetros elétricos ( $R$  e  $C$ ) dos circuitos modelos representam fisicamente os seguintes fenômenos (VLADIKOVA D., 2004):

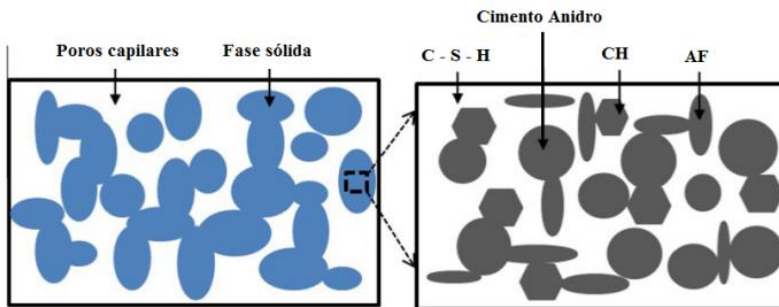
- Resistência – perdas de energia, dissipação de energia e barreira de potencial;
- Capacitância – acumulação de energia eletrostática, acumulação de carga.

A barreira potencial pode ser a região de interface entre dois materiais onde pode ocorrer a difusão de elétrons. Esta difusão dos

elétrons nesta região de interface acaba por resultar no acúmulo de íons na interface, impedindo a passagem da corrente elétrica.

De acordo com a sua natureza elétrica, os materiais cimentícios não conduzem corrente elétrica. No entanto, quando o campo elétrico é imposto num material cimentício, constituído por diferentes fases (sólido, líquido, vapor e gel), a corrente elétrica será conduzida por meio das fases de maior condução elétrica (líquida e vapor). A fase gel também apresentará uma boa condução elétrica, mas representará um elemento capacitor, ou seja, esta fase armazenará energia elétrica (Figura 20). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pastas de cimento mostram que esta matriz cimentícia é formada principalmente por duas fases: uma fase é altamente condutiva e composta por poros capilares; a outra fase é de baixa condutividade e composta pelas fases sólidas (LIU *et al.*, 2013).

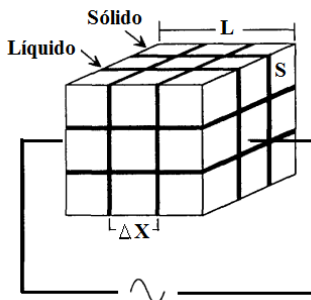
Figura 20 – Modelo da composição de uma pasta de cimento e a composição da fase sólida.



Fonte: Adaptado de Liu Z. *et al.*, 2013.

Modelos de medição das propriedades elétricas durante o processo de hidratação do cimento Portland tem sido objeto de estudo, por ser uma técnica que pode ser usada para a investigação da interação da zona interfacial sólido-líquido (XIE *et al.*, 1992). Esta região específica, onde o líquido está em contato com a superfície da parte sólida, é conhecida como dupla camada ou camada difusiva. A dupla camada apresenta diferentes composições iônicas e microestrutura distinta em relação ao líquido, devido a sua adsorção na superfície do sólido. Este fato acarreta diferentes cargas iônicas na superfície do sólido e respostas elétricas distintas (Figura 21).

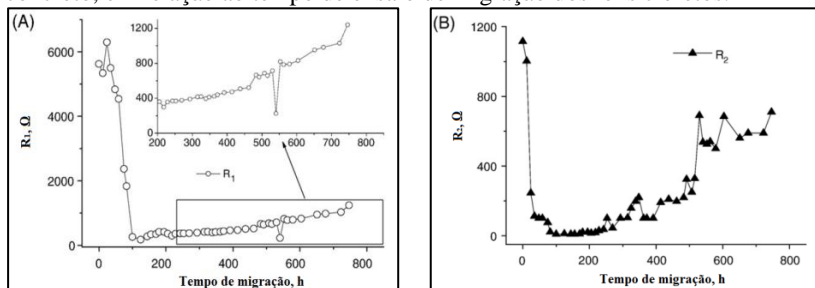
Figura 21 – Modelo físico de uma partícula elementar de um material poroso e suas regiões de interface sólido-líquido.



Fonte: Adaptado de Xie *et al.*, 1992.

A espectroscopia de impedância eletroquímica se mostrou sensível às mudanças microestruturais de concretos em experimentos como o de Sánchez *et al.* (2008). A faixa de frequência utilizada foi de 1 kHz até 1 MHz. Os autores concluíram que no início do ensaio de migração dos íons cloratos, ocorreu uma diminuição da resistência elétrica dos concretos e um aumento da condutividade elétrica devido à presença dos íons cloratos. Após 400 h de ensaio (Figura 22), com a presença dos íons cloratos no concreto ocorre a formação de novas fases sólidas, principalmente nas paredes dos poros, diminuindo os seus diâmetros. Este refinamento ocasionou um aumento das resistências elétricas e das capacitâncias e foi comprovado pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

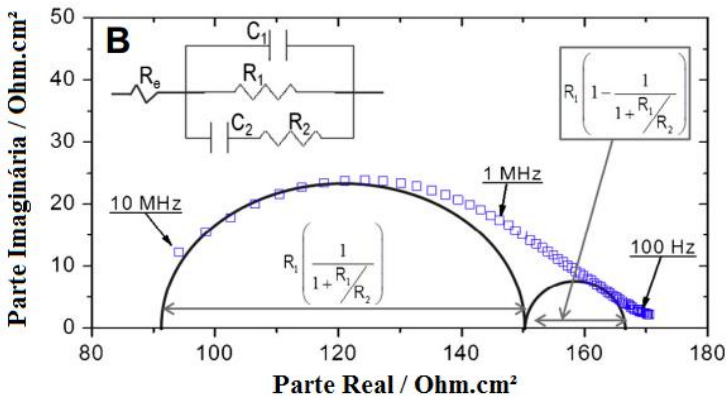
Figura 22 - (A) Resistência elétrica do concreto e (B) Capacitância elétrica do concreto, em relação ao tempo de ensaio de migração dos íons cloratos.



Fonte: Adaptado de Sánchez *et al.* (2008).

No estudo realizado por Díaz *et al.* (2013), os autores descreveram um modelo de circuito elétrico, composto por parcelas resistivas e capacitivas, das pastas de cimento Portland que foram submetidas ao ensaio de migração dos íons cloretos. Estes parâmetros elétricos foram bem detalhados para melhor compreender a penetração dos íons cloretos nos materiais cimentícios. O modelo do circuito elétrico está representado na Figura 23.

Figura 23 - Detalhe das medidas de impedância aos 37 dias de cura das pastas de cimento mostrando o circuito elétrico equivalente.



Fonte: Adaptado de Díaz *et al.*, 2013.

### 2.8.1 Efeito da dupla camada elétrica

A dupla camada elétrica existente nas matrizes cimentícias consiste, principalmente, na fase de C-S-H gel, formada ao redor dos grãos anidros de cimento ou na zona limite entre a pasta de cimento e os poros. Estas regiões de gel são as principais parcelas capacitivas de uma matriz cimentícia. Cabe ressaltar que esta fase gel estará situada em regiões de interface (pasta-grão de cimento anidro ou pasta-poros) e as regiões de interface são bastante relevantes na condução da corrente elétrica. Assim, o efeito da dupla camada capacitiva também é importante nas medidas de impedância elétrica.



## 2.8.2 Influência das adições nas medidas de Impedância Elétrica

Além da utilização do cimento Portland, outras adições começam a fazer parte da composição de concretos e argamassas. Estas adições alteram a constituição química dos materiais cimentícios e propiciam alterações microestruturais que são sensíveis a algumas propriedades elétricas. A substituição parcial (50 e 70%) do cimento por escória de alto forno resultou na diminuição da condutividade elétrica de concretos (LUBECK *et al.*, 2012). Esta diminuição da condutividade elétrica decorre da capacidade dos silicatos da escória de alto forno de se combinarem com os álcalis que estão presentes na solução dos poros, ocasionando uma diminuição da concentração iônica dos poros. Portanto, a concentração iônica da solução dos poros influencia diretamente na condutividade elétrica das argamassas.

Wen e Chung (2001) avaliaram mudanças na constante dielétrica das pastas de cimento Portland (tipo I) produzidas com a incorporação de sílica ativa, fibras de carbono, fibras de aço e látex (copolímero butadieno estireno). Segundo os autores, a constante dielétrica é a propriedade de um material que relaciona o momento de dipolo elétrico por unidade de volume, também conhecido como polarização ou susceptibilidade elétrica. O momento de dipolo elétrico acontece quando as partículas de um material se orientam eletricamente devido à passagem de uma corrente elétrica, formando um polo positivo e um polo negativo. A faixa de frequência utilizada foi de 10 kHz – 1MHz. As constantes dielétricas foram avaliadas em três valores de frequência: 10 kHz, 100 kHz e 1MHz. As pastas tinham apenas 2 mm de espessura e foi aplicada uma tensão de 1000 V. Com os valores da constante dielétrica da amostra em relação à constante dielétrica no vácuo os autores determinaram a constante dielétrica relativa.

Os autores concluíram que a sílica ativa diminuiu a constante dielétrica das pastas de cimento. No entanto, este resultado não era esperado. A sílica é conhecida por diminuir o volume de vazios da pasta de cimento e esta diminuição do volume de vazios ocasiona um aumento da constante dielétrica. No entanto, quando se discute a constante dielétrica de um material heterogêneo, cada fase irá contribuir com a sua constante dielétrica específica. Com a adição da sílica ativa, cuja constante dielétrica é menor do que a do cimento, a pasta poderá apresentar uma menor constante dielétrica. Em relação às fibras de carbono e ao látex, ambas as adições ocasionaram um aumento da

constante dielétrica. Portanto, a constante dielétrica, caracteriza diferentes composições das matrizes cimentícias. Por meio da constante dielétrica é possível distinguir adições incorporadas às matrizes cimentícias, por exemplo.

Assim, diferentes propriedades elétricas podem ser correlacionadas com o processo de hidratação do cimento Portland (resistência elétrica), adições incorporadas às matrizes cimentícias (constante dielétrica), possíveis participações dos resíduos e dos metais nas reações químicas de hidratação e de atividades pozolânicas nas matrizes cimentícias (condutividade elétrica da solução que preenche os poros), dentre outros parâmetros que serão definidos posteriormente neste trabalho, como a impedância elétrica. A matriz de cimento Portland, num modelo teórico, onde a matriz não apresenta poros, é representada por um elemento capacitivo. Os poros da argamassa representam elementos resistivos e a medida que estes poros estejam preenchidos por solução iônica, esta solução representará a fase condutiva das argamassas. Na região de interface poros-matriz, pode ocorrer a formação da fase gel e esta representa um elemento capacitivo.

O

A espectroscopia de impedância eletroquímica também pode ser utilizada para a determinação da impedância dos poros de eletrodos porosos (Equação 14).

$$Z_{poros} = (R|Z|)^{1/2} e^{j\phi/2} \quad (14)$$

Neste trabalho, de Levie (1967),  $Z$  e  $\phi$  são a impedância e o ângulo de fase, respectivamente,  $R$  é a resistência por unidade de comprimento, profundidade do poro e  $j$  é a parcela imaginária da impedância ( $\sqrt{-1}$ ). O autor utilizou dois eletrodos distintos: o primeiro era de platina (Pt) e o outro de platina preta, puramente capacitiva. No eletrodo puramente capacitivo, o ângulo de fase foi de  $45^\circ$  ( $\pi/4$ ), enquanto que para o outro eletrodo o ângulo de fase foi de  $78^\circ$ , porque a superfície de platina não era puramente capacitiva.

A porosidade influencia diretamente na densidade do material cimentício. E a densidade do material cimentício é relacionada à constante dielétrica do material. No estudo de Chaipanich (2007), a densidade foi relacionada à constante dielétrica para avaliar as alterações microestruturais dos materiais cimentícios contendo titanato

zirconato de chumbo - PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ ), e sílica ativa. A constante dielétrica foi maior nos compósitos com maior teor de PZT e sílica ativa.

De acordo com o autor, devido à escala nanométrica das partículas de sílica ativa, esta adição nos compósitos resultou numa estrutura cimentícia mais densa.

Segundo Liu *et al.* (2013), a estrutura porosa de uma material cimentício pode ser avaliada e descrita de uma maneira geral por meio da equação de Archie (Equação 15), cujas variáveis dependem da condutividade da solução dos poros e a condutividade elétrica do material. Estes parâmetros podem ser obtidos com a utilização da espectroscopia de impedância eletroquímica.

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \phi_{cp}^n \quad (15)$$

Onde,

$\sigma_t$  = condutividade do material poroso;

$\sigma_0$  = condutividade da solução dos poros;

$\phi_{cp}^n$  = porosidade capilar do material poroso;

$n$  = expoente conhecido como fator de forma ou expoente crítico e determinado pela tortuosidade e constrictividade da estrutura dos poros, cujos valores variam de 1 a 2.

De maneira semelhante à tortuosidade, também é possível determinar o fator de conectividade dos poros de uma matriz cimentícia utilizando-se as medidas elétricas de impedância.

### 2.8.3 Variáveis existentes nos ensaios de impedância elétrica

#### • Influência da interface amostra eletrodo

A influência da interface amostra eletrodo, também é denominada como o efeito de camada dupla e, é sempre mencionado nos trabalhos de espectroscopia de impedância eletroquímica (RAVIKUMAR e NEITHALATH, 2013; DÍAZ *et al.*, 2013; FAYALA *et al.*, 2013; KEDDAM *et al.*, 1997; LOCHE *et al.*, 2005; SÁNCHEZ *et al.*, 2008, etc.).

Como já foi mencionada anteriormente, em altas frequências, a amostra pode estar sujeita a efeitos capacitivo-indutivos do suporte da

amostra. Para evitar estes efeitos, devem ser utilizados eletrodos de material altamente condutivo, como o cobre ou, manter uma camada de ar entre a interface amostra-eletrodo (CHRISTENSEN *et al.*, 1994).

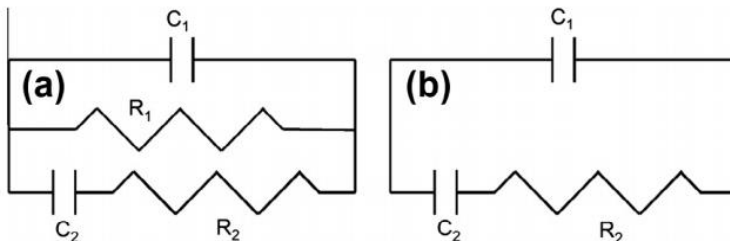
Para os modelos de circuitos elétricos, o efeito da dupla camada é representado por uma simples capacitância, em série com uma resistência elétrica.

Hope *et al.* (1985) verificaram que a resistividade do concreto é influenciada pela relação a/c, teor de umidade e temperatura. Os autores conseguiram constatar esta influência por meio de amostras prismáticas de diferentes dimensões. Para as medidas de resistividade, inicialmente, os eletrodos foram simplesmente presos na superfície do concreto. No entanto, devido a não uniformidade do contato entre os eletrodos e a superfície do concreto, os resultados obtidos apresentaram erros. Para melhorar o contato, foi produzido um meio condutor, composto por um gel, feito com 2 % de ágar em água.

Dentre os métodos de medição, em amostras prismáticas de concreto auto adensável, o eletrodo utilizado por Nunes *et al.* (2013) foi uma tela de aço, embebida dentro do corpo-de-prova.

Algumas pesquisas, utilizando a espectroscopia de impedância, delinearão metodologias que abordassem o contato direto entre amostra e eletrodo e, o não contato entre ambos. No trabalho de Ferrándiz-Mas e García-Alcofel (2013), os autores utilizaram eletrodos de grafite. A diferença entre os métodos de contato e o de não contato foi a colocação de uma folha de poliéster entre a argamassa produzida com poliestireno e o eletrodo de grafite. Desta forma, os circuitos elétricos equivalentes foram apropriados à configuração de cada método (Figura 24):

Figura 24 - (a) Circuito equivalente para o método de contato e (b) para o método de não-contato.



Fonte: FERRÁNDIZ-MAS , GARCÍA-ALCOCEL (2013).

Os dois circuitos apresentados na Figura 24, seguem o modelo de Maxwell. O método de não contato se diferencia do método de contato através da resistência R1. Este fato sugere que o efeito do eletrodo de grafite, neste caso, contendo uma folha de poliéster entre o eletrodo a amostra, é representado por um elemento resistivo.

O método de não contato, segundo os autores, seria mais sensível às diversas configurações da estrutura cristalina de um material cimentício: poros interligados, poros isolados, zona de interface agregado-pasta, etc. No entanto, muitos trabalhos de pesquisa utilizam o método de contato no ensaio de impedância elétrica (KUO *et al.*, 2013; RAVIKUMAR e NEITHALATH, 2013; SCHWARZ *et al.*, 2007; CABEZA *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 1999) e por meio do próprio método, é possível identificar a parcela resistiva referente ao contato entre o eletrodo e a amostra cimentícia.

#### • **Influência da Faixa de Frequência utilizada**

As regiões de alta frequência são importantes para avaliar o efeito dos eletrodos nas medidas de impedância elétrica. No entanto, de acordo com Christensen *et al.* (1994), quando o material em estudo é predominantemente resistivo (materiais cimentícios), esta resistência devido à interface do eletrodo é praticamente desprezível.

Loche *et al.* (2005) também avaliaram a migração de cloretos em argamassas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores utilizaram o equipamento Solartron 1285, numa faixa de frequência entre 50 mHz – 10 MHz. As argamassas foram produzidas em moldes de madeira (150 x 150 x 180 mm) e imersas durante 90 dias numa solução básica, contendo NaOH e KOH. Depois da cura nesta solução, uma amostra cilíndrica foi extraída da região central desta argamassa e submetida ao ensaio elétrico. Os autores concluíram que a resposta da impedância depende da faixa de frequência utilizada. Na faixa de frequência entre 2 kHz e 5 MHz, um amplo arco de impedância foi obtido e este arco foi atribuído à estrutura do material cimentício, composto por um circuito equivalente RC em paralelo. Na faixa de menor frequência, entre 5 Hz até 2 kHz, um outro pequeno arco foi verificado, decorrente da presença dos íons cloretos nas argamassas. Segundo os autores, a técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica é eficiente, porque, juntamente com a cronoamperometria

e a porosimetria, ela permite avaliar características da microestrutura do material.

- **Influência da tensão aplicada**

No experimento de Díaz *et al.* (2013), foram utilizados dois regimes de imposição da corrente elétrica. No primeiro regime foi aplicada uma corrente elétrica contínua e no segundo foram utilizados pulsos elétricos. Para garantir fluxos similares de corrente, em ambos os regimes a densidade da corrente elétrica foi mantida em  $0,3 \text{ mA.cm}^2$ . No entanto, a ocupação dos íons cloretos nos poros depende do fluxo de cargas através da amostra cimentícia. Ao longo do tempo, os autores perceberam que a ocupação dos poros da amostra por íons cloretos apresentava uma distribuição desigual. Enquanto o regime de corrente contínua força a locomoção dos íons cloretos por meio através dos poros conectados, o regime de pulsos elétricos envolve também os poros não conectados. Portanto, no regime de pulsos elétricos ou no regime de corrente elétrica alternada, tem-se uma maior abrangência da amostra a ser estudada e no caso do ensaio de migração, este regime foi o responsável pela maior concentração de íons cloretos na pasta de cimento, ocasionando a pior situação possível para um ensaio de durabilidade do material em estudo.

De acordo com estudos de Kuo *et al.* (2013) uma maior tensão aplicada resulta em menores resistividades elétricas. Neste trabalho esta variação da resistividade elétrica foi verificada entre as tensões de 50 V e de 100 V. Então, é importante fixar uma tensão a ser utilizada em todo o plano experimental, para que as resistividades elétricas não sejam alteradas devido às mudanças na tensão da corrente elétrica.

Portanto, uma matriz cimentícia mais porosa, contendo uma solução iônica preenchendo todos estes poros, apresentará uma condutividade elétrica maior. Quanto maior for o gradiente iônico entre a pasta e a solução dos poros, maior a difusão dos íons dentro da matriz. Quando a porosidade da matriz cimentícia for maior, menor será a sua resistência mecânica. Esta diminuição da resistência mecânica pode ser decorrente de uma maior relação água/aglomerante, que resultará em maiores condutividades elétricas de uma matriz cimentícia nas primeiras idades. Todas estas características microestruturais já foram estudadas por outros pesquisadores por meio de medidas elétricas e serão abordadas separadamente nos itens a seguir.

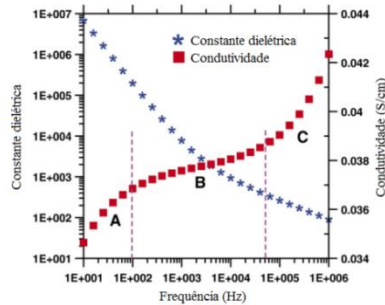
## 2.9 REDE DE POROS

Como as mudanças microestruturais dos materiais cimentícios podem ser avaliadas por meio dos ensaios de impedância elétrica, uma alteração da porosidade, propriedade que influencia na microestrutura das matrizes cimentícias, também poderá ser verificada por meio das medidas elétricas. As medidas elétricas dos materiais cimentícios, como a resistividade, estão relacionadas à porosidade, natureza dos poros e a sua configuração. O sistema de poros por sua vez é diretamente dependente do processo de hidratação. A conectividade destes poros é que permitirá a entrada de substâncias deletérias em concretos e em argamassas.

A porosidade de um concreto, afeta em determinadas propriedades deste, como: a absorção acústica e a condutividade hidráulica (NEITHALATH, 2007). Os ensaios elétricos de Neithalath, (2007) foram realizados entre 1 Hz de frequência até 10 MHz, cujo sinal era de 250 mV. A partir dos espectros de impedância verificou-se a resistência elétrica dos concretos, cujos valores correspondiam ao ponto de interseção entre o arco e o eixo real do espectro. Com esta resistência foi determinada a condutividade elétrica efetiva, cuja frequência correspondente foi considerada como uma frequência crítica. Outro parâmetro avaliado pelo autor foi a constante dielétrica que aumenta para valores mais baixos de frequência. O comportamento da constante dielétrica em relação à frequência pode ser explicado por meio das equações da constante dielétrica e da capacitância elétrica, descritas na Tabela 1. Quanto maior a frequência, menor será a capacitância elétrica, menor será a permissividade elétrica e conseqüentemente, menor a constante dielétrica.

Na região de baixa frequência (aproximadamente até 100 Hz), denominada na Figura 25 como região A condutividade elétrica aumentou com um aumento da frequência, devido à interferência dos eletrodos.

Figura 25 - Dependência da frequência em relação à condutividade elétrica e à constante dielétrica.



Fonte: Adaptado de Neithalath , (2007).

Na região B, da Figura 25, a condutividade é praticamente constante e nesta região se encontra a condutividade elétrica efetiva. A extensão deste patamar dependerá da porosidade, da condutividade do eletrólito que preenche os poros do material e a geometria dos materiais constituintes. Esta região de médias frequências está compreendida entre 0,5 kHz e 5 kHz para os concretos porosos em estudo. E finalmente, na região C, região das altas frequências, ocorreu um rápido aumento da condutividade, atribuído a dois efeitos: (i) as altas frequências desviam as barreiras dielétricas entre as espécies condutivas; (ii) relaxação do processo de polarização.

Nesta pesquisa de Neithalath (2007), as porosidades dos concretos foram determinadas por meio de diferentes metodologias: método volumétrico, análise de imagens e espectroscopia de impedância eletroquímica. No método volumétrico, os concretos foram imersos em água e por meio da quantidade de água absorvida, definiu-se a porcentagem de poros interligados dos concretos. Esta porosidade é conhecida como porosidade aberta. No método de análise de imagens, o concreto foi impregnado com epóxi de baixa viscosidade e seccionado em diferentes alturas. Cada superfície foi analisada através de um software de imagens. Para o método elétrico, os autores descrevem a Equação 16 e a Equação 17, para determinar a constante dielétrica complexa ( $\varepsilon(\omega)$ ), assim como, se a impedância apresentará uma parcela real e imaginária, o mesmo acontece com a constante dielétrica.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (16)$$



$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \frac{\sigma(\omega)}{\omega} \quad (17)$$

Esta condutividade elétrica determinada em função da frequência angular aplicada ( $\sigma(\omega)$ ), assim como acontece com a constante dielétrica, é descrita pelo autor como uma condutividade elétrica composta pela condutividade do eletrólito que preenche os poros do material e pela condutividade da fase sólida (Equação 18).

$$\sigma(\omega) = \sigma_{poros} \left[ B + \left( \frac{\varepsilon_{sólido} \varepsilon_0 \omega}{\sigma_{poros}} \right)^{1-b} \right] \quad (18)$$

Os coeficientes  $B$  e  $b$ , são parâmetros do modelo de simulação e  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $8,884 \times 10^{-12}$  F/m). Para um material composto por apenas uma fase o parâmetro  $A$  pode ser determinado através da lei de Archie equivalente (Equação 19).

$$B = \frac{\sigma_{efetiva}}{\sigma_{poros}} = \phi^m \Rightarrow \sigma_{efetiva} = \sigma_{poros} \phi^m \quad (19)$$

Assim, determina-se que a relação existente entre a condutividade elétrica efetiva e a condutividade do eletrólito que preenche os poros, é a própria porosidade do material. A condutividade elétrica efetiva foi determinada na Equação 19. No entanto, como os concretos em estudo não obedecem somente a uma fase de condução (existe a contribuição da fase sólida e da fase líquida do material), esta equação será (Equação 20):

$$\sigma_{efetiva} = \sigma_{poros} \phi^m + \sigma_{sólido} \phi^{m'} \quad (20)$$

Onde,  $\sigma_{sólido}$  é a condutividade elétrica da fase sólida (na condição saturada) e  $\phi_{sólido}$  é a fração de volume da fase sólida ( $1-\phi$ ), ou seja, a diferença entre o volume total da amostra e o volume de poros. Os expoentes  $m$  e  $m'$  representam o grau de conectividade dos poros e da fase sólida respectivamente. Nos concretos de alta porosidade,  $m'$  é

muito pequeno e o valor de  $\phi^m_{\text{sólido}}$  se aproxima de 1,0. Então, a Equação 14, passa a ser (Equação 21):

$$\sigma_{\text{efetiva}} = \sigma_{\text{poros}} \phi^m + \sigma_{\text{sólido}} \quad (21)$$

Como o parâmetro  $B$  é igual a  $\phi^m$ ,  $A$  será igual a (Equação 22):

$$B = \frac{\sigma_{\text{efetiva}} - \sigma_{\text{sólido}}}{\sigma_{\text{poros}}} \quad (22)$$

E o parâmetro  $b$  será (Equação 23):

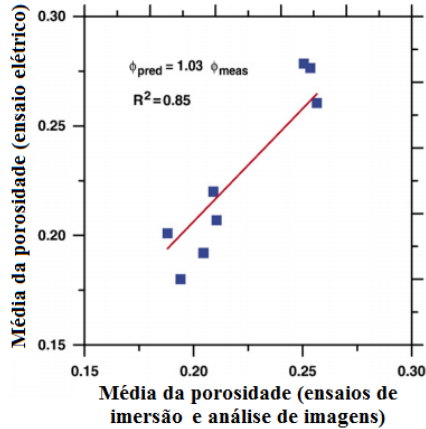
$$b = 1 - \left[ \frac{\phi(1-\phi)}{2\phi - \left( \frac{\sigma_{\text{efetiva}} - \sigma_{\text{sólido}}}{\sigma_{\text{poros}}} \right) (3-\phi)} \right] \quad (23)$$

E a equação para a determinação da condutividade elétrica total ( $\sigma(\omega)$ ) do concreto poroso de Neithalath (2007), em função da frequência angular é apresentada a seguir (Equação 24):

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{poros}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{efetiva}} - \sigma_{\text{sólido}}}{\sigma_{\text{poros}}} \right) + \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{sólido}} \mathcal{E}_0 \omega}{\sigma_{\text{poros}}} \right)^{1-b} \right] \quad (24)$$

Por meio destas equações acima, a porosidade dos concretos foi obtida por meio das medidas de condutividade elétrica. Para a determinação da condutividade elétrica dos poros, os concretos foram saturados numa solução de NaCl de 1%, 3% e 10%. Assim, as condutividades do eletrólito eram conhecidas e foram determinadas as condutividades elétricas efetivas dos concretos saturados nestas soluções. Os resultados da porosidade foram correlacionados e demonstraram uma boa aproximação dos valores encontrados em relação aos diferentes métodos (Figura 26).

Figura 26 - Porosidade determinada com ensaios de imersão e por análise de imagens x porosidade determinada através do ensaio elétrico.



Fonte: Adaptado de Neithalath (2007).

A tortuosidade é uma das propriedades intrínsecas do meio poroso, de uma amostra sólida, juntamente com a distribuição, conexão e tamanho dos poros. Uma definição clássica da tortuosidade ( $T_{or}$ ) é dada como a razão entre a distância média efetiva ( $l_e$ ), percorrida por um fluido ou partícula elétrica, dentro de um corpo poroso, e a menor distância possível de ser percorrida ( $l$ ) pelo fluido (Equação 25).

$$T_{or} = \frac{l_e}{l} \quad (25)$$

No estudo de Promentilla *et al.* (2009), foi salientado que a tortuosidade difusiva é relacionada à razão entre: o coeficiente de difusão, das partículas que se movimentam dentro dos espaços livres do meio ( $D_0$ ) e o coeficiente de difusão das partículas ou do fluido, que se movimentam através dos espaços dos poros ( $D_\infty$ ). Ambos os coeficientes são medidos em função do tempo. O coeficiente de difusão das moléculas, através dos espaços livres de um meio, é independente do tempo. No entanto, passa a variar com o tempo, quando é medido num espaço confinado. Nos espaços de poros confinados, por exemplo, o coeficiente de difusão se aproxima de zero, mas, aproxima-se de um valor diferente de zero, na difusão das moléculas através da distribuição

dos poros abertos, comprovando a conectividade e a tortuosidade entre eles. E a relação entre as difusões, é a relação de tortuosidade. Nos espaços dos poros, a difusão é dificultada e tende a ser menor. Essa proporção de diminuição da difusão, determinada pela tortuosidade, também é decorrente da porosidade ( $\Phi$ ) e um fator de formação ( $F_{for}$ ) (Equação 26). Este fator é a razão existente entre a resistividade elétrica do corpo, no estado úmido e a resistividade do líquido que o atravessa.

$$\frac{D_0}{D_\infty} = T_{or} = F_{for} \cdot \phi \quad (26)$$

Onde:

$T_{or}$  = tortuosidade, adimensional;

$F_{for}$  = fator de formação, constante de proporcionalidade;

$\Phi$  = porosidade do material poroso, em %.

O grau de conectividade dos poros ( $\beta$ ) também pode ser avaliado por meio de medidas elétricas (SANCHÉZ-FAJARDO *et al.*, 2014). A conectividade dos poros é a razão existente entre a condutividade elétrica efetiva do material ( $\sigma_{eff}$ ) e a condutividade do fluido que preenche os poros ( $\sigma_f$ ). A Equação 27 descreve a determinação do fator de conectividade.

$$\beta = \left( \frac{\sigma_{eff}}{\sigma_f} \right) \cdot \eta \quad (27)$$

A razão entre as condutividades elétricas obtidas, multiplicada pela porosidade do material, denominada pelos autores de  $\eta$  é bastante semelhante às equações para a determinação da tortuosidade. Na verdade, essas duas propriedades de transporte estão interligadas. O fator de conectividade dos poros influencia nas medidas de tortuosidade. Quanto maior for a conectividade entre os poros, menor a tortuosidade das amostras porosas.

## 2.10 DIFUSIVIDADE

A difusão é o principal meio de transporte iônico, possível de ocorrer quando há um gradiente de concentração entre os meios. Com o avanço dos estudos dos materiais cimentícios em escala microestrutural, percebeu-se a importância de compreender as diferentes parcelas da difusão, ou como cada fase do material cimentício participa na difusão iônica.

Como os materiais cimentícios são materiais porosos, a difusão acontecerá entre o ambiente externo e a solução que preenche os poros. As principais espécies iônicas que permitem um gradiente de concentração entre o ambiente externo e a solução dos poros serão os álcalis, o cálcio e os hidróxidos. No primeiro contato entre o ambiente externo e a solução dos poros, a difusão permite um equilíbrio químico entre estas fases. Após este primeiro equilíbrio químico, permanece um gradiente de concentração, agora, entre a solução dos poros e a fase sólida. Consequentemente, um novo equilíbrio químico é alcançado por meio da dissolução das fases sólidas (LARRARD *et al.*, 2010).

Segundo Kamali-Bernard *et al.* (2009), a difusão que ocorre dentro de uma pasta de cimento pode ocorrer entre as seguintes fases: poros, C-S-H e outras fases sólidas (grãos de cimento anidro). No caso de argamassas, a fase sólida ainda consiste de agregados e da zona interfacial agregado-pasta. Segundo os autores, para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo, são levados em conta a difusividade que ocorre nos poros ( $D_{\text{poro}}$ ), a difusividade através do C-S-H ( $D_{\text{C-S-H}}$ ), a difusividade através da zona interfacial ( $D_{\text{ZI}}$ ), e a difusividade que ocorre entre esses elementos ( $D_{\text{pasta}}$ ), ou seja, a difusividade que pode ocorrer entre C-S-H e C-S-H, entre os poros e entre as zonas de interface. E estas parcelas são resumidas em duas equações (Equação 28 e 29):

$$\frac{2}{D_{\text{CSH-PORO}}} = \frac{1}{D_{\text{CSH}}} + \frac{1}{D_{\text{PORO}}} \quad (28)$$

$$\frac{2}{D_{\text{ZI-PASTA}}} = \frac{1}{D_{\text{ZI}}} + \frac{1}{D_{\text{PASTA}}} \quad (29)$$

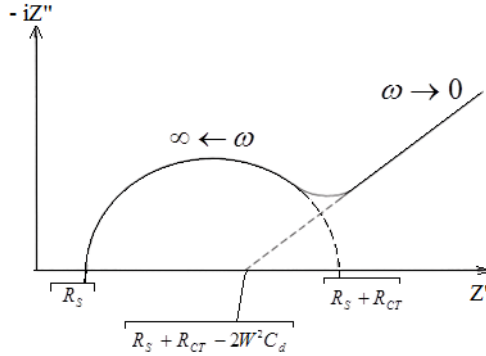
E para cada elemento apresentado nas equações acima vale a lei de Fick, apresentada na Equação 30:

$$q_{ij} = -D_{ij} \frac{dC_{ij}}{dx_{ij}} \quad (30)$$

Onde  $i$  e  $j$  são as direções do fluxo,  $q$  é a densidade de fluxo,  $C$  é a concentração iônica,  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo e  $x$  a distância percorrida pelos íons durante o fluxo de difusão. Determinar o coeficiente de difusão a partir da Lei de Fick é o método mais comumente utilizado para medir o fluxo de íons de cloro durante o processo de corrosão, em estruturas de concreto armado. No entanto, o método é laborioso e destrutivo (VEDALAKSHMI *et al.*, 2009). Além disso, os autores ainda ressaltam que para a segunda lei de Fick, o coeficiente de difusão calculado é de um fluxo estacionário e inclui somente o transporte iônico, sendo que o coeficiente de difusão, na natureza, é não estacionário e existe a possibilidade de reações entre os íons cloretos e as fases do cimento. O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) torna-se uma ferramenta poderosa para o estudo do fluxo estacionário como também da mobilidade iônica durante um processo, como a hidratação do cimento Portland.

Para a determinação do coeficiente de difusão de cloretos, em concretos, foi utilizado o método de impedância por aplicação de uma corrente alternada (SHI *et al.*, 1999). Segundo os autores, a vantagem do novo método consiste na simplicidade e na reprodutibilidade. Nesta pesquisa, pastas de cimento com relação a/c de 0,50 e 0,25, foram imersas numa solução com diferentes concentrações de NaCl e as medidas de impedância foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato M273A e um amplificador M5210 EG&G PARC. A amplitude de tensão utilizada foi de 10 mV. Para correlacionar o coeficiente de difusão com os valores de impedância elétrica, os autores utilizaram o coeficiente de impedância de Warburg ( $W$ ). Este coeficiente de impedância de Warburg tem por objetivo correlacionar as medidas de impedância, ou seja, o comportamento elétrico dos materiais cimentícios com o processo de difusão. O coeficiente de Warburg pode ser obtido com o prolongamento da linha reta dos espectros de impedância (região onde a frequência tende a zero) até o eixo real (Figura 27).

Figura 27 - Coeficiente de Impedância de Warburg.



Fonte: Adaptado de Shi *et al.*, 1999.

Para a determinação do coeficiente de impedância de Warburg ( $W$ ) os autores desenvolveram a seguinte Equação 31:

$$W = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2D}^{1/2} C} \quad (31)$$

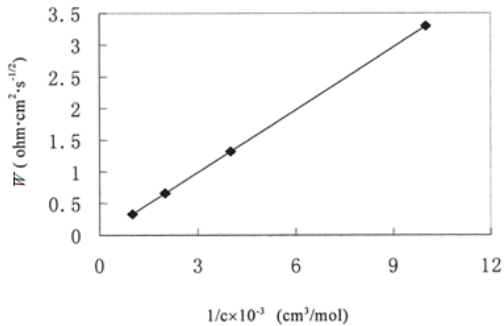
Onde,  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314462 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $F$  é a constante de Faraday ( $96485,3399 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $A$  é a área superficial do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão dos íons cloretos e  $C$  é a concentração dos íons. Para uma temperatura ambiente igual a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , o Coeficiente de difusão efetivo será (Equação 32):

$$D = 3,54 \times 10^{-14} (AWC)^{-2} \quad (32)$$

E para este coeficiente de impedância de Warburg, tem-se a impedância de Warburg ( $Z_w$ ), a impedância que descreve o comportamento da difusão. No trabalho de Shi *et al.* (1999), esta impedância foi utilizada para determinar o coeficiente de difusividade dos íons cloretos em concretos, com o objetivo de se ter uma boa acurácia dos dados. Então os autores iniciaram os estudos com argamassas de cimento Portland, com relações a/c entre 0,25 e 0,50 e

moldadas em cubos de 20 x 20 x 20 mm e também cubos com aresta de 100 mm. Após a moldagem, os corpos de prova foram imersos em uma solução de NaCl (0,5 M) por dois dias. Os autores verificaram que o coeficiente de impedância de Warburg apresenta uma relação linear com o inverso da concentração dos íons cloretos (Figura 28) e que o aumento do coeficiente de difusão diminui o coeficiente de Warburg (Quadro 1).

Figura 28 – Relação existente entre o coeficiente de impedância de Warburg ( $\sigma$ ) e a concentração de íons cloretos em argamassas com relação a/c igual a 0,50.



Fonte: Shi *et al.* (1999).

Quadro 1 – Valores do coeficiente de impedância Warburg ( $W$ ) e difusividade de argamassas de cimento Portland.

Amostras	C30	C40	C60	CF70	CS70
$W$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ )	0,593	0,695	0,918	1,718	1,962
$D \times 10^9$ (cm <sup>2</sup> /s)	25,2	18,3	10,5	3	2,3
C30, C40 e C60 =	Argamassas de cimento Portland com 30, 40 e 60 MPa de resist. à compressão e relação a/c de 0,48, 0,39 e 0,30 respectivamente.				
CF7 =	Argamassa de cimento Portland com 70 MPa de resist. à compressão e cerca de 25 % de cinza volante.				
CS7 =	Argamassa de cimento Portland com 70 MPa de resist. à compressão e cerca de 13 % de sílica ativa.				

Fonte: Shi *et al.* (1999).



No Quadro 2 é possível verificar que quanto maior é a difusividade dos íons cloretos nas argamassas de cimento Portland, menor é o coeficiente de impedância de Warburg. De acordo com Giroto e Paoli de (1998), a impedância de Warburg exprime a dificuldade de transferência de massa das espécies eletroativas nas vizinhanças do eletrodo. A densidade do fluxo dos íons depende do gradiente de concentração entre os meios, mas a direção do fluxo pode ser modificada pelo campo elétrico criado.

Vedalakshmi *et al.* (2009) concluíram de seu estudo que os coeficientes de difusão calculados a partir da segunda lei de Fick ( $D_F$ ) são valores bem menores em relação ao coeficiente de difusão de Warburg ( $D_W$ ), obtido a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica (Quadro 2).  $D_W$  foi considerado pelos autores como uma medida instantânea, avaliando a difusão dos íons presentes na solução dos poros e dos poros interconectados. Assim, os autores ressaltam que o coeficiente de difusão de Warburg reflete fatores como o tamanho dos poros e a tortuosidade entre eles, o que permite que o  $D_W$  seja um coeficiente efetivo de difusão intrínseco do material, um método não destrutivo e possível de se realizar *in situ*.

Quadro 2 - Coeficiente de Difusão determinados pela Lei de Fick (DFL) e pela medida de Impedância Elétrica (DWI).

Tipo de Cimento	$\sigma_w \times 10^{-4}$ ( $\Omega \text{ m}^2 \text{ s}^{-1/2}$ )	$D_{WI} \times 10^{-12}$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{FL} \times 10^{-12}$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
20 MPa-OPC	0.210	4.84	2.00
20 MPa-PPC	0.270	2.92	1.05
20 MPa-PSC	0.420	1.21	1.20
30 MPa-OPC	0.242	3.67	1.45
30 MPa-PPC	0.326	2.00	1.65
30 MPa-PSC	0.381	1.46	0.62
40 MPa-OPC	0.309	2.23	1.50
40 MPa-PPC	1.502	0.094	1.81
40 MPa-PSC	1.229	0.141	0.59

Fonte: Adaptado de Vedalakshmi *et al.* (2009)



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho a fim de atingir os objetivos pretendidos.

Argamassas foram produzidas na composição em massa 1:3 (relação cimento Portland e areia padrão), com relações água/cimento (a/c) de 0,40, 0,50 e 0,60, com e sem contaminação com os metais pesados. Os metais pesados a serem avaliados segundo a sua influência nas interações com o cimento Portland foram o  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ , nas concentrações de 0, 50, 100 e 200 ppm do metal em relação a massa de cimento utilizada. Também foi avaliada a contaminação conjunta destes metais, em situação de multi-elementos, com 50 ppm de cada um dos metais anteriormente citados.

Nestas argamassas foi avaliada a evolução da hidratação ao longo dos períodos de cura (4, 7, 14 e 28 dias), utilizando-se a técnica de EIE. O processo de lixiviação dos contaminantes foi avaliado nas amostras na idade de 28 dias, submetidas ao ensaio de lixiviação estática (*tank test*) e, o líquido coletado dos tanques foi avaliado com a técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX). A matriz sólida foi avaliada com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

O procedimento experimental estabelecido para a avaliação das argamassas com contaminação sintética foi usado em duas situações, com o uso real de resíduos industriais: argamassas com a incorporação de cinzas pesadas e lama vermelhas nas adições de 0, 5 e 10% do cimento Portland. Para estas mesmas adições foram produzidas argamassas de referência com a parcela fina da areia padrão.

Técnicas complementares foram empregadas para avaliar a influência dos metais pesados na microestrutura formada: resistência mecânica à tração e à compressão, módulo de elasticidade, absorção de água por capilaridade, porosidade aberta e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta pesquisa foi dividido em três grandes etapas:

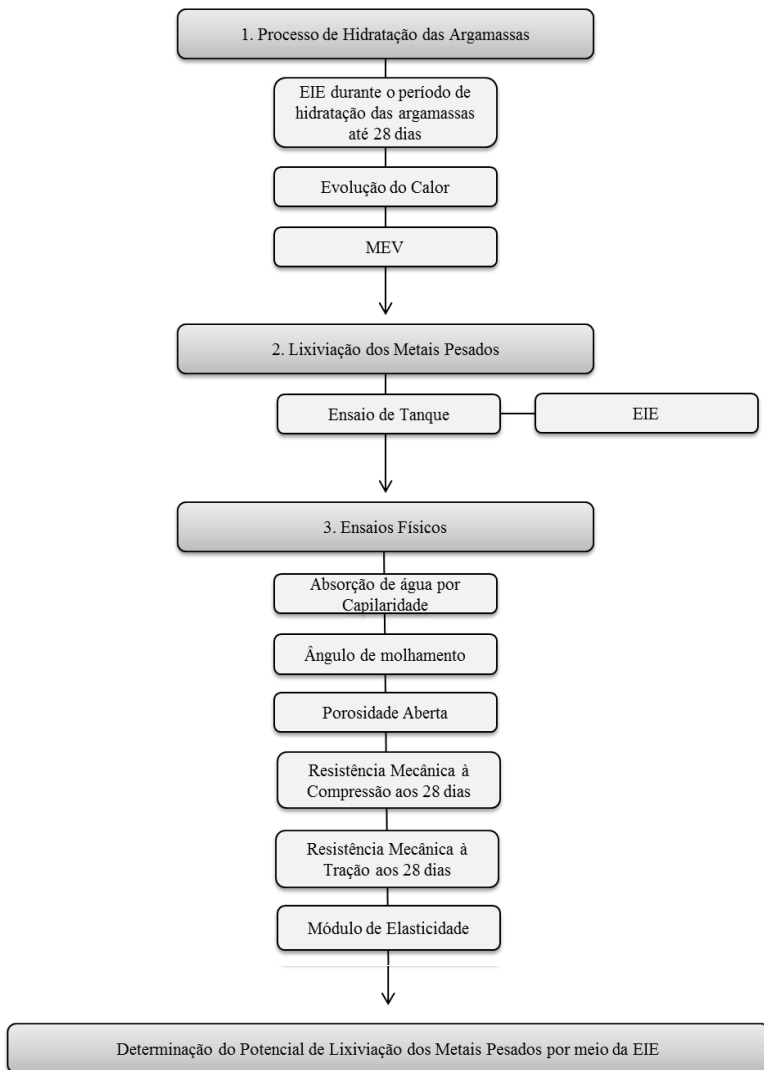
- Estudo das matrizes cimentícias de referência com os metais adicionados isoladamente e mesma relação a/c: argamassas de cimento Portland foram produzidas e contaminadas com os nitratos dos respectivos metais pesados cromo, chumbo, cádmio e zinco, nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm em relação a massa de cimento utilizada no traço.

- Estudo das matrizes cimentícias de referência com os metais adicionados em conjunto, multi-elementos, em diferentes relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60): argamassas de cimento Portland foram produzidas com 50 ppm de cádmio, cromo, chumbo e zinco, em relação à massa de cimento, num único corpo de prova.

- Estudo das matrizes a base de resíduos industriais: as argamassas foram produzidas com areia de IPT e uma adição de cinza pesada e lama vermelha de 5% e 10% em relação à massa de cimento adotada.

No fluxograma apresentado na Figura 29 estão apresentados os ensaios realizados no desenvolvimento das etapas metodológicas.

Figura 29 – Procedimentos experimentais utilizados na pesquisa.



Os procedimentos experimentais adotados e representados na Figura 29 estão detalhados a seguir:

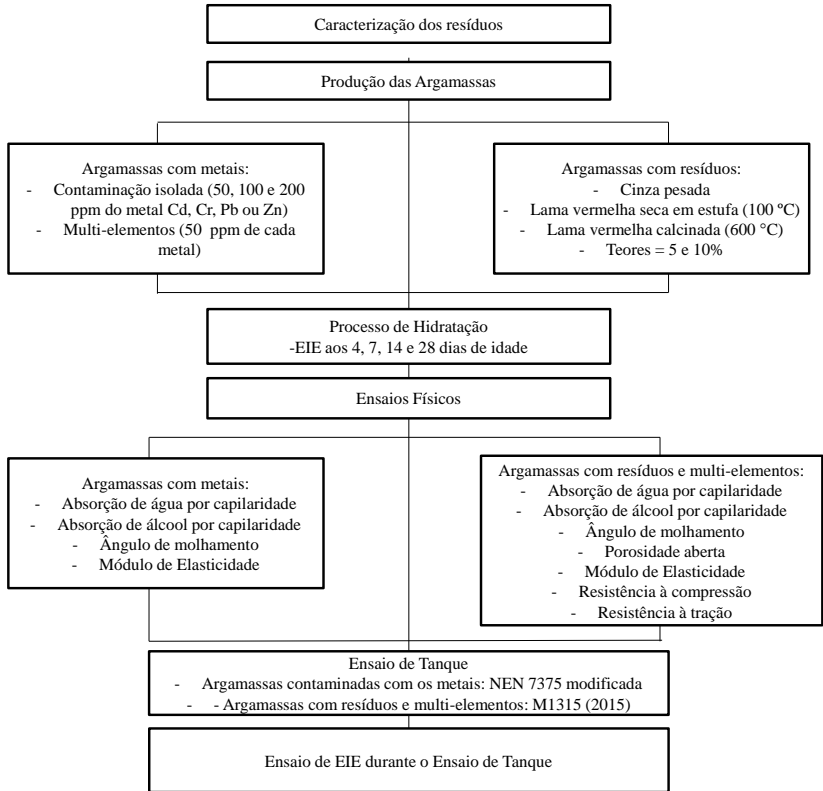
1- Processo de Hidratação: algumas alterações microestruturais ocorrem nas argamassas nas primeiras idades devido à contaminação com metais pesados. Nesta etapa foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o ensaio de acompanhamento da evolução do calor gerado pelas reações exotérmicas, de hidratação do cimento e a análise de imagens por meio da microscopia eletrônica de varredura. Com isto, as mudanças de comportamento mecânico poderão ser mais bem compreendidas, como também, a formação da rede de poros das argamassas.

2- Lixiviação: as matrizes cimentícias foram submetidas ao ensaio de tanque. Do líquido coletado dos tanques durante as extrações, foram avaliadas as concentrações de íons lixiviados e parâmetros como pH e condutividade do líquido. Assim, com a determinação do Coeficiente de Difusividade, determinou-se o potencial de toxicidade dos contaminantes.

3- Ensaio Físicos: dentre as propriedades físicas das matrizes cimentícias avaliadas foram determinadas a capacidade de absorção de água por capilaridade, ângulo de molhamento, porosidade aberta, isoterma de adsorção e dessorção, módulo de elasticidade e resistência mecânica à compressão e à tração. As propriedades físicas são importantes porque podem interferir nas medidas de impedância elétrica, no processo de lixiviação dos contaminantes e corresponder com as alterações químicas ocasionadas a partir da adição dos metais pesados ou da adição do resíduo.

Com o objetivo de alcançar as metas propostas desta tese e realizar as etapas metodológicas anteriormente apresentadas, a Figura 30 apresenta o plano experimental desta tese, contendo todos os ensaios que foram realizados e na ordem cronológica do projeto de pesquisa.

Figura 30 - Plano experimental.



## 3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

### 3.2.1 Cimento

Para esta pesquisa foi utilizado o cimento Portland CPV-ARI, o cimento Portland de alta resistência inicial, de dois lotes diferentes. Este cimento foi escolhido por não apresentar adições. Na produção das argamassas que foram contaminadas com os metais pesados, utilizou-se o cimento cujos ensaios químicos e físicos estão apresentados na Tabela 1 (Anexos I) de marca Holcim®. Nas argamassas produzidas com resíduos de lama e cinza pesada, utilizou-se o cimento cuja

caracterização está apresentada na Tabela 2 (Anexos I), da marca Itambé®.

A utilização deste cimento de alta resistência inicial evitou com que ocorressem eventuais rupturas ou danos às amostras durante o processo de desmolde e manuseio para a realização dos ensaios.

### 3.2.2 Agregados

O agregado utilizado para a confecção das argamassas foi a areia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT-SP). Esta areia foi escolhida por ser de origem quartzosa e sem fontes de contaminação com metais pesados. A faixa granulométrica da areia utilizada foi de  $1,2\text{mm} < \phi < 0,15\text{mm}$ .

### 3.2.3 Contaminação Sintética

Para a contaminação das argamassas foram escolhidos os metais pesados: cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ). A contaminação foi realizada empregando-se sais sintéticos, de padrão analítico, quimicamente ligados a nitratos. Os nitratos destes metais foram utilizados por serem mais solúveis em água, possibilitando suas adições durante a preparação das argamassas. Na Tabela 2, encontram-se as fórmulas moleculares destes sais.

Tabela 2 - Fórmulas químicas dos nitratos utilizados para a contaminação das argamassas com metais pesados.

<b>Metal Pesado</b>	<b>Fórmula molecular</b>
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cr III	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A concentração dos metais foi determinada de acordo com a quantidade de cimento adicionada para a produção das argamassas. Para este cálculo foram considerados os seguintes fatores: a composição química do nitrato, o peso molecular e a pureza do sal.

As Equações 33, 34 e 35 apresentam o roteiro de cálculo para determinar a quantidade de nitrato utilizada para a contaminação das argamassas.



$$m_{metal} = \frac{m_{cimento} \times C_{contaminação}}{1000} \quad (33)$$

$$m_{sal} = \frac{m_{metal} \times M_{molecular(sal)}}{M_{metal}} \quad (34)$$

$$m_{sal}^* = \frac{100 \times m_{sal}}{\% pureza_{sal}} \quad (35)$$

Onde,  $m_{metal}$  é a massa do metal pesado [mg] para a concentração de contaminação ( $C_{contaminação}$ ) que se almeja em [ppm];  $m_{cimento}$  é a massa de cimento utilizada no traço em [g];  $m_{sal}$  é a massa do sal [mg];  $M_{molecular}$  é a massa molecular da fórmula química do nitrato utilizado [g], de acordo com a Tabela 2;  $M_{metal}$  é a massa do elemento químico (metal pesado) [g];  $m_{sal}^*$  é a massa corrigida [mg] para um sal com uma determinada pureza,  $\%pureza_{sal}$  [%].

A diluição do sal foi realizada com a água do traço adotado para a produção da argamassa. Para tanto, utilizou-se água destilada e deionizada, controlando-se o tempo e a velocidade de mistura no agitador magnético para assegurar a completa solubilização dos cristais.

### 3.2.4 Cinza Pesada

As cinzas utilizadas neste trabalho são oriundas do complexo termelétrico Jorge Lacerda, da cidade de Capivari de Baixo, do estado de Santa Catarina. Atualmente o complexo apresenta uma capacidade instalada de 857 MW (Tractebel Energia, 2017). As cinzas são produto da queima do carvão que abastece as unidades geradoras. De acordo com Andrade *et al.* (2009), anualmente na usina são produzidas 840.000 toneladas de cinzas. A composição química das cinzas está apresentada na Tabela 3. Esta análise química foi realizada por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Tabela 3 - Composição química da cinza pesada.

<b>Análise Química</b>	<b>%</b>	<b>DP</b>
SiO <sub>2</sub>	40,819	0,075
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,458	3,056
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,713	0,024
K <sub>2</sub> O	5,197	0,042
TiO <sub>2</sub>	1,897	0,033
CaO	1,733	0,021
SO <sub>3</sub>	0,293	0,020
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,114	0,013
ZnO	0,034	0,002
Rb <sub>2</sub> O	0,027	0,001
SrO	0,024	0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,017	0,001
CO <sub>2</sub>	6,674	-

As cinzas foram adicionadas às matrizes nas concentrações de 5% e 10% em relação à quantidade de cimento Portland. Estas cinzas foram submetidas a um processo de moagem durante cinco ciclos de 90 minutos a fim de garantir diâmetro máximo de partícula igual a 0,150mm.

### 3.2.5 Lama Vermelha

A lama vermelha é um subproduto industrial proveniente das industriais de beneficiamento da bauxita, visando à produção de alumínio. A lama vermelha utilizada neste trabalho é proveniente da região de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais. A lama vermelha, assim como as cinzas de carvão, foi adicionada às matrizes cimentícias controlando-se o diâmetro máximo de 0,150mm.

A lama vermelha em seu estado natural apresenta-se em torrões. Para a obtenção da fração fina da lama, ela foi submetida à moagem, à secagem em estufa numa temperatura de  $100 \pm 5$  °C e posteriormente passou por um novo processo de moagem e peneiramento, para a obtenção de partículas com diâmetro inferior a 0,150mm.

Neste trabalho foram utilizadas a lama vermelha apenas seca em estufa e a lama calcinada a 600 °C durante uma hora (1h). Esta temperatura de calcinação foi definida de acordo com a maior atividade pozolânica da lama vermelha nesta temperatura (MANFROI *et al.*, 2014).

A análise química da lama vermelha seca, por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise química por meio de EDX da Lama Vermelha.

Elemento (%)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.50
SiO <sub>2</sub>	16.62
Na <sub>2</sub> O	10.80
CaO	4.12
TiO <sub>2</sub>	3.98
K <sub>2</sub> O	2.84
ZrO <sub>2</sub>	1.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40
MnO	0.58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50
NbO	0.30
SO <sub>3</sub>	0.06
Cl	0.19
SrO	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
ZnO	0.02
CuO	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.02
CdO	0.01
Rb <sub>2</sub> O	0.005
Perda de massa ao fogo	13.00

Fonte: Manfroi *et al.* (2014).

### 3.3 MÉTODOS

Todas as argamassas de cimento Portland foram produzidas utilizando o traço 1:3 (relação de cimento e areia padrão do IPT), em massa. As argamassas contaminadas com metais e com resíduos incorporados foram produzidas na relação água/cimento de 0,50.

Um estudo adicional foi realizado em argamassas com outras relações a/c: 0,40, e 0,60. A possibilidade de alteração da rede de poros das argamassas, devido à adição dos metais pesados e/ou à incorporação do resíduo exigiu a produção das argamassas de referência com diferentes relações a/c. Assim, a interpretação dos diferentes resultados deste trabalho, pode ser realizada em matrizes com mesma estrutura de poros.

Também foram realizadas adições de finos de sílica nas argamassas de referência (5% e 10%), para que estas amostras de controle apresentassem uma microestrutura mais próxima das

argamassas que receberam as adições de lama e cinza nos mesmos teores. A farinha de sílica é apenas a fração mais fina da areia padrão do IPT, com diâmetro das partículas inferior a 0,150mm e conhecido com um material inerte.

Na produção das argamassas com a adição dos resíduos, foi realizada a adição de 5% e 10% do resíduo em relação à massa de cimento Portland do traço. A nomenclatura das amostras está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Nomenclatura das argamassas produzidas.

<b>Amostras</b>	<b>Descrição</b>	<b>Traço</b>
REF 4	Argamassa de cimento Portland e areia do IPT	1: 3: 0,40
REF 4F5	REF 4 com adição de 5% de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,40
REF 4F10	REF 4 com adição de 10% de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,40
REF 5	Argamassa de cimento Portland e areia do IPT	1: 3: 0,50
REF 5F5	REF 5 com 5% de adição de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,50
REF 5F10	REF 5 com 10% de adição de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,50
REF 6	Argamassa de cimento Portland e areia do IPT	1: 3: 0,60
REF 6F5	REF 6 com adição de 5% de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,60
REF 6F10	REF 6 com adição de 10% de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,60
REF 4M	REF 4 com adição de 50 ppm de Cd, CrIII, Pb e Zn	1: 3: 0,40
REF 4M F5	REF 4M com adição de 5% de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,40
REF 4M F10	REF 4M com adição de 10% de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,40
REF 5M	REF 5 com adição de 50 ppm de Cd, CrIII, Pb e Zn	1: 3: 0,50
REF 5M F5	REF 5M com adição de 5% de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,50
REF 5M F10	REF 5M com adição de 10% de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,50
REF 6M	REF 6 com adição de 50 ppm de Cd, CrIII, Pb e Zn	1: 3: 0,60
REF 6M F5	REF 6M com adição de 5% de farinha de sílica	1: 0,05: 3: 0,60
REF 6M F10	REF 6M com adição de 10% de farinha de sílica	1: 0,10: 3: 0,60
Zn 50	REF 5 + 50ppm de Zn	1: 3: 0,50
Zn 100	REF 5 + 100ppm de Zn	1: 3: 0,50
Zn 200	REF 5 + 200ppm de Zn	1: 3: 0,50
<b>Amostras</b>	<b>Descrição</b>	<b>Traço</b>
Pb 50	REF 5 + 50ppm de Pb	1: 3: 0,50
Pb 100	REF 5 + 100ppm de Pb	1: 3: 0,50
Pb 200	REF 5 + 200ppm de Pb	1: 3: 0,50
CrIII 50	REF 5 + 50ppm de CrIII	1: 3: 0,50
CrIII 100	REF 5 + 100ppm de CrIII	1: 3: 0,50
CrIII 200	REF 5 + 200ppm de CrIII	1: 3: 0,50
Cd 50	REF 5 + 50ppm de Cd	1: 3: 0,50
Cd 100	REF 5 + 100ppm de Cd	1: 3: 0,50
Cd 200	REF 5 + 200ppm de Cd	1: 3: 0,50
LV 5	REF 5 com 5% de adição de lama vermelha	1: 0,05: 3: 0,50
LV 10	REF 5 com 10% de adição de lama vermelha	1: 0,10: 3: 0,50
LVC 5	REF 5 com 5% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C.	1: 0,05: 3: 0,50
LVC 10	REF 5 com 10% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C.	1: 0,10: 3: 0,50
CZP 5	REF 5 com 5% de adição de cinza pesada	1: 0,05: 3: 0,50
CZP 10	REF 5 com 10% de adição de cinza pesada	1: 0,10: 3: 0,50

Obs.: Na denominação das amostras, os códigos 4, 5 e 6 referem-se à relação a/c de 0,40, 0,50 e 0,60, respectivamente; o código M refere-se as amostras de referência usadas nos estudos contendo multi-elementos (concentração de 50 ppm de Cd, Cr, Pb e Zn).

A moldagem dos corpos de prova foi realizada dentro de uma sala com temperatura e umidade relativa do ar, controladas, em moldes cilíndricos, cuja superfície foi protegida com placas de vidro para evitar evaporação excessiva de água. Os moldes foram vedados com pasta de silicone para não ocorrer a perda de água das argamassas durante o processo de moldagem e foram corretamente limpos, evitando outras fontes de contaminação, como a presença de graxa em excesso, utilizada como agente desmoldante.

Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas da moldagem e devidamente protegidos para a continuação da cura.

### 3.3.1 Ensaio de tanque

Para o estudo da difusividade ao longo do tempo, foi utilizado o ensaio de lixiviação em tanques (*Tank Test*) como é mostrado na foto da Figura 31.

Figura 31 - Ensaio de Tanque



Este ensaio é realizado em amostras monolíticas (Figura 31), com o intuito de avaliar o processo de lixiviação de espécies iônicas da amostra sólida para a água, ao longo do tempo. Após o primeiro contato do corpo-de-prova com a água, sucedem-se as extrações e renovações do líquido dos tanques. Durante cada extração e renovação do líquido

dos tanques, mede-se o pH, a condutividade elétrica e se submete uma amostra líquida à análise química para a identificação dos elementos químicos que sofreram lixiviação.

A renovação do líquido nos tanques garante o gradiente de concentração dos íons entre a matriz sólida e o líquido, para que ocorra a difusão dos íons. Após a retirada do líquido dos tanques, todo ele é filtrado, passando-se num filtro de padrão analítico, sem cinzas, com auxílio de uma bomba a vácuo.

A norma utilizada para o ensaio NEN 7375 estabelece oito períodos de extração. Esta norma foi adaptada em seis (6) períodos de extração e renovação do líquido dos tanques e em tempos que correspondessem às principais idades das argamassas (7, 14 e 28 dias).

No final do ano de 2015, uma nova norma do ensaio de tanque foi protocolada, o Método 1315 – Taxas de transferência de massa de constituintes em amostras monolíticas ou materiais granulares compactados utilizando o processo de lixiviação semi-dinâmico em tanques. Esta norma M1315, como consta no próprio método, é análoga ao método descrito na NEN 7375 e à norma alemã CEN/TS 15863, desenvolvida pelo comitê europeu de normatização. Nesta nova norma, os períodos de extração e renovação do líquido dos tanques referem-se aos tempos principais de cura das matrizes de cimento. Na Tabela 6 estão apresentados resumidamente os tempos de extração da NEN 7375, os tempos de extração desta mesma norma, mas, modificados (antes do M1315, a NEN 7375 modificada) e do novo protocolo M1315.

Tabela 6 – Períodos de extração e renovação do líquido dos tanques no ensaio de lixiviação.

Período (n)	Tempo (dias)		
	NEN 7375	NEN 7375 modificada	M1315
1	0,25	0,25	0,08
2	1	1	1
3	2,25	4	2
4	4	7	7
5	9	14	14
6	16	28	28
7	36	-	42
8	64	-	49
9	-	-	63

Logo, como o método M1315 apresentou os mesmos intervalos de extração dos adotados nesta fase inicial da pesquisa, modificando-se a NEN 7375, na segunda etapa, nos estudos das argamassas com resíduos e das argamassas contaminadas com todos os metais (REF 5M, REF 5M F5 e REF 5M F10), utilizou-se o método M1315.

Nas amostras contaminadas com multi-elementos (50 ppm), o ensaio de lixiviação foi realizado somente nas argamassas de relação a/c igual a 0,50.

No ensaio de tanque das argamassas produzidas com os resíduos de lama e cinza pesada, a nova norma M1315 que foi adotada possuía nove extrações.

Para a análise da impedância elétrica durante o ensaio de tanque, durante as extrações e renovações do líquido, o corpo de prova era retirado do tanque e media-se a impedância elétrica ao longo de uma faixa de frequência (200 kHz até 19MHz). Logo após a medição da impedância elétrica, a amostra era colocada novamente nos tanques e os tanques novamente preenchidos com água.

A água utilizada para o ensaio de tanque foi a água destilada e deionizada e antes do ensaio de tanque, uma amostra desta água foi submetida à análise química (EDX, espectroscopia por fluorescência de raios-X) e mediu-se o seu pH e a sua condutividade elétrica.

Do ensaio de lixiviação nos tanques, um dos principais parâmetros avaliado é a difusão das espécies iônicas, representando o movimento de migração dos íons da amostra sólida para o líquido.

De acordo com a NEN 7375 o coeficiente de difusão é calculado por meio da Equação 36.

$$De = \left( \frac{\varepsilon_{64}}{2653 \times \rho \times U_{m\acute{a}x}} \right)^2 \times f \quad (36)$$

Onde,  $\varepsilon_{64}$  é a liberação do elemento químico após os 64 dias de ensaio, em mg/m<sup>2</sup>;  $\rho$  é a densidade das argamassas em kg/m<sup>3</sup>;  $U_{m\acute{a}x}$  é a máxima concentração do elemento químico que pode ser lixiviada das argamassas, em mg/kg; e  $f$  é um fator de conversão igual a 1 s<sup>-1</sup>.

O valor de  $U_{m\acute{a}x}$  a ser considerado para o cálculo do coeficiente de difusão foi a quantidade do metal que lixiviou da amostra de





Quadro 4– Incrementos ajustados para seis extrações.

	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Ext 4	Ext 5	Ext 6
Intervalo 1						
Intervalo 2						
Intervalo 3						
Intervalo 4						
Intervalo 5						

De acordo com a norma holandesa NEN7375, avaliou-se os mecanismos de lixiviação que regem o ensaio de tanque: esgotamento, lavagem superficial, difusão e dissolução.

Alguns critérios de solubilidade das argamassas que permaneceram dentro dos tanques também foram verificados a partir da NEN 7375. O objetivo desta verificação de solubilidade é assegurar que o corpo-de-prova submetido ao ensaio de lixiviação em tanques não se dissolva ao ser imerso dentro da água.

O coeficiente de difusão efetivo ( $D_e$ ) engloba os efeitos do gradiente de concentração dos metais pesados entre o corpo sólido e o líquido lixiviante. Este gradiente de concentração intervém na migração dos metais pesados da argamassa para a água. Como esta difusividade varia com as condições do material, ela dependerá da porosidade, tortuosidade, capilaridade, dentre outras propriedades. Por meio das normas de lixiviação também se determina o logaritmo da difusividade efetiva, denominado como  $\rho D_e$ , para cada contaminante que descreve o grau de mobilidade, onde: se o grau de mobilidade é maior do que 12,5, diz-se que o metal possui baixa mobilidade; um grau de mobilidade entre 11,0 e 12,5, diz-se que o metal possui média mobilidade e grau de mobilidade menor do que 11,0, diz-se que o metal possui alta mobilidade. Quanto menor o grau de mobilidade, maior o potencial de lixiviação dos contaminantes para o meio.

Na norma de lixiviação M1315, o fluxo dos íons durante o fenômeno de difusão também é avaliado. Este fluxo (Equação 38) representa uma quantidade de elementos que lixiviam da amostra monolítica em relação a sua área superficial, num determinado intervalo de tempo (entre extrações consecutivas).

$$F_i = \frac{M_i}{t_i - t_{i-1}} \quad (38)$$

Onde,

$F_i$  = fluxo dos íons num intervalo,  $i$  ( $\text{mg}/\text{m}^2.\text{s}$ );

$M_i$  = massa liberada no intervalo de lixiviação  $i$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ );

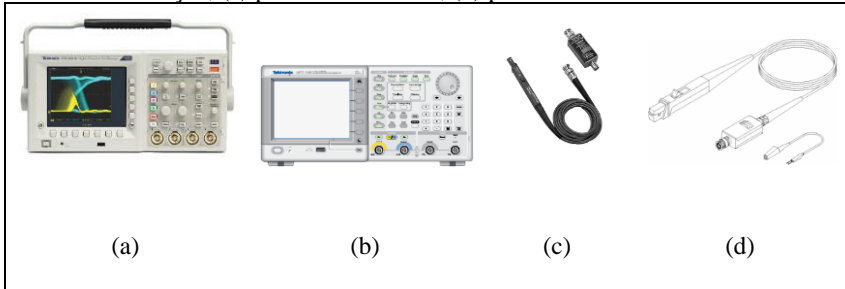
$t_i$  = tempo acumulado até o final do intervalo de lixiviação  $i$  (s);

$t_{i-1}$  = tempo acumulado até o final do intervalo de lixiviação anterior,  $i-1$  (s).

### 3.3.2 Impedância elétrica

Os equipamentos utilizados para a realização da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram: um osciloscópio digital com uma largura de banda igual a 100 MHz (Tektronix TDS 3014C), um gerador de função, podendo gerar um sinal de até 100 MHz e de 10V de tensão (AFG 3102) e as ponteiras para a medição da corrente (P6022) e da tensão do circuito elétrico. Todos os equipamentos são apresentados na Figura 32.

Figura 32- Equipamentos utilizados para o ensaio de EIE. (a) Osciloscópio, (b) Gerador de função, (c) ponteira de tensão, (d) ponteira de corrente.



Uma tensão constante de 10 V, com uma frequência variando de 100 kHz até 20 MHz, foi aplicada pelo gerador de função, por intermédio de dois eletrodos de cobre circulares em contato com as faces da amostra (Figura 33). Para cada frequência aplicada foram medidos através das ponteiras de tensão e de corrente, no osciloscópio, os valores de tensão, de corrente elétrica e o ângulo de defasagem (entre os sinais de corrente e tensão).

Figura 33 - Bancada experimental do circuito elétrico formado e os equipamentos utilizados para o ensaio de EIE.



A impedância elétrica ( $Z$ ) foi obtida por meio da razão entre a tensão e a corrente elétrica do circuito e as suas parcelas real ( $R$ ) e imaginária ( $X$ ), foram determinadas a partir do ângulo de fase ( $\theta$ ), de acordo com as Equações 39 e 40:

$$X = |Z| \cdot \text{sen} \theta \quad (39)$$

$$R = |Z| \cdot \text{cos} \theta \quad (40)$$

Para avaliar o processo de hidratação das amostras e a influência dos metais pesados neste processo, o ensaio de impedância elétrica foi realizado ao longo de 4, 7, 14 e 28 dias de cura. Esta avaliação do processo de hidratação das matrizes cimentícias ocorreu anteriormente ao ensaio de tanque. Aos 28 dias de idade as argamassas foram submetidas ao ensaio de lixiviação.

Durante o processo de lixiviação das amostras, no ensaio de tanque, as argamassas foram submetidas ao ensaio de EIE em cada período de extração e renovação do líquido dos tanques.

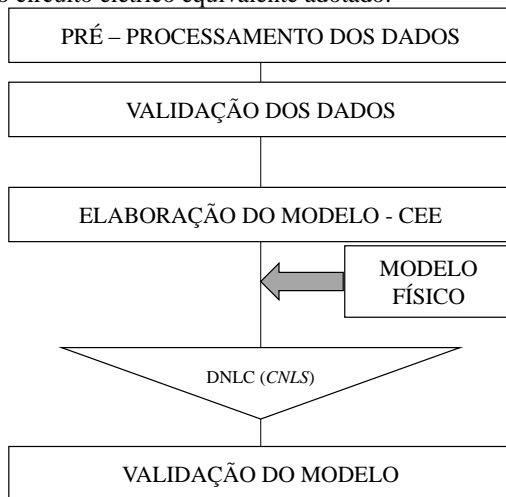
A medida elétrica também foi realizada antes e depois do ensaio de absorção de água por capilaridade, realizado aos 28 dias de cura das argamassas.

### 3.3.3 Modelagem Numérica dos Circuitos Elétricos Equivalentes - CEE

Neste trabalho, obteve-se o comportamento da impedância elétrica em relação a uma determinada faixa de frequência.

Na Figura 34 são apresentados os procedimentos usados para testar a confiabilidade dos dados e validar o CEE adotado que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Figura 34 - Fluxograma dos procedimentos adotados para a validação dos dados e do modelo do circuito elétrico equivalente adotado.



#### 1. Pré - processamento dos dados experimentais:

Durante o pré-processamento dos dados foram eliminados os erros experimentais considerando: a precisão do sinal gerado (tensão e frequência mínima), a precisão do sinal medido (tensão, corrente e ângulo de fase), a existência de ruídos e oscilações.

Realizou-se a calibração dos instrumentos com a montagem de circuitos modelos cujos parâmetros eram conhecidos (resistores e

capacitores de precisão). Assim, obtiveram-se medidas de boa qualidade e de precisão, sem apresentar ruídos ou interferência de fenômenos indutivos nos cabos, por exemplo.

Verificou-se a variação do sinal quando este era removido e reaplicado, atestando a estabilidade das medidas de impedância, de acordo com a pequena ou inexistente variação do sinal (Boukamp, 1995).

## 2. Modelagem dos Circuitos:

Os circuitos de Voigt em série e de Maxwell foram modelizados. Para a validação dos modelos de circuitos simulados foi utilizada a técnica de otimização de uma função (minimização), embasada na análise complexa de mínimos quadrados não lineares (*Complex Nonlinear Least Squares - CNLS*). Vários algoritmos de otimização podem ser utilizados: *Powell*, *Newton*, *Nelder-Mead* e *Levenberg-Marquadt*. Este último, é o algoritmo mais utilizado no que tange a minimização de uma função complexa, como é o caso da impedância elétrica. Uma grande parte dos algoritmos utiliza uma função objetivo (função a ser minimizada) determinada pela Equação 41.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{a_{ei} - a_{eci}}{|Z_i|} \right)^2 + \left( \frac{b_{ei} - b_{ci}}{|Z_i|} \right)^2 \quad (41)$$

Para o cálculo do erro de maneira mais precisa, determinou-se o erro do tipo Simplex por meio das Equações 42 e 43 (KEDDAM *et al.* 1997).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{a_{ei} - a_{eci}}{0,01 |Z_{ei}|} \right)^2 + \left( \frac{b_{ei} - b_{ci}}{0,01 |Z_{ei}|} \right)^2 \right] \quad (42)$$

$$q = \sqrt{\frac{\chi^2}{2N - Np}} \quad (43)$$

Sendo:  $a_{ei}$  e  $b_{ei}$ , as partes real e imaginária da impedância experimental  $Z_{ei}$ ;  $|Z_{ei}|$  é o valor em módulo, da impedância experimental na frequência “ $i$ ”;  $a_{ci}$  e  $b_{ci}$  correspondem aos valores das partes real e

imaginária da impedância calculada para a frequência “ $i$ ”. Nesta determinação do erro simplex, o erro é estimado como 1% do módulo da impedância elétrica e aleatoriamente distribuído nas partes real e imaginária.  $N$  é o número total de frequências em que a impedância elétrica foi aferida e  $Np$  é o número de variáveis existentes no circuito elétrico equivalente adotado. Se estas hipóteses são verdadeiras, o fator de qualidade “ $q$ ” será o mais próximo de 1.

### 3. Validação do Modelo:

Para a validação dos melhores modelos de circuitos, além da determinação do erro simplex mínimo, foram analisados os resíduos das parcelas real e imaginária da impedância, entre os dados simulados e os dados experimentais. A frequência analisada é em radianos ( $\omega=2\pi f$ ) e os resíduos podem ser gerados para a parcela real da impedância elétrica, como está mostrado na Equação 44, como também, para a parcela imaginária. Os resíduos são gerados para cada frequência “ $i$ ”.

$$\Delta_{re} = \frac{Z_{re,exp} - Z_{re,sim}(\omega_i)}{|Z_{sim}(\omega_i)|} \quad (44)$$

Um ótimo ajuste é obtido quando os resíduos são espalhados aleatoriamente em torno do eixo da frequência angular (BOUKAMP, 1995). Quando os resíduos mostram um desvio sistemático do eixo horizontal, o ajuste por CNLS não é adequado. Neste caso, os dados podem conter erros sistemáticos devido à configuração do equipamento ou a escolha do circuito modelo é inapropriada.

Os softwares utilizados para a simulação dos dados de impedância elétrica foram o MatLab® e o software EISA (*Electrical Impedance Spectroscopy Analyser*), este último, disponível gratuitamente (*open source*) pelos autores (BONDARENKO A. S. e RAGOISHA G. A., 2005).

Os algoritmos presentes no EISA (Nelder-Mead, Powell, Levenberg-Marquadt e Newton) procuram minimizar o erro determinado pela Equação 38. Para uma boa convergência e ajuste dos dados simulados aos dados experimentais, os algoritmos de otimização necessitam de parâmetros iniciais do circuito a ser modelado e, parâmetros de boa qualidade e precisão. As Figuras 35 e 36 mostram a

interface do software EISA e os circuitos disponíveis no banco de dados, respectivamente.

Figura 35 - Interface do Software *Electrical Impedance Spectroscopy Analyser* (EISA).

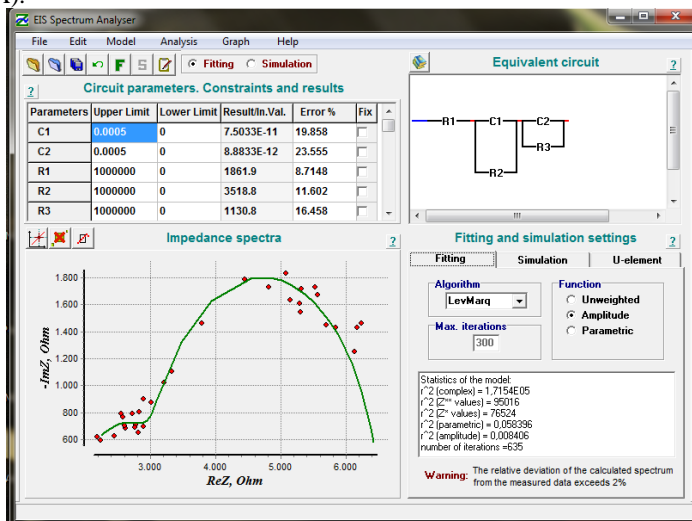
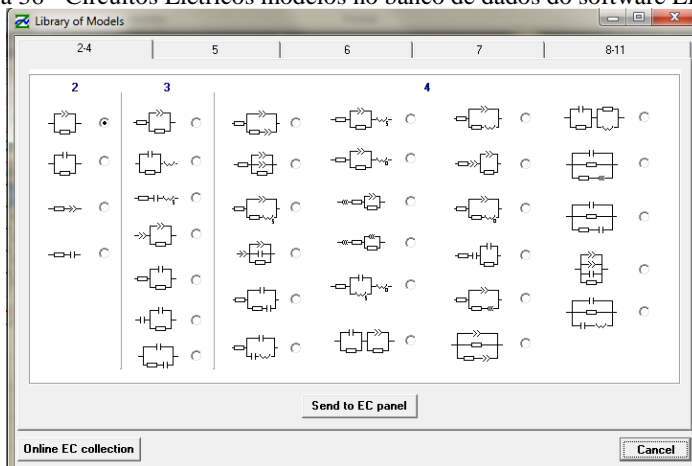


Figura 36 - Circuitos Elétricos modelos no banco de dados do software EISA.



Inicialmente, os dados experimentais da impedância elétrica foram analisados, no MatLab, onde se desenvolveu um conjunto de *scripts* e funções que permitiram a utilização da metodologia de DIA para determinar o número de constante de tempo presente nos espectros de impedância ( $\tau=RC$ ) e, de maneira mais relevante, determinou-se os valores iniciais dos parâmetros elétricos dos circuitos modelos, a serem introduzidos nos algoritmos de otimização. Assim, através do número de constantes de tempo, foi possível determinar a melhor configuração dos circuitos modelos avaliados.

Nas Figuras 37 e 38, estão apresentadas as análises realizadas no MatLab para as amostras REF 5 (referência de relação a/c igual a 0,50) e para a amostra LVC 10 (argamassa contendo 10% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C e de relação a/c igual a 0,50).

Figura 37 - Análise de DIA realizada no MatLab para uma primeira determinação dos parâmetros elétricos dos circuitos modelados, da amostra REF 5.

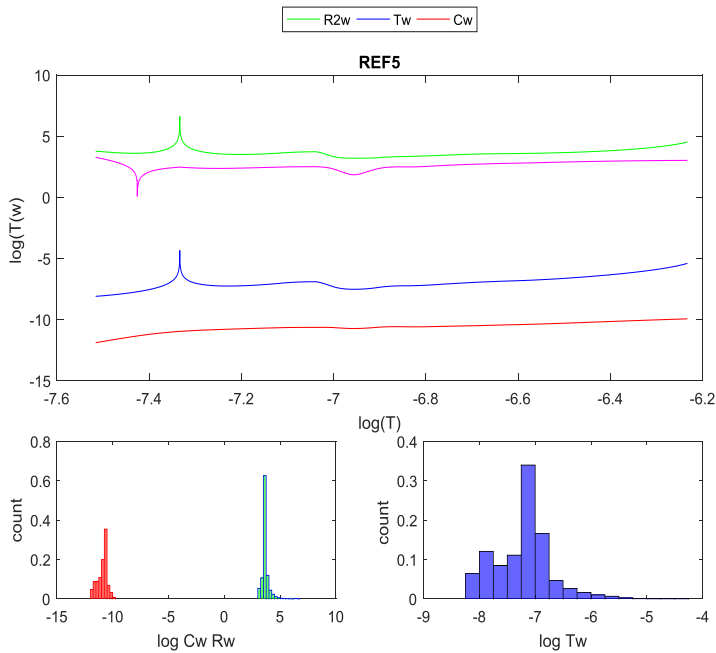
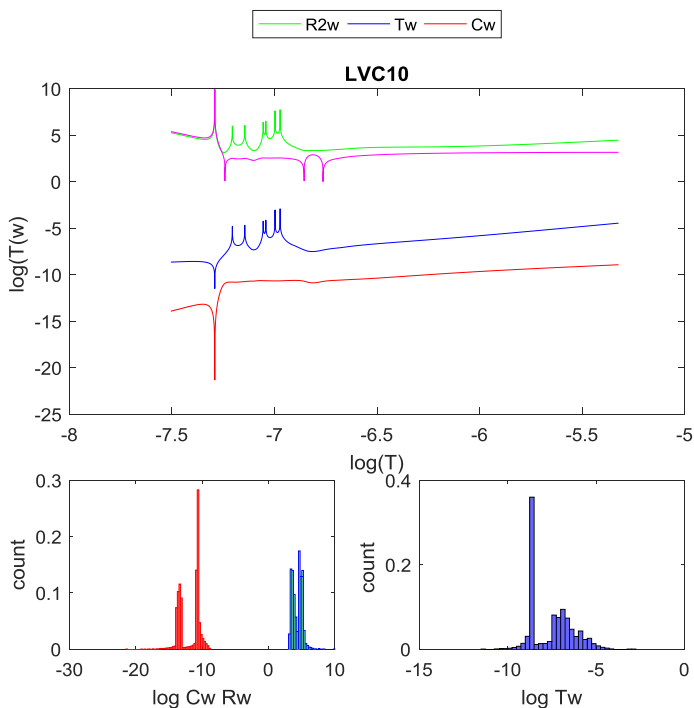




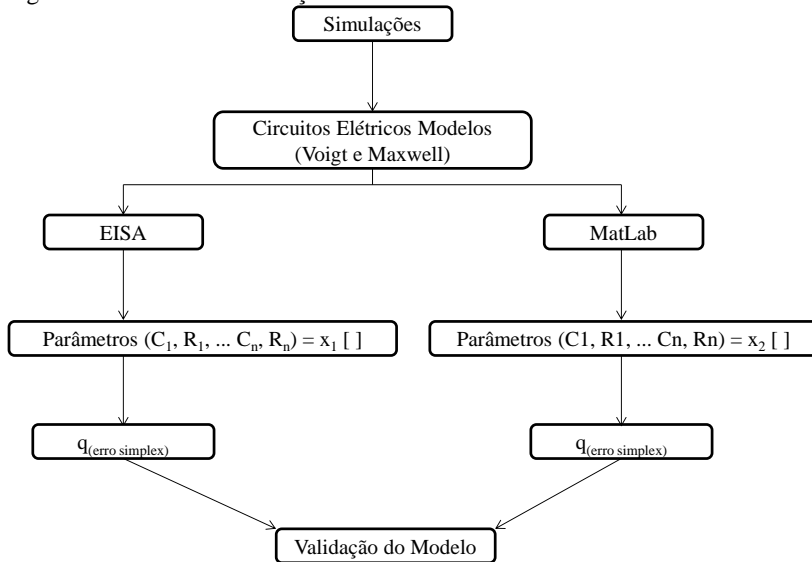
Figura 38 - Análise de DIA realizada no MatLab para uma primeira determinação dos parâmetros elétricos dos circuitos modelados, da amostra LVC 10.



Como resultado das simulações, obtiveram-se dois vetores, contendo parâmetros elétricos para um mesmo circuito modelo, gerados a partir de dois softwares diferentes.

Na Figura 39, tem-se a rotina de simulação de todos os dados de impedância elétrica das amostras em estudo e de que maneira estas simulações foram realizadas, utilizando-se os dois softwares.

Figura 39 - Rotina de simulações nos softwares MatLab e EISA.

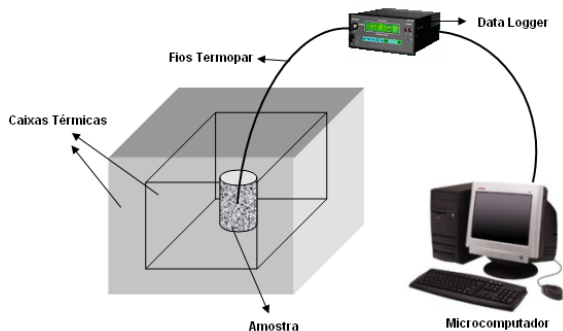


Desta maneira, mesmo após a validação do modelo, avaliando-se o número das constantes de tempo e o erro Simplex, o significado físico destes parâmetros elétricos gerados também foi avaliado.

### 3.3.4 Evolução da Temperatura e Taxas de Calor durante a Hidratação das Argamassas

Para a avaliação da evolução da temperatura das argamassas contaminadas com os metais pesados, durante as primeiras 24 horas do processo de hidratação, utilizou-se calorímetros semi-adiabáticos, do tipo de Langavant, onde as argamassas foram moldadas. Os recipientes são de EPS (poliestireno expandido), cobertos com uma manta isolante e dispostos dentro de uma caixa térmica (Figura 40). Para a medição da temperatura em tempo real, um fio termopar, do tipo K, é mantido dentro do copo e mergulhado na argamassa, exatamente na metade da altura da amostra. Para a passagem do fio termopar, fizeram-se pequenas aberturas na caixa térmica, posteriormente vedadas com rolas de cortiça e silicone.

Figura 40 - Esquema do Calorímetro Semi-Adiabático.



As temperaturas são lidas em intervalos de 30 segundos e durante, aproximadamente, 24 horas. Com as curvas da evolução da temperatura, em relação ao tempo de cura das argamassas, durante todo o processo de hidratação, é possível identificar interferências dos metais pesados nos tempos onde ocorrem alterações bruscas de viscosidade das argamassas, relacionadas aos tempos de início de pega.

A temperatura dentro das caixas também foi monitorada e na avaliação da temperatura durante o processo de hidratação das argamassas, também foi considerada a temperatura da caixa.

### 3.3.5 Índice de Vazios

Para determinar o índice de vazios das argamassas, foi realizado o ensaio descrito pela norma brasileira NBR 9778 (2009).

O índice de vazios corresponderá à capacidade da amostra de absorver água através dos poros abertos e interligados.

### 3.3.6 Absorção de água por capilaridade

O experimento consistiu na submissão dos corpos de prova a uma lâmina d'água, a fim de que as amostras absorvam a água por capilaridade. O volume de água absorvido será controlado e medido

com o auxílio de um tubo de Mariotte graduado, como pode ser visto na Figura 41.

Figura 41 – Argamassas (a) REF 5M e (b) REF 5 submetidas ao ensaio de absorção de água por capilaridade.



Inicialmente, após o primeiro contato da argamassa com a lâmina d'água, a leitura da absorção de água foi realizada no tubo graduado, em intervalos de 10 segundos. Convencionou-se que depois de três medições iguais no tubo graduado, aumenta-se o intervalo de tempo das medições até 24 h de ensaio.

Como o diâmetro do tubo é conhecido, as diferenças entre as leituras no tubo graduado permitem a determinação do volume de água absorvido pela amostra.

A razão entre o volume de água absorvido e a área da secção transversal da amostra representa uma taxa de absorção, conhecida como  $i$  [g/cm<sup>2</sup>]. A relação existente entre esta taxa de absorção de água e a raiz do tempo, é representada pela sorptividade da argamassa,  $S$  [g/cm<sup>2</sup>/√s], ou seja, a capacidade de absorção de água pela amostra num determinado intervalo de tempo (Equação 45).

$$i = S \times \sqrt{t} \quad (45)$$

Os valores de sorptividade podem refletir nas porosidades das argamassas e tortuosidade destes poros.

Os ensaios de absorção por capilaridade, realizados com água e álcool, permitem encontrar o ângulo de molhamento aparente do líquido dentro dos poros do material cimentício.

### 3.3.7 Ângulo de molhamento aparente

Para a determinação do ângulo de molhamento aparente foram realizados os ensaios de absorção por capilaridade com água e com álcool. Por meio do ensaio de absorção realizado com água determina-se a sorptividade  $S_{ag}$ . E o ângulo de molhamento aparente é determinado devido à relação existente entre  $S_{ag}$  e a sorptividade determinada durante o ensaio de absorção realizado com álcool ( $S_{al}$ ). Assim o ângulo de molhamento aparente foi determinado por meio da Equação 46.

$$\cos \alpha_m = \left( S_{ag} / S_{al} \right)^2 \frac{\mu_{ag} \times \eta_{ag/ar}}{\mu_{al} \times \eta_{al/ar}} \quad (46)$$

Onde,

$S_{ag}$  é a sorptividade das argamassas cimentícias durante o ensaio de absorção de água por capilaridade ( $\text{g}/\text{cm}^2/\sqrt{\text{s}}$ );

$S_{al}$  é a sorptividade das argamassas cimentícias durante o ensaio de absorção de álcool por capilaridade ( $\text{g}/\text{cm}^2/\sqrt{\text{s}}$ );

$\mu_{ag}$  é a viscosidade dinâmica da água ( $1,003 \times 10^{-3} \text{ N.s}/\text{m}^2$ );

$\mu_{al}$  é a viscosidade dinâmica do álcool ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ N.s}/\text{m}^2$ );

$\eta_{ag/ar}$  é a tensão superficial da água no ar ( $0,0728 \text{ N}/\text{m}$ );

$\eta_{al/ar}$  é a tensão superficial do álcool no ar ( $0,0230 \text{ N}/\text{m}$ );

O ângulo de molhamento de um material poroso devido à absorção de dois líquidos diferentes, com tensão superficial e viscosidade dinâmica diferente, é um parâmetro determinado por meio de um método indireto. Assim, denomina-se ângulo de molhamento aparente. Para este cálculo do ângulo de molhamento, consideraram-se condições de temperatura e UR do ar constantes. Uma vez que a alteração de temperatura pode interferir na viscosidade dinâmica dos fluidos.

### 3.3.8 Resistência à compressão axial

Para a realização do ensaio de resistência à compressão das argamassas, foi utilizada a NBR 13279:2005. A resistência à compressão é determinada a partir da Equação 47.

$$R_C = \frac{F_C}{A} \quad (47)$$

Onde,  $R_C$  é a resistência à compressão [MPa];  $F_C$  é a carga máxima aplicada [N]; e  $A$  é a área da seção transversal [mm<sup>2</sup>].

### 3.3.9 Resistência à tração

Este ensaio tem por objetivo determinar a resistência à tração na flexão das argamassas com diferentes relações água/cimento e das argamassas com a adição de resíduos. Para a determinação da resistência à flexão das argamassas foi utilizado o procedimento descrito na NBR 13279:2005 e a para o cálculo da resistência foi utilizada a Equação 48.

$$R_f = \frac{1,5F_f L}{a^3} \quad (48)$$

Onde,  $R_f$  é a resistência à tração na flexão das argamassas [MPa];  $F_f$  é a carga aplicada verticalmente no centro do prisma [N];  $L$  é a distância entre os suportes [mm] e  $a$  é a medida de aresta da seção transversal da amostra [mm].

### 3.3.10 Módulo de Elasticidade pelo método de Ultrassom

O método de ultrassom consiste num ensaio não destrutivo para determinar o módulo de elasticidade dos materiais de construção. No gráfico da tensão *versus* deformação, o módulo de elasticidade dos materiais se dá pela inclinação da reta no início do ensaio de resistência a compressão, onde o material ainda se encontra no regime elástico.

O método de ultrassom consiste na aplicação de ondas de ultrassom, ondas acústicas as quais estão acima do limite perceptível pelo homem. Numa extremidade da amostra cimentícia as ondas são emitidas e na outra extremidade elas são captadas por sensores (Figura 42).

Figura 42 – Método de ultrassom para a determinação do módulo de elasticidade das argamassas.



O equipamento utilizado foi o Pundit Plus, de marca PROSEQ® do GPEND (Grupo de Pesquisa de Ensaios Não Destrutivos da UFSC). A amplitude utilizada foi de 500 V e o transdutor utilizado apresentou 54 kHz de frequência. Inicialmente, o equipamento é calibrado utilizando-se uma barra de calibração, cuja velocidade de emissão de ondas ultrassom já é conhecida e igual a 25,4  $\mu$ s (microsegundos). Uma vez que a distância entre os sensores de emissão e captação das ondas é conhecida, determina-se a velocidade com que as ondas atravessam o corpo de prova. Quanto mais denso o meio, maior a velocidade de propagação das ondas acústicas. Por meio da Equação 49 (NBR15630: 2008), foi possível calcular o módulo de elasticidade das argamassas em estudo.

$$v = \frac{x}{t} \quad (49)$$

$$E_d = \frac{v^2 \cdot d(1 + \psi)(1 - 2\psi)}{1 - \psi}, \quad (50)$$

Onde,  $v$  é a velocidade de propagação das ondas [mm/ $\mu$ s];  $x$  é a distância longitudinal entre os transdutores (emissor e receptor) [mm];  $t$  é o tempo de percurso da onda [ $\mu$ s];  $\psi$  é o coeficiente de Poisson dinâmico que, de acordo com a mesma NBR15630, pode ser considerado 0,20 [adimensional];  $d$  é a massa específica do material cimentício [kg/m<sup>3</sup>] e  $E_d$  é o módulo de elasticidade dinâmico [MPa].

### 3.3.11 Tortuosidade

Para a determinação da tortuosidade das argamassas, foi utilizado o conceito apresentado por Tumidajski *et al.* (2005). Os autores relacionaram o fator de formação à difusividade e à resistividade de uma forma mais simples, apresentado na Equação 51.

$$F_{for} = \frac{\rho_{arg\ amassa}}{\rho_{\acute{a}guadospars}} = \frac{D_{\acute{a}guadospars}}{D_{arg\ amassa}} \quad (51)$$

Para as argamassas ensaiadas neste trabalho, a resistividade da argamassa no estado úmido foi considerada a resistividade das argamassas aos 28 dias de cura. A resistividade do fluido foi considerada a resistividade da argamassa encontrada após o ensaio de absorção capilar. Com a saturação parcial das argamassas por meio do ensaio de absorção capilar, a passagem da corrente elétrica imposta à matriz cimentícia ocorre preferencialmente na água. Como a tortuosidade é o produto do fator de formação pela porosidade, a Equação 40 foi modificada e apresentada como (Equação 52):

$$T_{or} = \frac{\rho_{28d}}{\rho_{arg.\acute{u}mida}} \times I_v \quad (52)$$



## **4 RESULTADOS**

Primeiramente, as propriedades físico-mecânica das argamassas serão apresentadas: os resultados da evolução do calor durante as reações de hidratação do cimento Portland, juntamente aos demais dados obtidos dos ensaios de índice de vazios, absorção de água por capilaridade, resistência mecânica, módulo de elasticidade dinâmico e tortuosidade das argamassas.

Após esta caracterização física das argamassas, os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica durante o processo de hidratação das argamassas, os resultados do ensaio de lixiviação e do ensaio de impedância eletroquímica durante este ensaio de lixiviação, serão apresentados.

### **4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS**

#### **4.1.1 Evolução da temperatura durante a hidratação das argamassas**

A avaliação da evolução do calor gerado pelas argamassas durante a hidratação (Figuras 43, 44, 45 e 46), no tempo compreendido entre a mistura dos insumos até decorridas 24h de ensaio, demonstra nitidamente que em relação à amostra de referência, as amostras com cromo alteraram o tempo de hidratação, acelerando o processo e mostrando um pico de calor antes da argamassa de referência. No entanto, na primeira inflexão das curvas, onde se avalia o início do tempo de pega das argamassas, as argamassas com cromo não aceleraram o tempo de início de pega. No entanto, nas primeiras quatro horas de ensaio, as demais amostras apresentaram uma temperatura quase constante e as amostras de cromo já apresentaram uma curva ascendente que se pronuncia após quatro horas.

Figura 43 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com cádmio.

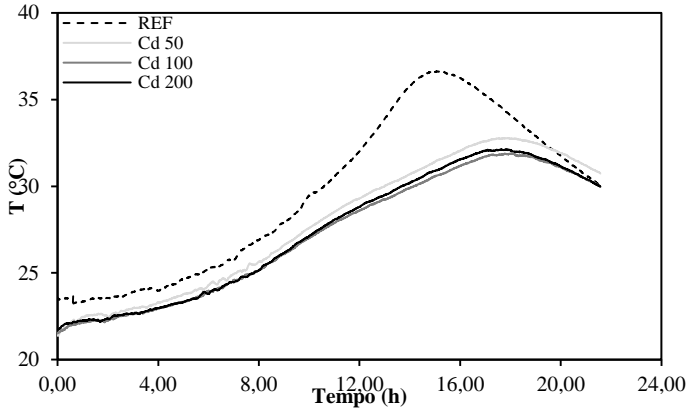


Figura 44 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com cromo.

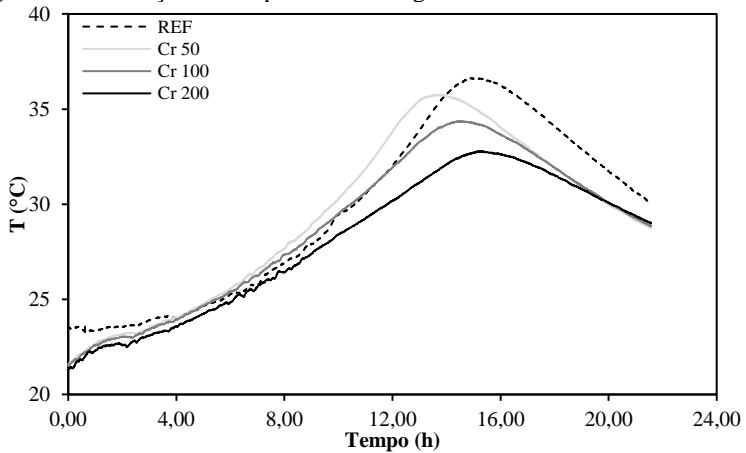


Figura 45 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com chumbo.

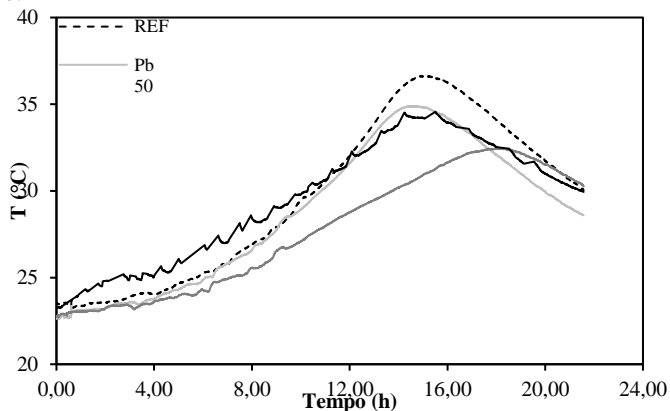
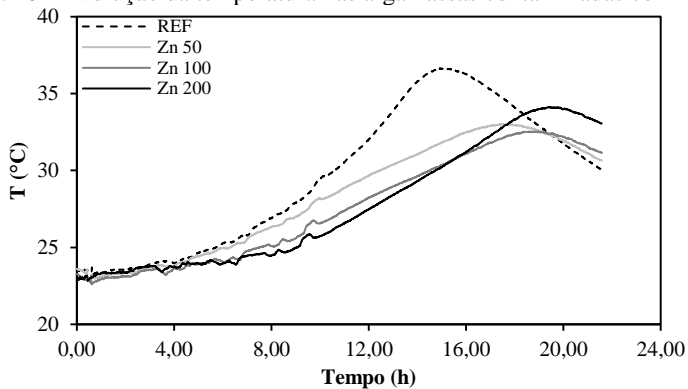


Figura 46 – Evolução da temperatura nas argamassas contaminadas com zinco.



As argamassas com zinco, nitidamente retardaram o tempo de início de pega e o processo de hidratação como um todo. Logo, na presença do zinco, as argamassas sofrem um retardo no processo de hidratação.

Com o auxílio do software Matlab® foi possível determinar o tempo relacionado ao aumento brusco de viscosidade, relacionado ao

tempo de início de pega das argamassas contaminadas. Para isto, os dados de temperatura foram modelados e a partir das curvas obtidas determinou-se a derivada de segunda ordem para se obter o tempo do ponto de inflexão (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores dos tempos em que ocorreu o início de pega das argamassas contaminadas na maior concentração de metal (200 ppm) simulados no software.

<i>Amostra</i>	<i>t (h)</i> <sup>*</sup>
REF 5	4,20
Cd 200	6,50
Cr 200	2,10
Pb 200	4,50
Zn 200	8,40

<sup>\*</sup> $\partial^2T/\partial t > 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$  – o ponto de inflexão foi determinado considerando-se o intervalo em que ocorreu um aumento de temperatura maior do que  $0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , aplicando-se a derivada segunda da temperatura em função do tempo.

O metal pesado cromo acelerou o processo de hidratação das argamassas em 2h em relação à amostra de controle. O zinco retardou o processo em 4h e o cádmio em 2h. O chumbo não alterou significativamente o tempo de aceleração da temperatura.

Os íons metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$  aceleram a hidratação do composto C3S e este fato é atribuído a: (1) ao ataque do  $\text{H}^+$ , resultando na hidrólise dos íons metálicos e (2) a formação de duplos hidróxidos ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{-M}(\text{OH})_z \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) que consomem íons de cálcio e facilitam a decomposição do C3S (Chen *et al.*, 2007).

Durante o período de hidratação, o cádmio não alterou significativamente os parâmetros elétricos das argamassas e os íons dificultaram as reações de hidratação devido à simples precipitação dos íons ao redor dos grãos de cimento anidro. A precipitação dos íons metálicos de  $\text{Pb}^{2+}$  já foi verificada por Kawai *et al.*, 2013. Geralmente, esta precipitação ocorre quando, em extremos de pH, os metais pesados como o chumbo e o cádmio apresentam maior solubilização devido ao seu caráter anfotérico. A maior solubilização do  $\text{Pb}^{2+}$  ocasionou uma precipitação rápida dos íons metálicos na superfície os grãos anidros de cimento, durante o período de hidratação, resultando num material gelatinoso, conhecido como C-S-H-gel (Weeks *et al.*, 2008). As interações químicas e físicas entre os íons metálicos e o cimento Portland depende além do caráter anfotérico, da valência iônica, ou seja, da carga elétrica dos íons metálicos (Morrison *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2001). Assim, a formação do C-S-H gel pode acelerar as reações de

hidratação e a não formação, ou formação tardia, pode retardar as reações de hidratação, devido à precipitação do metal ao redor do grão de cimento anidro, diminuindo o contato entre o grão e a solução aquosa que garantirá a continuidade das reações de hidratação. Este fato ocorreu em menor escala nas argamassas contaminadas com cádmio e de maneira mais acentuada nas argamassas contaminadas com zinco. Nas argamassas contaminadas com zinco a formação do C-S-H gel ocorre em tempos tardios, ao mesmo momento em que a quantidade de  $C_2S$  anidro ainda é muito alta (Lasheras-Zubiate *et al.*,2012).

#### 4.1.2 Índice de Vazios

Este ensaio para a determinação do índice de vazios não foi realizado para as amostras contaminadas com os metais pesados. Os resultados das demais amostras (referências e as amostras contendo resíduos) estão apresentados na Tabela 8.

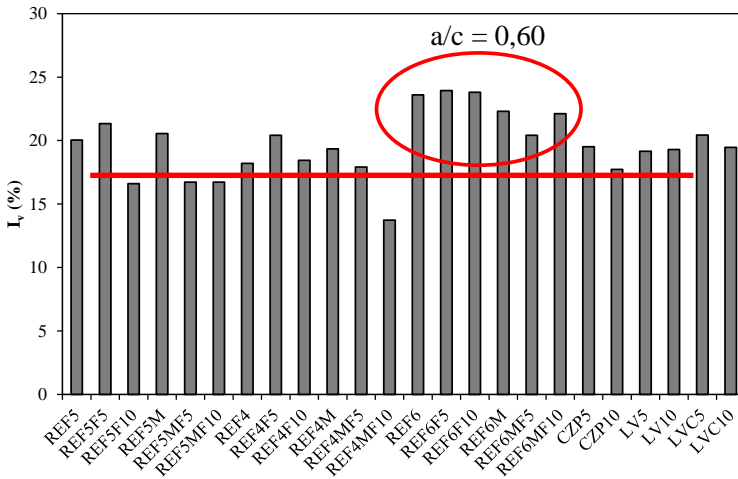
Tabela 8 - Absorção de água (%), índice de vazios e massa específica das argamassas.

	A (%)	I <sub>v</sub> (%)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
REF5	10,37	20,04	2,05
REF5F5	11,13	21,34	1,94
REF5F10	8,46	16,60	2,04
REF5M	10,70	20,55	2,14
REF5MF5	8,27	16,72	2,09
REF5MF10	8,39	16,72	2,01
REF4	8,93	18,21	2,22
REF4F5	10,13	20,42	2,03
REF4F10	9,09	18,44	1,97
REF4M	9,47	19,35	1,97
REF4MF5	8,56	17,91	2,17
REF4MF10	6,46	13,73	2,25
REF6	12,81	23,59	1,99
REF6F5	13,18	23,93	1,81
REF6F10	13,00	23,80	1,90
REF6M	11,82	22,31	1,84
REF6MF5	10,87	20,42	1,92
REF6MF10	11,87	22,11	1,39
CZP5	9,81	19,52	1,90
CZP10	8,63	17,73	1,93
LV5	10,05	19,16	2,00
LV10	9,88	19,29	2,21
LVC5	10,53	20,44	1,93
LVC10	9,95	19,47	2,40

Este ensaio foi realizado nas amostras de referência com as adições da parcela fina da areia de IPT e diferentes relações  $a/c$ , e, nas argamassas com adições dos resíduos de lama vermelha e de cinza pesada. O intuito deste ensaio foi avaliar a influência dos finos na absorção de água das amostras através dos poros abertos e interligados entre si. Neste ensaio, avaliaram-se os poros de maiores diâmetros em relação aos poros que absorvem a água no ensaio de absorção por capilaridade (poros capilares).

O teor de água no traço das argamassas influenciou diretamente no índice de vazios. As argamassas com um maior teor de água no traço apresentaram maiores índices de vazios, como está mostrado na Figura 47.

Figura 47 - Índice de vazios (%) das argamassas.



A contaminação conjunta de todos os metais, nas argamassas de referência, ocasionou uma diminuição dos índices de vazios para as três relações  $a/c$  avaliadas. De uma forma particular, a contaminação dos metais pesados diminuiu o índice de vazios das argamassas de maneira mais acentuada, nas amostras com a adição das parcelas finas da areia de IPT. A parcela de materiais mais finos tornou-se o principal meio de transporte dos metais pesados dentro da matriz durante o estado fresco da argamassa, devido à adsorção dos metais nestas partículas de maior superfície específica. Esta melhor homogeneização dos metais pesados

na matriz cimentícia aumentou a probabilidade de reações e interações dos metais com o cimento Portland. Numa maior ocorrência de reações químicas entre o cimento e os metais, a ocorrência da formação de novos compostos devido à presença dos metais também foi maior. De outro lado, o próprio processo de adsorção dos metais às partículas mais finas, pode ter alterado as propriedades eletrostáticas destes grãos de areia provocando uma maior dispersão das partículas durante o processo de hidratação das argamassas. Esta maior dispersão das partículas diminuiu a porosidade aberta das argamassas com finos e metais pesados e aumentou a quantidade de poros capilares com o aumento da tortuosidade (capítulos seguintes).

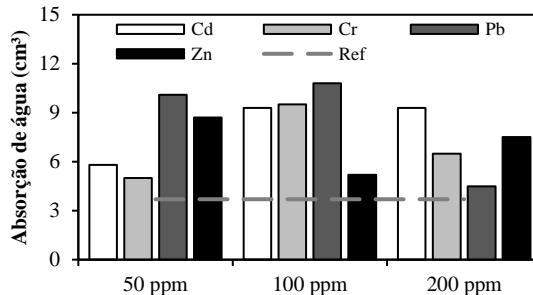
#### 4.1.3 Absorção de água por capilaridade

Após o ensaio de absorção de água por capilaridade, as argamassas contaminadas com metais pesados foram novamente submetidas ao ensaio de impedância elétrica.

O ensaio de absorção por capilaridade foi realizado com água e depois com álcool para determinar além da sorptividade, o ângulo de molhamento dos poros das argamassas.

Na Figura 48 esta apresentada a quantidade de água absorvida das argamassas contaminadas com os metais pesados. A contaminação das argamassas com chumbo diminuiu a quantidade de água absorvida pelas argamassas. No entanto, em relação a amostra de referência, todos os metais apresentaram uma tendência em aumentar a quantidade de água absorvida pelas argamassas.

Figura 48 - Quantidade de água absorvida pelas argamassas contaminadas com os metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn.



Já a análise da velocidade desta absorção, ou seja, da sorptividade (Figura 49), o cromo aumentou a sorptividade das argamassas e diminuiu o ângulo de molhamento (Figura 50), decorrente, possivelmente, do refinamento dos poros.

Todos os metais na maior concentração de contaminação (200 ppm) aumentaram a sorptividade das argamassas com exceção do zinco que manteve uma sorptividade próxima à da argamassa de referência.

O cromo aumentou significativamente a velocidade de absorção da água, possivelmente devido ao refinamento dos poros. Quando ocorre uma aceleração das reações de hidratação, o maior desenvolvimento da matriz cimentícia ocasiona o refinamento dos poros, fato este que aumenta a sorptividade das argamassas. Como foi verificado no ensaio de evolução da temperatura durante o processo de hidratação, o cromo acelerou as reações de hidratação das matrizes cimentícias.

Figura 49 - Sorptividade em água das argamassas contaminadas com os metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn.

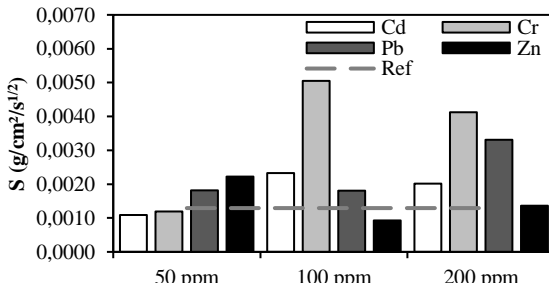
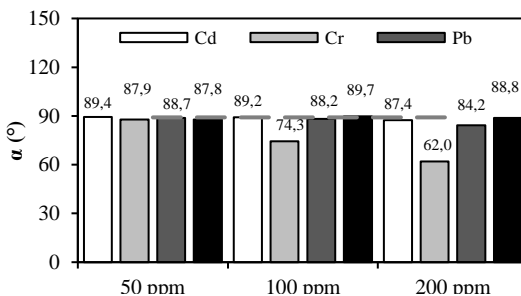


Figura 50 - Ângulo de molhamento das argamassas contaminadas com Cd, Cr, Pb e Zn.





As argamassas contaminadas com cromo apresentaram poros mais refinados, uma microestrutura mais bem desenvolvida e resistências elétricas maiores do que a referência. As argamassas contaminadas com zinco, ainda não apresentavam uma microestrutura tão bem desenvolvida devido ao retardo nas reações de hidratação. A argamassa com uma maior concentração de zinco apresentou uma sorptividade semelhante à da argamassa de referência. A menor sorptividade destas argamassas contaminadas com zinco referente a uma maior quantidade de poros indica que os poros destas argamassas são de maiores diâmetros do que os poros das argamassas com cromo e/ou estes poros não sejam conectados entre si.

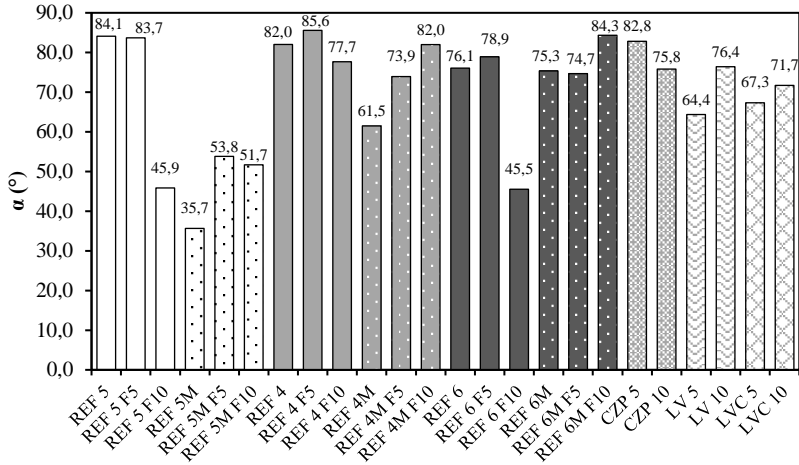
Na Tabela 9, estão os valores de absorção de água das argamassas contendo resíduos de lama vermelha e cinza pesada.

Tabela 9 - Quantidade de água absorvida pelas argamassas contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a 600 °C durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).

<i>Amostra</i>	<i>Água absorvida (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Amostra</i>	<i>Água absorvida (cm<sup>3</sup>)</i>
REF 5	8,611	REF 6	13,301
REF 5 F5	10,814	REF 6 F5	12,346
REF 5 F10	14,742	REF 6 F10	12,055
REF 5M	9,398	REF 6M	11,711
REF 5M F5	13,218	REF 6M F5	8,331
REF 5M F10	12,213	REF 6M F10	7,699
REF 4	8,332	CZP 5	9,508
REF 4 F5	7,917	CZP 10	9,359
REF 4 F10	10,059	LV 5	9,189
REF 4M	9,053	LV 10	8,230
REF 4M F5	7,973	LVC 5	10,782
REF 4M F10	8,616	LVC 10	8,551

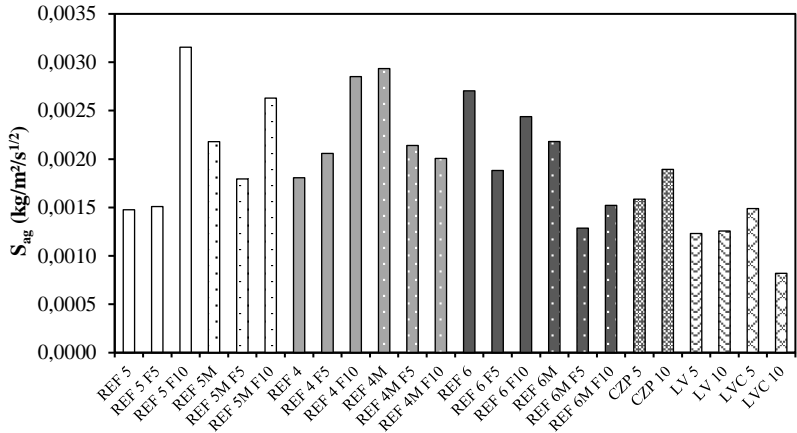
Nas Figuras 51 e 52, tem-se os valores do ângulo de molhamento destas argamassas contendo resíduos e a contaminação conjunta dos metais pesados, e, os valores de sorptividade das argamassas.

Figura 51 – Ângulo de molhamento das argamassas contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a 600 °C durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



A maior evidência relacionada à sorptividade das argamassas (Figura 52) com a adição dos resíduos é de que a lama vermelha (seca em estufa e a calcinada a 600 °C) diminuiu a sorptividade das argamassas. A adição de cinza pesada aumentou a sorptividade das argamassas.

Figura 52 – Sorptividade das argamassas, determinadas por meio do ensaio de absorção de água por capilaridade, contendo adições de 5% e 10% de areia de IPT ( $\phi < 150\mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa, lama calcinada a  $600^\circ\text{C}$  durante uma hora e as argamassas de referência contendo a contaminação de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



#### 4.1.4 Resistência à compressão

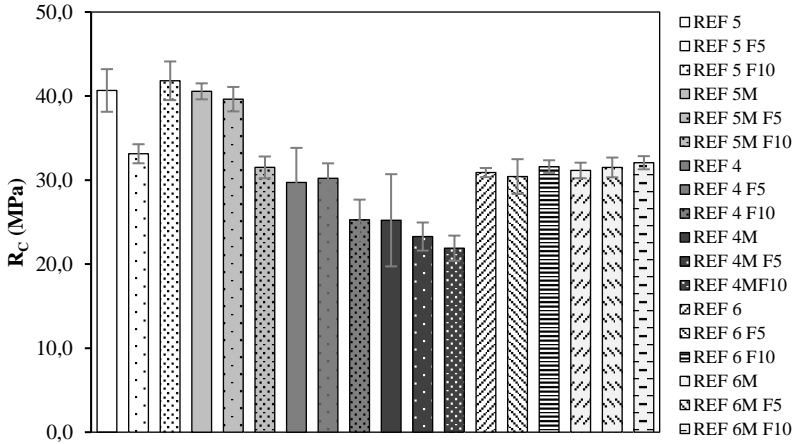
O ensaio de resistência à compressão foi realizado nas argamassas de referência com as diferentes relações a/c, com e sem a adição conjunta dos metais pesados e nas argamassas contendo a adição dos resíduos de lama vermelha e cinza pesada.

Assim, obteve-se o comportamento mecânico das argamassas devido à alteração da quantidade de água do traço, à presença dos metais e à presença dos resíduos.

- **Argamassas de referência (com e sem contaminação)**

De acordo com os resultados obtidos do comportamento mecânico das argamassas de referência, as argamassas de menor relação a/c não apresentaram uma maior resistência. No entanto, este fato é decorrente da dificuldade de moldagem das argamassas de relação a/c igual a 0,40, como foi mostrado na Figura 53.

Figura 53 – Resistência mecânica à compressão das argamassas de referência com 5 % e 10 % de adição de areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) sem contaminação e com contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60).



A adição da parcela fina da areia de IPT ocasionou uma diminuição das resistências à compressão nas argamassas de relação a/c igual a 0,40 e 0,50, enquanto que, esta adição, deveria aumentar a resistência à compressão destas argamassas com adição. Nas argamassas de relação a/c igual a 0,60 a adição da parcela fina da areia de IPT praticamente não influenciou nas resistências à compressão das argamassas.

Na argamassa REF 5, a relação a/c de 0,50 foi ótima para se obter uma correta e padronizada moldagem dos corpos de prova e não ocorreu exsudação da água. À medida que as adições foram incorporadas às argamassas, produzidas com o CPV-ARI, cimento Portland de maior área específica, possivelmente, a água antes disponível para a hidratação do cimento passou a ser absorvida pelos grãos mais finos do agregado. Desta maneira, as misturas demandariam uma quantidade de água maior no traço, para a produção destas argamassas. Nas argamassas com relação a/c igual a 0,60, o aumento da quantidade de água supriu a demanda de água exigida devido à incorporação das parcelas finas da areia de IPT. Assim, o processo de hidratação das argamassas pouco ou

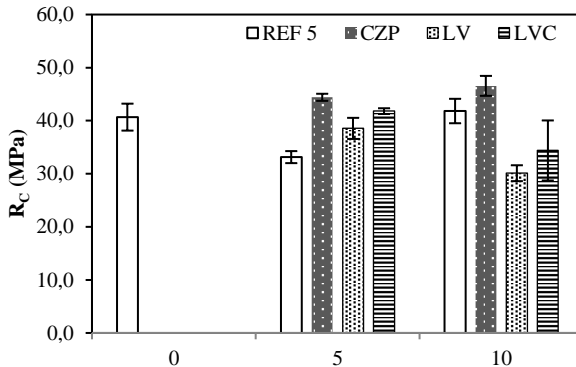
não se alterou devido às adições dos finos e as resistências à compressão das argamassas foram muito semelhantes.

Se, apenas as argamassas sem adições, forem analisadas (REF 5 e REF 5M, REF 4 e REF 4M e REF 6 e REF 6M), considerando-se o desvio padrão obtido das medidas, não houve maiores alterações na resistência mecânica à compressão destas argamassas. A contaminação das argamassas com os todos os metais pesados analisados (Cd, Cr, Pb e Zn) pouco alterou a resistência à compressão.

- **Argamassas com a adição dos resíduos (lama vermelha e cinza pesada)**

Dentre os resíduos adicionados às argamassas (todas com relação a/c igual a 0,50), a cinza pesada apresentou efeito de preenchimento dos poros e aumentou a resistência mecânica à compressão das argamassas (Figura 54). A principal diferença entre a cinza pesada e a lama vermelha é a distribuição granulométrica (ANDRADE *et al.*, 2009; MANFROI *et al.*, 2014). Mesmo que os resíduos tenham sido adicionados às argamassas com diâmetro de partículas inferiores à 150 µm, as partículas da lama vermelha são mais finas do que as partículas de cinza pesada. A maior área específica dos grãos da lama vermelha aumentaria a demanda de água do traço. Como a relação a/c não foi alterada, a adição da lama dificultou o processo de hidratação das argamassas e diminuiu a resistência mecânica à compressão. Como o processo de hidratação tornou-se mais difícil, a porosidade final das argamassas com a adição de lama vermelha foi maior. Com uma maior porosidade, a resistência à compressão das argamassas diminuiu e, de acordo com o ensaio de absorção de água por capilaridade, os poros resultantes são de maiores diâmetros do que os poros das argamassas contendo cinza pesada. Verificou-se que a sorptividade das argamassas com lama vermelha foi menor do que nas argamassas contendo cinza pesada (em relação à argamassa de referência).

Figura 54 – Resistência mecânica à compressão das argamassas de relação a/c igual a 0,50 e com 5 % e 10 % de adição da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (LV) e lama vermelha calcinada (LVC) à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante uma hora.



Outro fator relevante na adição do resíduo de lama vermelha é a maior adsorção de água pelas partículas de lama, devido à sua natureza argilosa. Assim como acontece nas partículas de argila, que são coloidais, a água fica adsorvida entre as partículas da lama vermelha devido às forças de atração de Van der Waals.

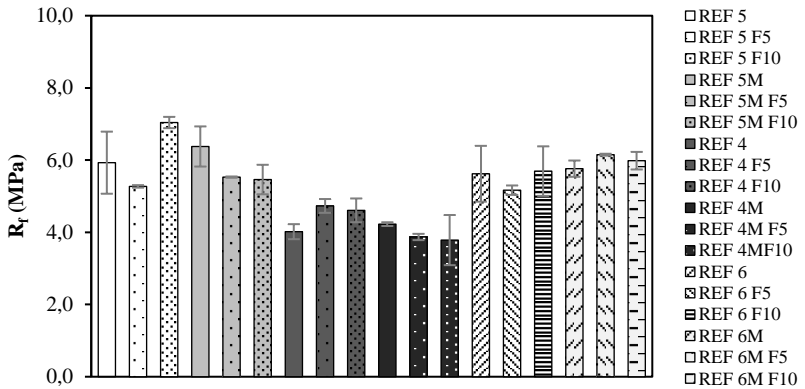
#### 4.1.5 Resistência à tração

O ensaio mecânico para determinar a resistência à tração das argamassas foi realizado nas amostras com diferentes relações a/c, com e sem a adição conjunta dos metais pesados e nas argamassas com a adição dos resíduos de lama vermelha e cinza pesada.

- **Argamassas de referência (com e sem contaminação)**

Como já eram esperados, os valores de resistência mecânica à tração foram bem menores do que os valores de resistências à compressão das argamassas (Figura 55).

Figura 55 – Resistência mecânica à tração das argamassas de referência com 5 % e 10 % de adição de areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) sem contaminação e, com contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60).



Em relação aos resultados obtidos do ensaio de tração das argamassas, não foi possível verificar nenhum comportamento significativo ou a influência da adição dos metais pesados ou dos resíduos no comportamento à tração das argamassas. Apenas um decréscimo da resistência à tração pode ser verificado nas argamassas de menor relação a/c (0,40).

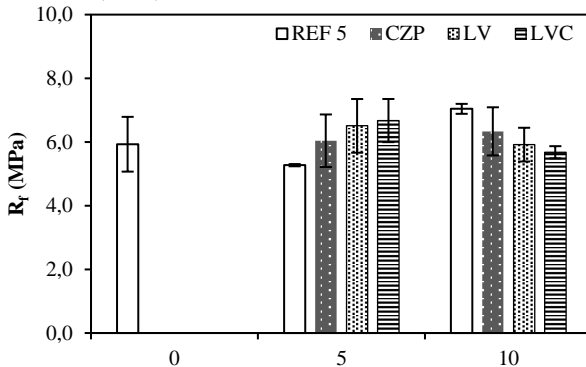
- **Argamassas com a adição dos resíduos (lama vermelha e cinza pesada)**

De acordo com a Figura 56, a adição de cinza pesada não alterou a resistência à tração das argamassas. A adição da parcela fina da areia de IPT também pouco alterou a resistência à tração das argamassas. Considerando-se o desvio padrão obtido durante o ensaio, a amostra REF 5 com adição de 10% (REF 5 F10) da parcela fina da areia de IPT apresentou uma resistência à tração muito próxima à amostra REF 5, sem adição.

A lama vermelha, tanto a seca em estufa e a calcinada, apresentaram um aumento de resistência à tração quando foram adicionadas em 5%. Mas na adição de 10%, o resíduo de lama vermelha diminuiu a resistência à tração das argamassas. Como, por sua natureza

argilosa, a lama vermelha pode ter adsorvido parte da água de amassamento ao redor de suas partículas, esta água adsorvida na superfície dos grãos de lama favoreceu o desenvolvimento da pasta de cimento nas zonas de transição interfacial (ZTI). Logo, na adição de apenas 5%, as zonas de transição interfacial se tornaram mais densas e aumentaram a resistência à tração das argamassas. No entanto, assim como ocorreu no ensaio de resistência à compressão, com a adição de 10% de lama vermelha, um resíduo composto por partículas de maior finura, a quantidade de água adsorvida pelas partículas foi bem maior e dificultou o processo de hidratação do cimento, aumentando a quantidade de ZTI e diminuindo a resistência à tração das argamassas.

Figura 56 – Resistência mecânica à tração das argamassas de relação a/c igual a 0,50 e com 5 % e 10 % de adição da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ), cinza pesada, lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C (LV) e lama vermelha calcinada (LVC) a 600 °C durante uma hora.

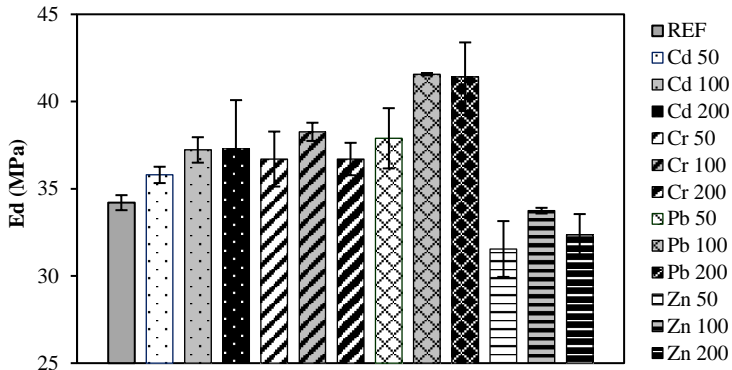


#### 4.1.6 Módulo de elasticidade pelo método de ultrassom

O módulo de elasticidade dos materiais cimentícios depende, dentre outros parâmetros, da rede porosa, da natureza dos materiais e da quantidade de pasta, ou seja, do traço utilizado. A maior porosidade de um material cimentício irá lhe conferir um menor módulo de elasticidade (menor rigidez). Neste sentido, a presença do zinco nas argamassas apresentou uma tendência expressamente nítida de diminuição do módulo de elasticidade (Figura 57).



Figura 57 - Módulo de Elasticidade das argamassas contaminadas com os metais Cd, Cr, Pb e Zn por meio do método de Ultrassom.



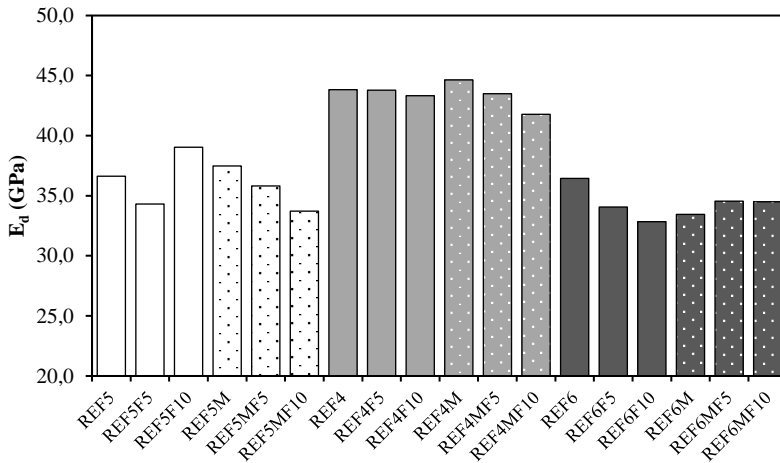
De acordo com os resultados do ensaio de absorção capilar e o controle da absorção de água das argamassas, durante o ensaio de tanque, as argamassas contaminadas com zinco apresentaram uma maior absorção em relação à amostra de referência. Logo, os poros de maiores diâmetros das amostras contaminadas com zinco resultaram num menor módulo de elasticidade.

As argamassas com relação a/c igual a 0,40 ficaram muito porosas devido ao tipo de cimento utilizado, o CPV-ARI (cimento de maior área específica). Como a superfície específica deste cimento é maior, numa menor relação a/c (0,40) foi difícil realizar a moldagem do corpo de prova. Em virtude deste fato, as amostras de menor relação a/c apresentaram uma moldagem ruim e camadas bem definidas (pouco adensadas) no molde cilíndrico. Assim, o módulo de elasticidade destas argamassas de menor relação a/c foi maior do que o módulo de elasticidade dinâmico das demais amostras (Figura 58).

A proporcionalidade da diminuição da porosidade com o aumento das adições de finos nas argamassas ficou mais evidente no ensaio do módulo de elasticidade (Figura 58), exceto as argamassas REF 5F10 e as argamassas de relação a/c igual a 0,60 contendo metais pesados. A presença dos metais pesados não alterou significativamente os valores do módulo de elasticidade, quando adicionados em conjunto. Como foi visto na Figura 57, os metais cádmio, cromo e chumbo apresentaram

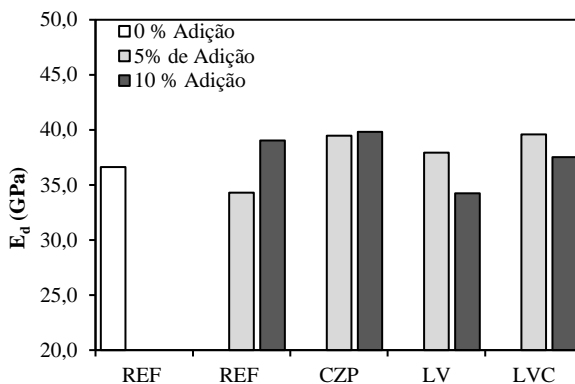
uma tendência em aumentar o módulo de elasticidade das argamassas e o zinco diminuiu significativamente o  $E_d$ . A adição conjunta dos metais anulou estas diferenças apresentadas quando os metais foram adicionados em conjunto às argamassas.

Figura 58 - Módulo de Elasticidade das argamassas de referência com 5% e 10% e, sem adição, da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e dentre estas, com ou sem contaminação conjunta dos metais pesados (50 ppm de Cd, Cr, Pb e Zn) para três relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60), por meio do método de Ultrassom.



Os valores do módulo de elasticidade obtidos nas argamassas com adições refletiram os resultados de resistência mecânica à compressão das argamassas (Figura 59). A cinza pesada aumentou o  $E_d$  e a lama vermelha (seca em estufa e a calcinada) diminuiu o módulo de elasticidade. Logo, o  $E_d$  das argamassas também foi influenciado pela diferença de granulometria das partículas adicionadas.

Figura 59 - Módulo de Elasticidade das argamassas de referência com 5% e 10% e, sem adição, da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e das argamassas com 5% e 10% de adição de cinza pesada (CZP), lema vermelha (LV) e lama vermelha calcinada (LVC), por meio do método de Ultrassom.

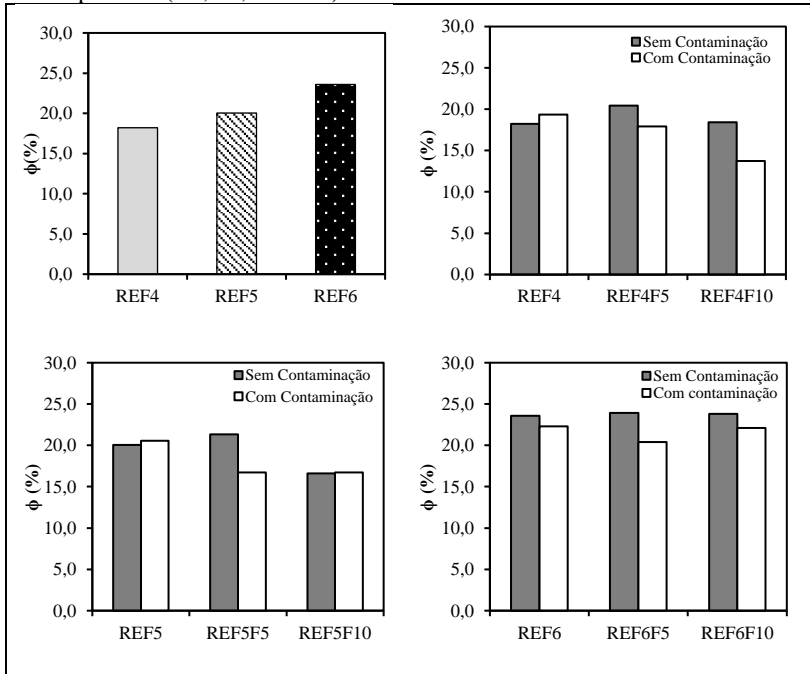


#### 4.1.7 Tortuosidade

Para determinar a tortuosidade das argamassas, como foi mostrado na Equação 52 (Item 3.3.11), foi necessária a determinação da porosidade aberta das argamassas ( $\phi$ ) em %. Para isto, o ensaio descrito pela norma da ABNT NBR 9778 (2009) foi utilizado e os resultados estão apresentados na Figura 60.

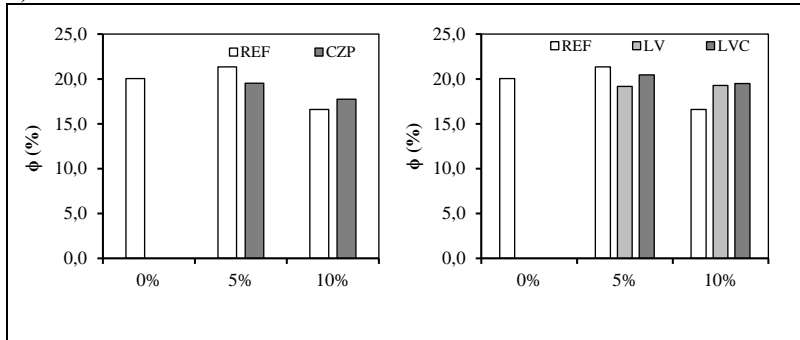
Embora as argamassas de relação a/c igual a 0,40 tenham apresentado menores valores de resistência à compressão, elas não apresentaram maiores porosidades abertas em relação às demais amostras de referência. E as argamassas de maior relação a/c (0,60) apresentaram as maiores porosidades. Em análise geral das porosidades das amostras, a contaminação conjunta dos metais pesados ocasionou uma diminuição da porosidade aberta das argamassas.

Figura 60 – Porosidade aberta das argamassas: de referência com diferentes relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60) e, com e sem a contaminação conjunta dos metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn).



Na Figura 61 estão apresentados os valores de porosidade aberta para as argamassas contendo 5% e 10% de areia fina de IPT, cinza pesada ou lama vermelha (seca em estufa – LV e calcinada – LVC). A cinza pesada diminuiu um pouco a porosidade aberta das argamassas. As argamassas com a adição da lama vermelha não apresentaram diferenças significativas na porosidade aberta. Possivelmente, como foi demonstrada nos ensaios de resistência mecânica à compressão e à tração, a lama aumentou a quantidade de zonas de transição interfacial, poros que não estão interligados.

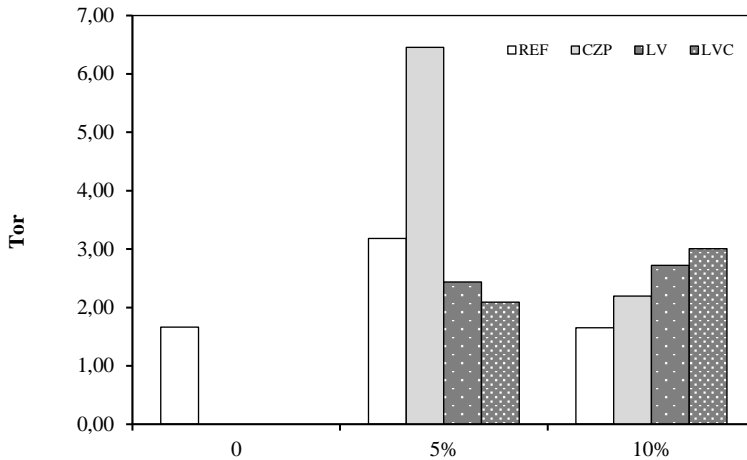
Figura 61 - Porosidade aberta das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada, lama vermelha seca em estufa (100 °C) e lama vermelha calcinada (600 °C).



Na Figura 62 estão os valores de tortuosidade calculados a partir da Equação 51 para as argamassas com adição dos resíduos de cinza pesada e lama vermelha. A cinza pesada, adicionada em 5% em relação à quantidade de cimento utilizada no traço, ocasionou um aumento bastante significativo da tortuosidade dos poros da argamassa. No entanto, com uma adição de 10% de cinza pesada, a tortuosidade das argamassas diminuiu. Neste mesmo teor de 10% de adição dos resíduos às argamassas, a lama vermelha (seca em estufa – LV) aumentou a tortuosidade das argamassas em relação à adição com cinza e a lama vermelha calcinada aumentou ainda mais a tortuosidade. O aumento de tortuosidade devido à adição da lama vermelha influenciou na menor sorptividade destas argamassas. A velocidade de absorção da água por capilaridade é inversamente proporcional à tortuosidade. Quanto maior a tortuosidade dos poros, mais lentamente a água é absorvida por capilaridade.

No entanto, a cinza pesada aumentou a tortuosidade dos poros, mas, ocasionou um aumento da sorptividade. Isto ocorreu, devido aos menores diâmetros dos poros nestas argamassas, em relação às argamassas com lama vermelha. Com poros de menores diâmetros, a tortuosidade aumentou e a porosidade aberta das argamassas com cinza diminuiu.

Figura 62 - Tortuosidade das argamassas contendo adições de 5% e 10% de cinza pesada, lama vermelha seca em estufa e lama vermelha calcinada.

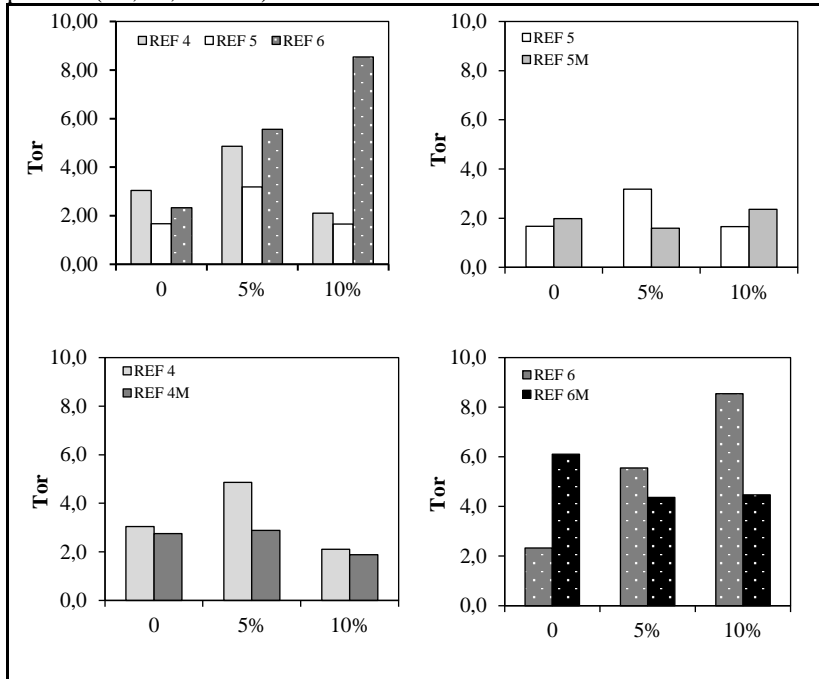


Nas argamassas de referência, a contaminação conjunta dos metais pesados aumentou a tortuosidade da argamassa de maior relação a/c (REF 6M – Figura 63). Nas outras argamassas de menores relações a/c, este fato não foi possível de verificar.

Nas argamassas de referência com as adições de 5% e 10% da parcela fina da areia de IPT, as mudanças ocorridas na rede de poros (devido às adições) foram mais preponderantes nas medidas de tortuosidade do que a contaminação com os metais pesados.

Entre as argamassas de referência com diferentes relações a/c, as argamassas com a/c igual a 0,60 apresentaram os maiores valores de tortuosidade e um aumento de tortuosidade devido à adição da parcela fina da areia de IPT.

Figura 63 - Tortuosidade das argamassas: de referência com diferentes relações a/c (0,40; 0,50 e 0,60) e, com e sem a contaminação conjunta dos metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn).



#### 4.1.8 Discussão dos Resultados – Propriedades Físico-Mecânicas

As argamassas com zinco, nitidamente retardaram o tempo de início de pega e o processo de hidratação do cimento Portland como um todo. Logo, na presença do zinco, as argamassas sofrem um retardo no processo de hidratação. O metal pesado cromo acelerou o processo de hidratação das argamassas em 2h em relação à amostra de controle. O zinco retardou o processo em 4h e o cádmio em 2h. O chumbo não alterou significativamente o tempo de aceleração da temperatura.

Em relação ao índice de vazios, as argamassas de maior relação a/c, 0,60, apresentaram o maior índice de vazios. Entre as outras argamassas, a relação a/c ou a contaminação com os metais pesados ou com os resíduos não alteraram o índice de vazios.

Todos os metais na maior concentração de contaminação (200 ppm) aumentaram a sorptividade das argamassas com exceção do zinco que manteve uma sorptividade próxima à da argamassa de referência.

As argamassas com relação a/c igual a 0,40 ficaram muito porosas devido ao tipo de cimento utilizado, o CPV-ARI (cimento de maior área específica). Como a superfície específica deste cimento é maior, numa menor relação a/c (0,40) foi difícil realizar a moldagem do corpo de prova. Em virtude deste fato, as amostras de menor relação a/c apresentaram uma moldagem ruim e as camadas de adensamento bem definidas (pouco adensadas) no molde cilíndrico. Assim, o módulo de elasticidade destas argamassas de menor relação a/c foi maior do que o módulo de elasticidade dinâmico das demais amostras. Assim, esta dificuldade de moldagem também influenciou na resistência mecânica das argamassas (compressão e tração), sendo menor na menor relação a/c (0,40). A adição dos metais e dos resíduos de lama vermelha e cinza pesada não alteraram significativamente a resistência mecânica das argamassas. A presença do zinco nas argamassas apresentou uma tendência expressamente nítida de diminuição do módulo de elasticidade e em análise geral das porosidades das amostras, a contaminação conjunta dos metais pesados ocasionou uma diminuição da porosidade aberta das argamassas.

E, de acordo com os resultados de tortuosidade, as argamassas contendo resíduos aumentaram a tortuosidade dos poros das argamassas aos 28 dias de idade.

## **4.2 ENSAIO DE TANQUE**

No ensaio de tanque são analisadas as concentrações dos metais e de cálcio que lixiviaram das argamassas. Estes valores de concentração lixiviada são resultantes da média obtida dos seis exemplares de cada tipo de amostra que foram submetidos ao ensaio de tanque.

O pH e a condutividade elétrica da solução extraída dos tanques também foram alguns dos parâmetros analisados e o coeficiente de difusividade dos íons lixiviados.

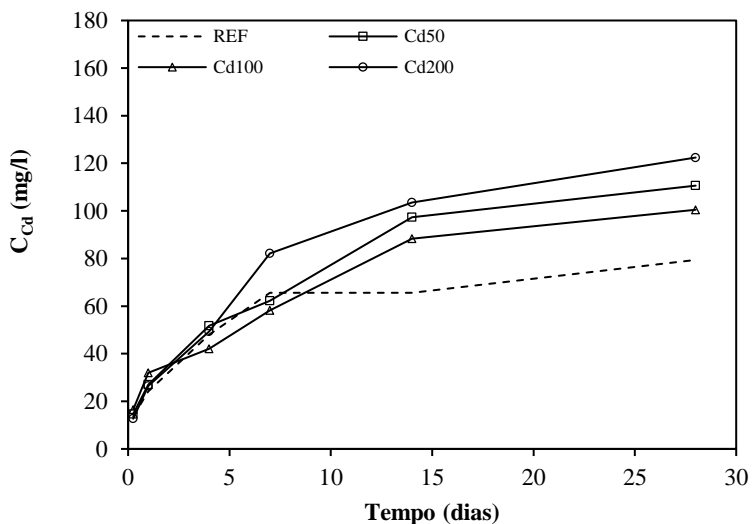
Nos próximos quatro tópicos, estão apresentados os resultados do ensaio de tanque que foi realizado de acordo com a NEN 7375 modificada. A partir do item 4.1.5, serão apresentados os resultados do ensaio de tanque que foi realizado de acordo com a norma M1315.



#### 4.2.1 Argamassas contaminadas com Cádmi

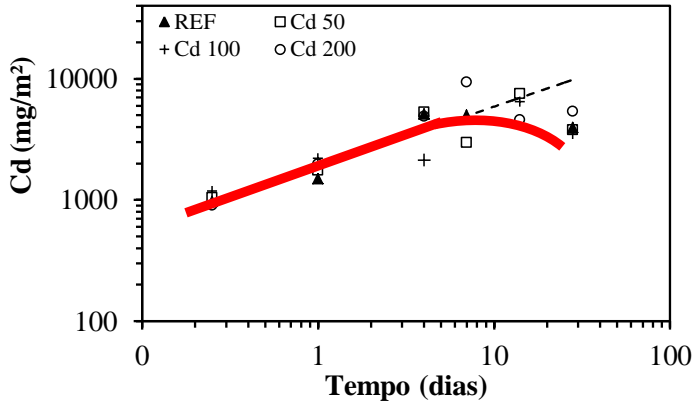
O metal pesado cádmio, foi lixiviado das argamassas durante o ensaio de tanque em concentrações maiores do que a argamassa de referência (Figura 64).

Figura 64 – Quantidade acumulada de cádmio, lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cádmio.



O mecanismo de lixiviação do cádmio nas argamassas contaminadas não é totalmente difusivo: até a quarta extração as amostras apresentaram mecanismo de lixiviação regido por difusão e durante a quinta e a sexta extrações, esta velocidade e quantidade dos íons lixiviados diminuiu de intensidade, caracterizando um mecanismo de lixiviação caracterizado por esgotamento (Figura 65).

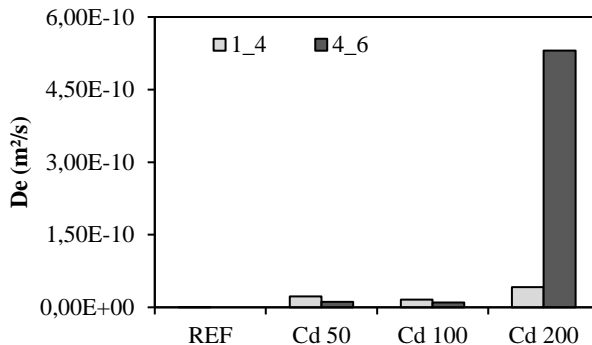
Figura 65 – Mecanismos de lixiviação do cádmio durante o ensaio de tanque.



Na Figura 65, os mecanismos de lixiviação representam a velocidade e a intensidade do processo de lixiviação. Na linha tracejada, o processo de difusão pura está demonstrado. A difusão pura é considerada com a pior situação possível do processo de lixiviação devido à continuidade da liberação dos elementos químicos. Se o metal pesado apresentar um mecanismo de transporte por difusão durante todo o ensaio de tanque, isto significa que a intensidade e a velocidade com que o elemento químico está sendo liberado para o ambiente é crescente e mantém certa proporcionalidade em escala logarítmica. Este fato indica a continuação do processo de lixiviação do elemento em tempos superiores ao tempo adotado no ensaio de tanque.

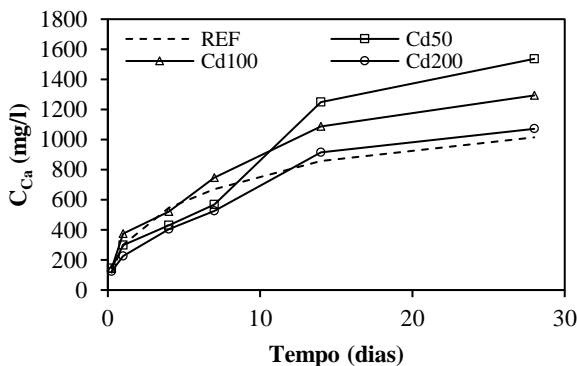
A maior taxa de lixiviação do cádmio nas argamassas contaminadas (Figura 65) resultou em valores maiores de difusividade do cádmio nas amostras contaminadas do que na amostra de controle. Quando a inclinação da linha de tendência no gráfico, de concentração *versus* tempo, é maior ou igual a 0,65 no incremento de 1-4 (entre a 1ª e a 4ª extração), diz-se que ocorreu difusão tardia ou dissolução. No caso da amostra Cd 200, ocorreu difusão tardia do elemento. Na quarta extração a quantidade de cádmio lixiviada da amostra Cd 200 foi muito superior às extrações anteriores e em relação às demais amostras contaminadas durante o mesmo período. Esta maior quantidade de cádmio lixiviada resultou num Coeficiente de Difusividade Efetivo superior (Figura 66).

Figura 66 – Coeficiente de difusividade efetivo do cádmio nas argamassas contaminadas com Cd dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração.



Como produto de hidratação do cimento Portland, tem-se o hidróxido de cálcio. Uma vez que o cimento utilizado, o CPV-ARI não possui adições, a concentração lixiviada de cálcio das argamassas foi dez vezes maior do que as concentrações de cádmio lixiviadas (Figura 67).

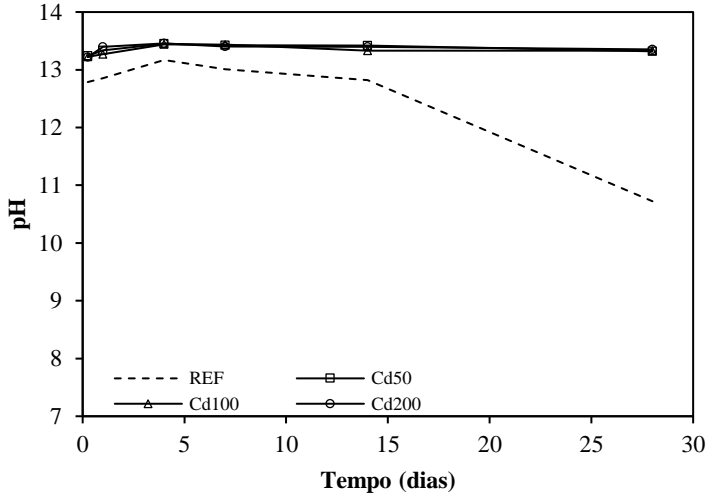
Figura 67 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cádmio.



A maior lixiviação do hidróxido de cálcio resulta em valores maiores de pH dos líquidos coletados dos tanques, durante o ensaio de

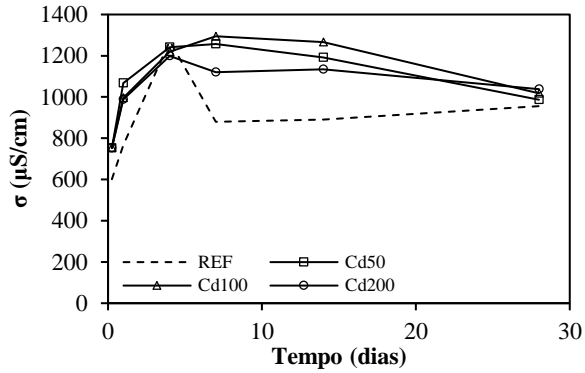
lixiviação. A amostra de referência apresentou uma diminuição do pH ao final do ensaio de tanque, mas este valor de pH igual a 10,723 ainda apresenta caráter básico (Figura 68).

Figura 68 – Evolução do pH das argamassas contaminadas com cádmio durante o ensaio de tanque.



Nas argamassas contaminadas, o pH dos líquidos coletados dos tanques permaneceu em caráter básico durante todo o ensaio de tanque. Além do pH, mediu-se a condutividade elétrica do líquido. A condutividade elétrica da solução é diretamente proporcional à concentração iônica dos elementos lixiviados. Verificou-se que as concentrações lixiviadas na terceira e quarta extração foram superiores as demais extrações e isto resultou em maiores taxas de difusividade na quarta extração (Figura 66). A maior concentração lixiviada de cádmio neste período aumentou a concentração iônica dos líquidos coletados dos tanques e em decorrência disto, na Figura 69 é possível ver um aumento da condutividade elétrica durante a terceira e a quarta extração.

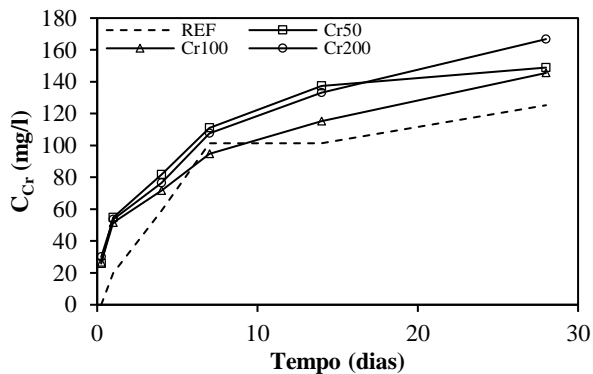
Figura 69 – Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com cádmio durante o ensaio de tanque.



#### 4.2.2 Argamassas contaminadas com Cromo

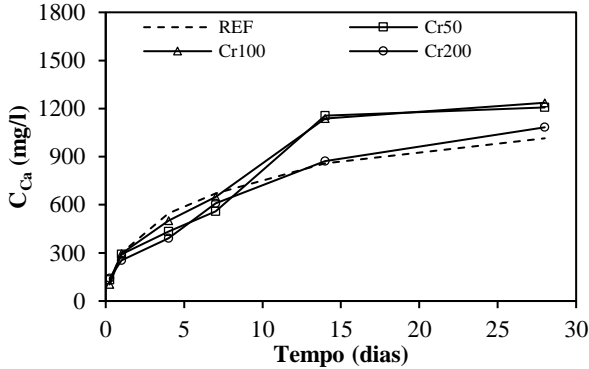
A quantidade de cromo lixiviada das argamassas contaminadas com cromo foi maior do que a quantidade de cádmio lixiviada nas argamassas contaminadas com cádmio (Figura 70).

Figura 70 - Quantidade acumulada de cromo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cromo.



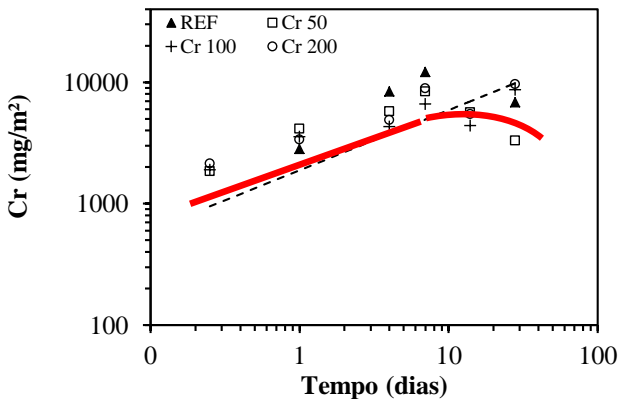
No entanto, nas argamassas contaminadas com cromo, a concentração de cálcio lixiviada foi muito menor do que nas argamassas contaminadas com cádmio (Figura 71).

Figura 71 - Quantidade acumulada de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com cromo.



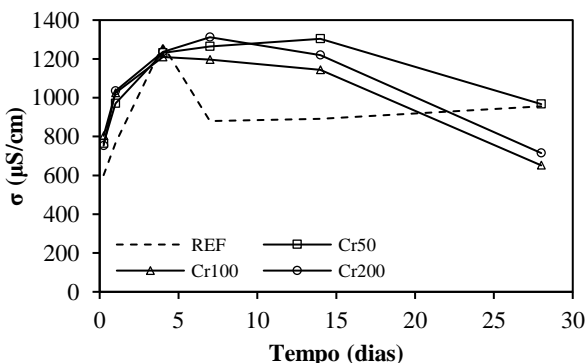
As amostras contaminadas com cromo apresentaram lavagem superficial no início do ensaio de tanque como principal mecanismo de lixiviação (inclinação menor do que a reta de difusão pura) e entre a quarta e a sexta extração o comportamento entre as amostras foi distinto (Figura 72).

Figura 72 - Mecanismos de lixiviação do cromo durante o ensaio de tanque.



Na amostra Cr 50 houve esgotamento ao final do ensaio de tanque. Nas amostras Cr 100 e Cr 200 esta conclusão de esgotamento nas três últimas extrações não foi tão evidente. De acordo com a NEN 7375, este comportamento sugere uma mudança no mecanismo de lixiviação: lavagem superficial para difusão. Na Figura 72, as amostras Cr 100 e Cr 200 apresentaram curvas da concentração lixiviada de cromo ainda em inclinação ao final do ensaio de tanque. A amostra Cr 50, apresentou uma curva praticamente constante, indicando uma baixa liberação de cromo ou a não liberação. Esta diminuição da velocidade de lixiviação do cromo foi um dos fatores que acarretou a diminuição significativa da condutividade elétrica da solução coletada do tanque no final do ensaio de lixiviação, como pode ser visto na Figura 73.

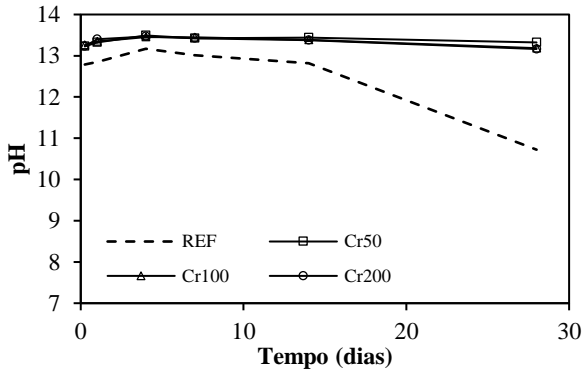
Figura 73 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com cromo durante o ensaio de tanque.



O outro fator que influenciou na diminuição da condutividade elétrica foi a menor lixiviação do cálcio ao final do ensaio de tanque para as amostras Cr 50 e Cr 100 (Figura 73). Assim, todas as amostras apresentaram uma diminuição da condutividade elétrica e da concentração iônica total dos líquidos coletados dos tanques ao final do ensaio de lixiviação.

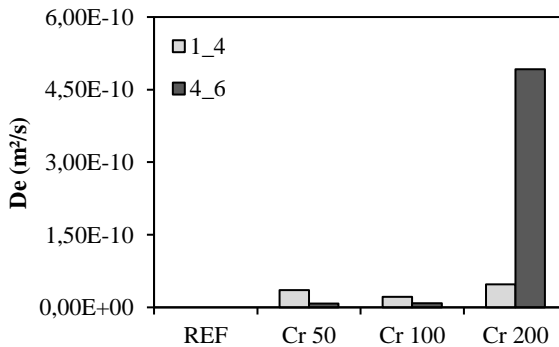
Os valores de pH das soluções analisadas para as argamassas contaminadas com cromo permaneceram básico durante todo o ensaio de tanque (Figura 74).

Figura 74 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com cromo durante o ensaio de tanque.



A diminuição da taxa de lixiviação do cromo ficou evidente na Figura 56, onde no início do ensaio (até a quarta extração) ocorreu apenas lavagem superficial e no final do ensaio, esgotamento e difusão. Isto torna claro que houve um pico de lixiviação do cromo na quarta extração como ocorreu com o cádmio. Devido a maior lixiviação do cromo na quarta extração, o coeficiente de difusividade efetivo da amostra Cr 200 foi maior em relação às demais amostras contaminadas e a amostra de referência (Figura 75).

Figura 75 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Cr dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração.



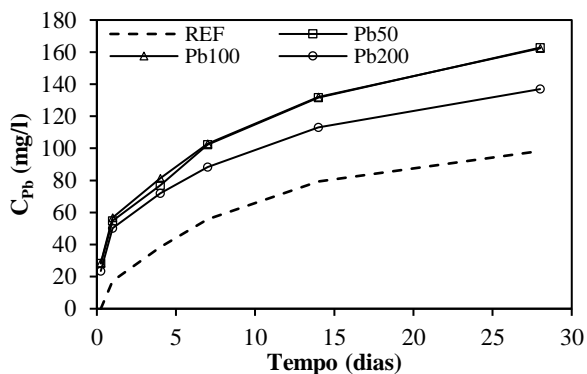


A diferença entre estes os dois metais, cádmio e cromo, está no início do ensaio de tanque: o cádmio apresentou difusão e o cromo apenas lavagem superficial. Embora o cromo tenha lixiviado em maior quantidade do que o cádmio, a velocidade de lixiviação do cádmio foi maior.

### 4.2.3 Argamassas contaminadas com Chumbo

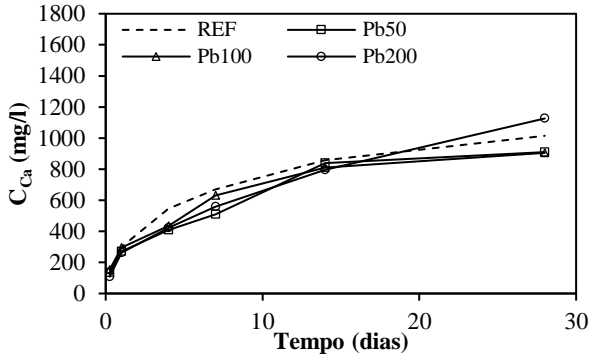
As argamassas contaminadas com chumbo apresentaram valores de concentração de chumbo lixiviada, muito semelhantes às quantidades de cromo lixiviadas (Figura 76).

Figura 76 - Quantidade de chumbo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Pb.



No entanto, as argamassas com chumbo apresentaram uma concentração lixiviada de cálcio muito próxima à da amostra de controle. O metal pesado chumbo não alterou a quantidade de cálcio lixiviada das argamassas (Figura 77).

Figura 77 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Pb.



Os valores de pH das soluções de extração ao longo do ensaio de lixiviação das argamassas contaminadas com chumbo foram semelhantes e se mantiveram em caráter básico durante todo o ensaio (Figura 78).

As condutividades elétricas das soluções extraídas dos tanques foram maiores nas extrações em que ocorreu maior concentração de elementos químicos lixiviados das argamassas (início do ensaio de tanque). Após sete dias de ensaio de lixiviação, as argamassas apresentam menores concentrações de elementos químicos lixiviados e a condutividade elétrica das soluções diminuíram (Figura 79).

Figura 78 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com Pb durante o ensaio de tanque.

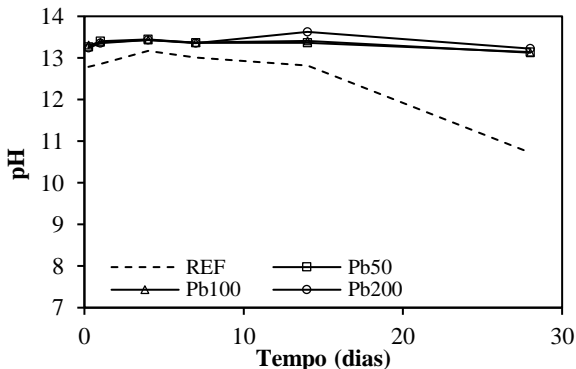
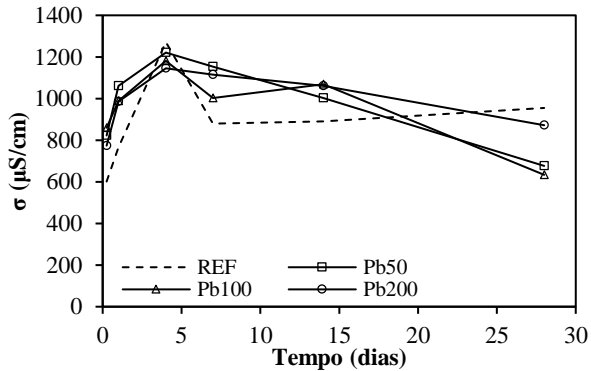
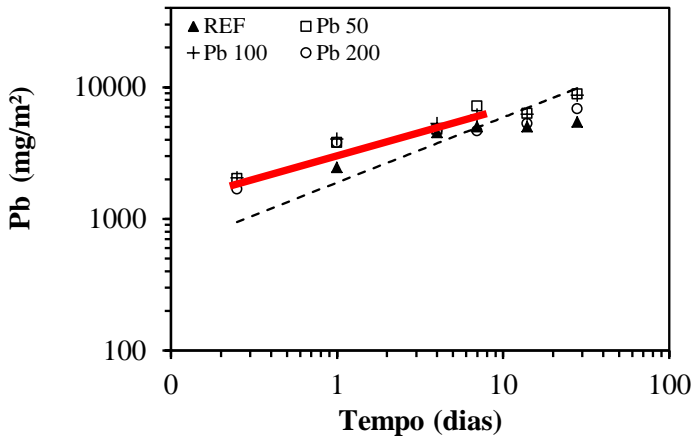


Figura 79 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com Pb durante o ensaio de tanque.



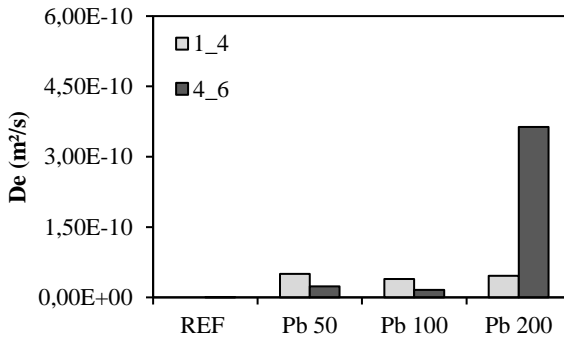
O chumbo foi o metal pesado que lixiviou em menor velocidade durante o ensaio de tanque e apresentou a lavagem superficial como mecanismo de lixiviação durante todo o ensaio (Figura 80). Este tipo de lixiviação pode ser bastante nocivo ao meio ambiente devido a sua contínua lixiviação para o meio. A problemática consiste no fato do desconhecimento deste atraso do chumbo no processo de lixiviação. Pode ter ocorrido a retenção do metal ou apenas uma baixa velocidade de lixiviação.

Figura 80 - Mecanismos de lixiviação do chumbo durante o ensaio de tanque.



Na Figura 81, apresentam-se os valores do Coeficiente de difusividade do chumbo das argamassas contaminadas com este mesmo metal. A argamassa Pb 200 (maior concentração de contaminação) apresentou o maior coeficiente de difusividade.

Figura 81 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Pb dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração.



#### 4.2.4 Argamassas contaminadas com Zinco

O zinco foi o metal que menos lixiviou das argamassas e desta forma, o metal apresentou maior taxa de retenção em relação aos outros metais pesados, devido aos valores de concentração lixiviada muito próximos ao da amostra de controle. Este fato acarretou valores de pH e condutividade mais próximos dos valores de pH e condutividade da argamassa de referência (Figuras 82 e 83).

Figura 82 - Quantidade de chumbo lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Zn.

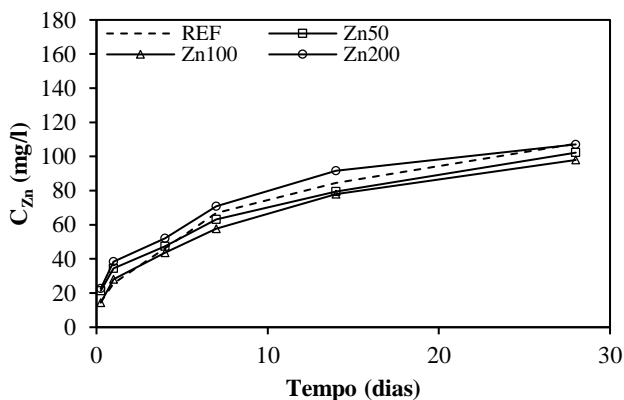
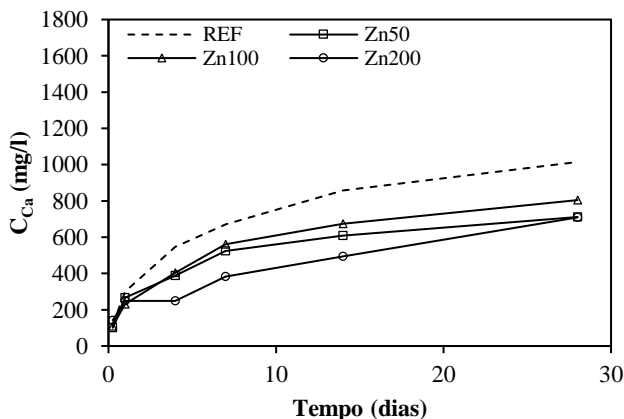


Figura 83 - Quantidade de cálcio lixiviada durante o ensaio de tanque nas argamassas contaminadas com Zn.



Nas Figuras 84 e 85 foram analisados os valores de pH e condutividade elétrica das soluções de extração. A lixiviação do zinco ocasionou uma diminuição do pH durante o ensaio de tanque e a condutividade elétrica apresentou foi maior nas extrações com uma maior taxa de lixiviação do zinco.

Figura 84 - Evolução do pH das argamassas contaminadas com Zn durante o ensaio de tanque.

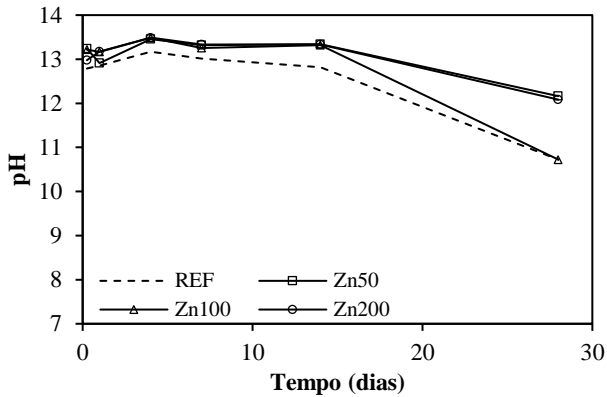
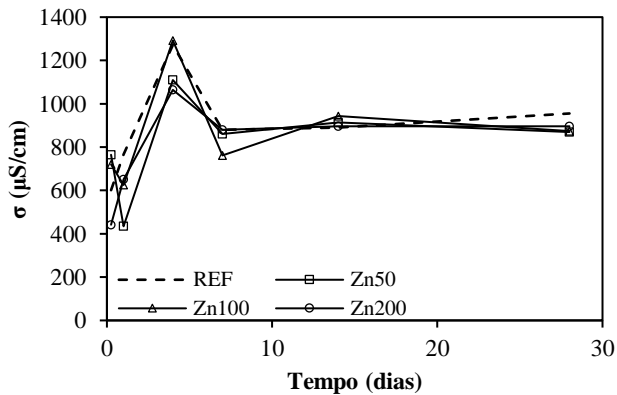


Figura 85 - Evolução da condutividade elétrica das argamassas contaminadas com Zn durante o ensaio de tanque.



E embora o zinco tenha apresentado maior quantidade lixiviada na quarta extração, resultando num coeficiente de difusividade maior nas extrações finais (Figura 87), o metal apresentou valores de difusividade menores do que os demais metais pesados e também esgotamento no final do ensaio de lixiviação (Figura 86).

Figura 86 - Mecanismos de lixiviação do zinco durante o ensaio de tanque.

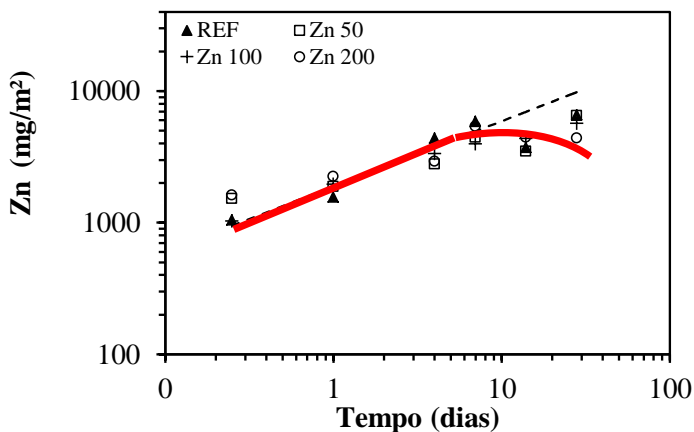
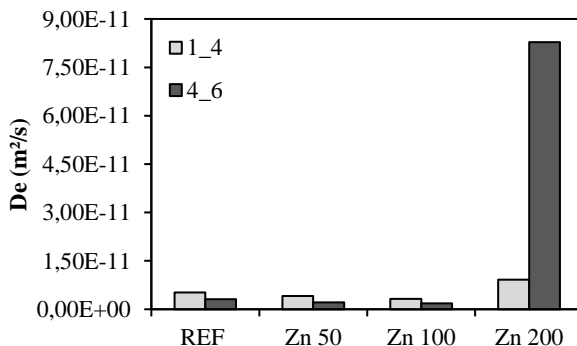


Figura 87 - Coeficiente de Difusividade das argamassas contaminadas com Zn dos períodos entre a primeira e a quarta extração e entre a quarta e a sexta extração.



Em alguns estudos, as matrizes cimentícias que apresentam maior concentração de metais pesados, possuem a menor lixiviação dos mesmos (Li *et al.*, 2014):

- 1° - Devido à interação dos metais com a matriz e/ou;
- 2° - refinamento dos poros e efeito de ‘tamponamento’.

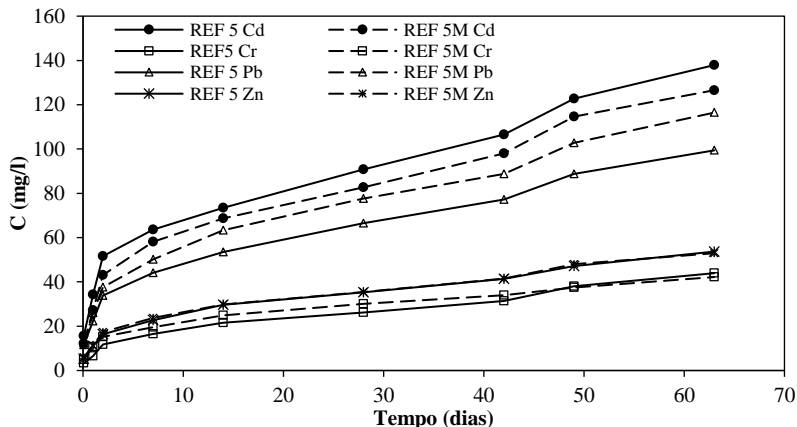
Na literatura, o cromo participa de algumas reações químicas de hidratação do cimento Portland e o zinco, há casos em que houve reações químicas e outros em que ocorreu a precipitação do metal na superfície dos grãos de cimento anidro.

#### **4.2.5 Argamassas de referência com a adição de todos os metais pesados (Cd, CrIII, Pb e Zn)**

Nas argamassas de referência e relação a/c igual a 0,50, a contaminação conjunta dos metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn, não alterou significativamente a lixiviação total dos metais pesados em relação às argamassas que não foram contaminadas. Isto significa que para a adição conjunta de até 50 ppm de cada metal, o cimento Portland e a argamassa como um todo conseguem reter os metais pesados e impedir a lixiviação destes metais. A Figura 88 mostra a diferença nas concentrações lixiviadas entre as argamassas com e sem contaminação foram muito próximas. A maior disparidade encontrada entre as concentrações de metais lixiviadas ocorreu entre os metais pesados: os metais pesados cádmio e chumbo lixivaram em quantidades superiores do que os metais pesados zinco e cromo.



Figura 88 – Concentração lixiviada acumulada dos metais pesados nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315.



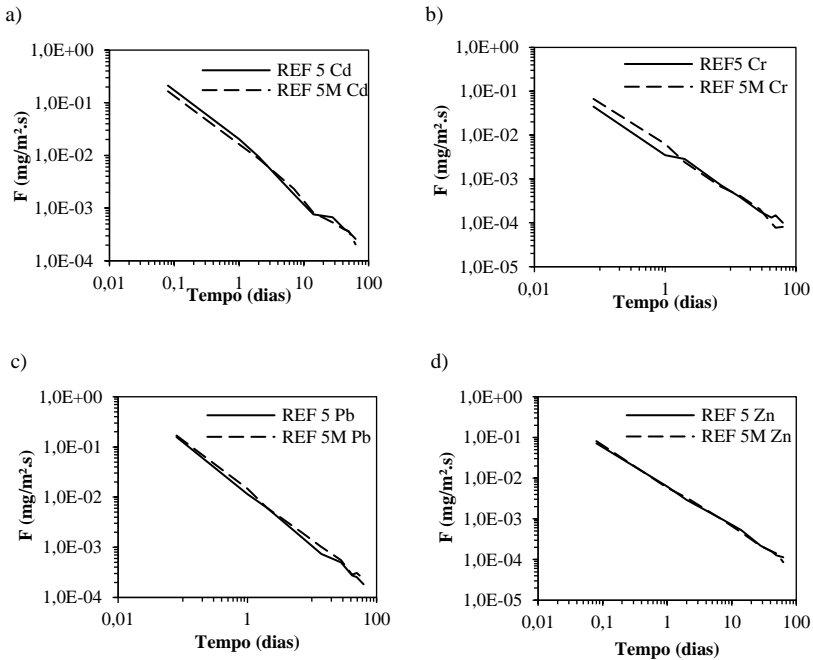
Na Tabela 10 pode ser constatada a concentração total lixiviada dos metais pesados e do cálcio, nas argamassas com relação a/c igual a 0,50. A adição da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) diminuiu a quantidade de cálcio lixiviada das argamassas e não interferiu na lixiviação dos metais pesados. A adição conjunta dos metais pesados também diminuiu a quantidade total de cálcio lixiviada. No entanto, como já foi verificada na Figura 88, a quantidade de metais pesados lixiviada não se modificou devido à contaminação das argamassas. As argamassas conseguiram reter a quantidade adicionada de metais pesados.

Tabela 10 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição desta parcela fina da areia do IPT e com adição dos metais pesados (50 ppm de cada metal Cd, Cr, Pb e Zn).

<i>C<sub>total</sub> Lixiviada (mg/l)</i>					
<i>Amostra</i>	<i>Ca</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
REF 5	1248,00	137,90	43,95	99,40	53,70
REF 5 F5	913,15	148,90	38,60	95,30	54,50
REF 5 F10	687,45	130,40	39,40	110,60	51,95
REF 5M	819,00	126,55	42,20	116,45	52,95
REF 5M F5	674,45	131,90	41,70	101,85	52,30
REF 5M F10	783,90	145,55	42,35	103,20	54,55

Como critério de avaliação do ensaio de lixiviação do tipo ensaio de tanque tem-se o fluxo dos elementos químicos ( $F$  [ $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ]), apresentado pela norma M1315. Os valores de fluxo para as argamassas de relação  $a/c$  igual a 0,50 estão apresentados na Figura 89. De acordo com os dados obtidos do fluxo dos metais pesados durante o ensaio de tanque, não ocorreram diferenças possíveis de se visualizar nos gráficos apresentados na Figura 89. O fluxo dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco, não se alteraram devido à contaminação conjunta das argamassas com os quatro metais.

Figura 89 – Fluxo dos metais pesados: a) cádmio, b) cromo, c) chumbo e d) zinco; nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315.

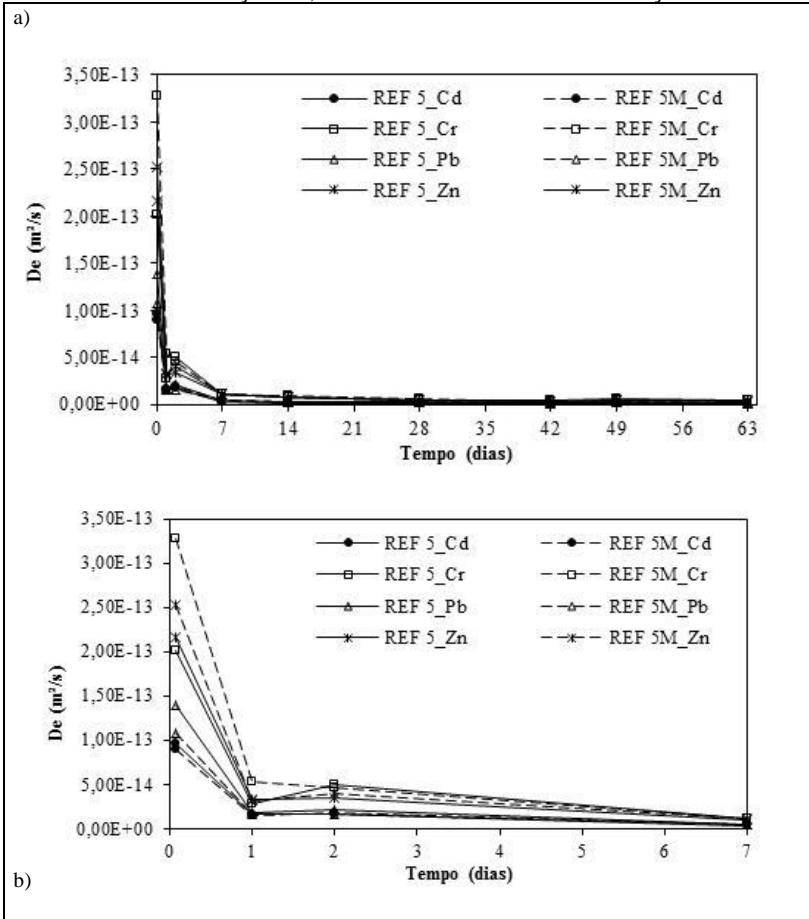


Apenas foi possível concluir que o fluxo dos elementos químicos diminuiu com o tempo de ensaio. No início do ensaio de tanque, o fluxo de lixiviação dos metais pesados é maior devido: (i) ao gradiente de concentração dos íons entre os meios que também é maior e; (ii) à diferença de pH entre os meios, cujo equilíbrio não é alcançado tão rapidamente no início do ensaio. Este intervalo de tempo maior, que o sistema demora para apresentar um equilíbrio de pH, aumenta a mobilidade dos metais pesados devido ao seu caráter anfotérico.

Na Figura 90, tem-se o coeficiente de difusividade, determinado a partir da norma M1315 e que varia de acordo com o tempo do ensaio de lixiviação. No início do ensaio de tanque, como o gradiente de concentração entre as argamassas e o líquido lixiviante é maior, o coeficiente de difusividade também é maior. Um maior gradiente de concentração dos elementos químicos entre os dois meios, também é o que favorece ao maior fluxo dos metais pesados no início do ensaio de tanque (Figura 90).

A partir da quarta extração do ensaio de tanque que ocorreu após sete dias de ensaio, o coeficiente de difusividade dos metais pesados analisados foi praticamente constante (Figura 90a). Para uma análise mais minuciosa dos coeficientes de difusividade, na Figura 90b foram mostrados os valores de  $D_e$ , em detalhe, até sete dias do ensaio de tanque. As amostras contaminadas não apresentaram valores de  $D_e$  maiores do que as amostras sem contaminação. No entanto, verificou-se que os metais que apresentaram menores concentrações lixiviadas durante o ensaio de tanque (cromo e zinco) foram os metais pesados que apresentaram os maiores valores de  $D_e$ . E os metais pesados chumbo e cádmio que apresentaram maiores concentrações lixiviadas durante o ensaio de tanque, foram os metais que apresentaram menores valores de  $D_e$ . Os coeficientes de difusividade estão correlacionados não somente às concentrações lixiviadas, como também, a relação entre a quantidade dos metais lixiviadas em determinados intervalos de tempo. A difusividade está relacionada à velocidade de lixiviação dos elementos químicos durante o ensaio de tanque. Embora os metais cádmio e chumbo apresentassem maiores concentrações lixiviadas, estes metais lixiviaram numa velocidade menor do que os metais pesados cromo e zinco.

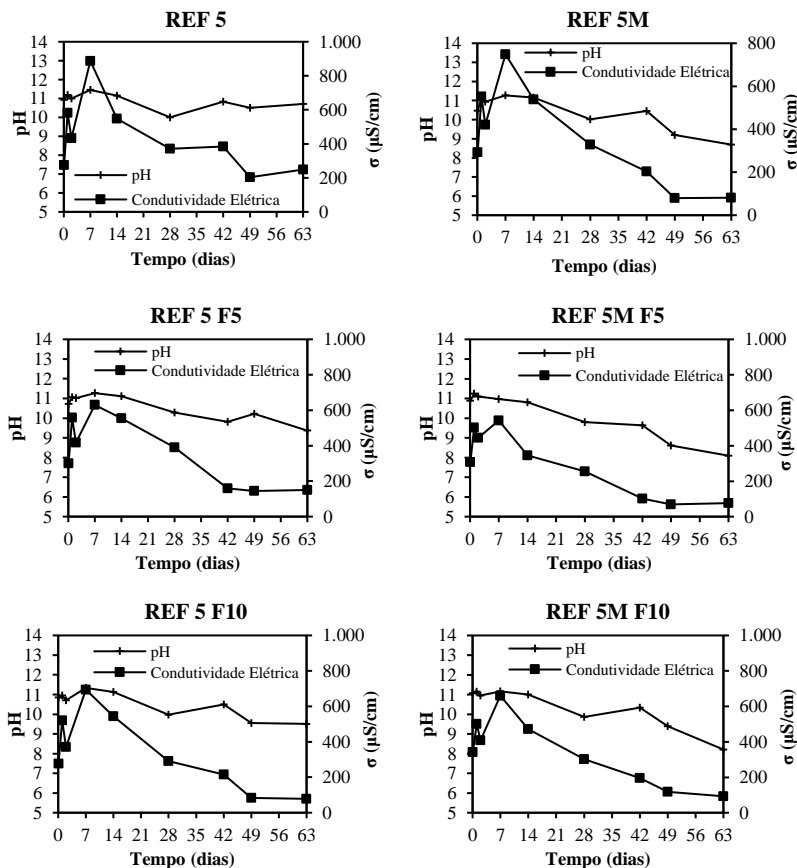
Figura 90 – Coeficiente de Difusividade dos metais pesados nas argamassas de referência não contaminadas e contaminadas (50 ppm de cada metal, Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque realizado de acordo com a M1315, a) durante todo o ensaio de lixiviação e b) até 7 dias de ensaio de lixiviação.



Os outros parâmetros avaliados durante o ensaio de tanque são os valores de pH e de condutividade elétrica dos líquidos extraídos dos tanques. Nos valores de pH foi possível verificar que em todas as amostras contaminadas, os valores de pH diminuiu ao final do ensaio de tanque. O pH da última extração da amostra REF 5 > REF 5M, REF 5F5 > REF 5M F5 e REF 5F10 > REF 5M F10. Ou seja, a contaminação das

argamassas com os metais pesados diminuiu o pH do líquido extraído dos tanques na última extração realizada. E o mesmo fato também foi verificado nos valores de condutividade elétrica dos líquidos extraídos no último intervalo de lixiviação, exceto para as argamassas com 10% de adição da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ). Estes resultados podem ser verificados na Figura 91.

Figura 91 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas de referência sem adição e com a adição dos metais pesados (50 ppm de cada metal, dentre eles, Cd, Cr, Pb e Zn).



#### 4.2.6 Argamassas contaminadas com Cinza Pesada

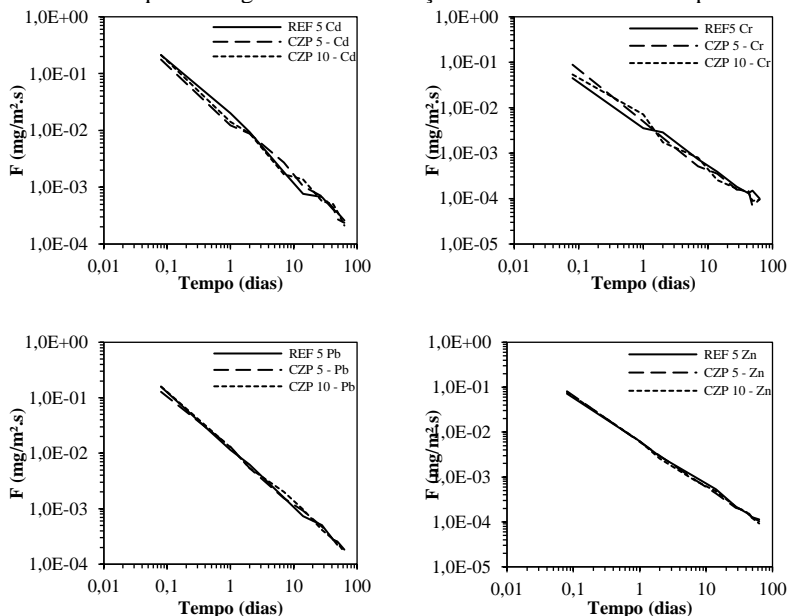
As argamassas produzidas com a adição de 5% e 10% de cinza pesada apresentaram concentrações finais lixiviadas dos metais pesados em estudo, bastante próximas das argamassas de referência. De acordo com a análise química da cinza pesada utilizada, este resíduo apresentou quantidades de zinco e óxido de cálcio em sua composição (Tabela 3). No entanto, as quantidades de zinco lixiviadas nas argamassas contendo cinza pesada foram semelhantes às quantidades lixiviadas das argamassas de referência (Tabela 11). Já a concentração de cálcio lixiviada das argamassas contendo cinza pesada foi muito superior à concentração de cálcio lixiviada das amostras de referência.

Tabela 11 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição da lama vermelha apenas seca em estufa (LV) e a calcinada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (LVC).

<i>C<sub>total</sub> Lixiviada (mg/l)</i>					
<i>Amostra</i>	<i>Ca</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
REF 5	1248,00	137,90	43,95	99,40	53,70
REF 5 F5	913,15	148,90	38,60	95,30	54,50
REF 5 F10	687,45	130,40	39,40	110,60	51,95
CZP 5	2965,85	136,10	42,90	101,35	53,25
CZP 10	2360,45	138,25	41,60	101,95	51,00

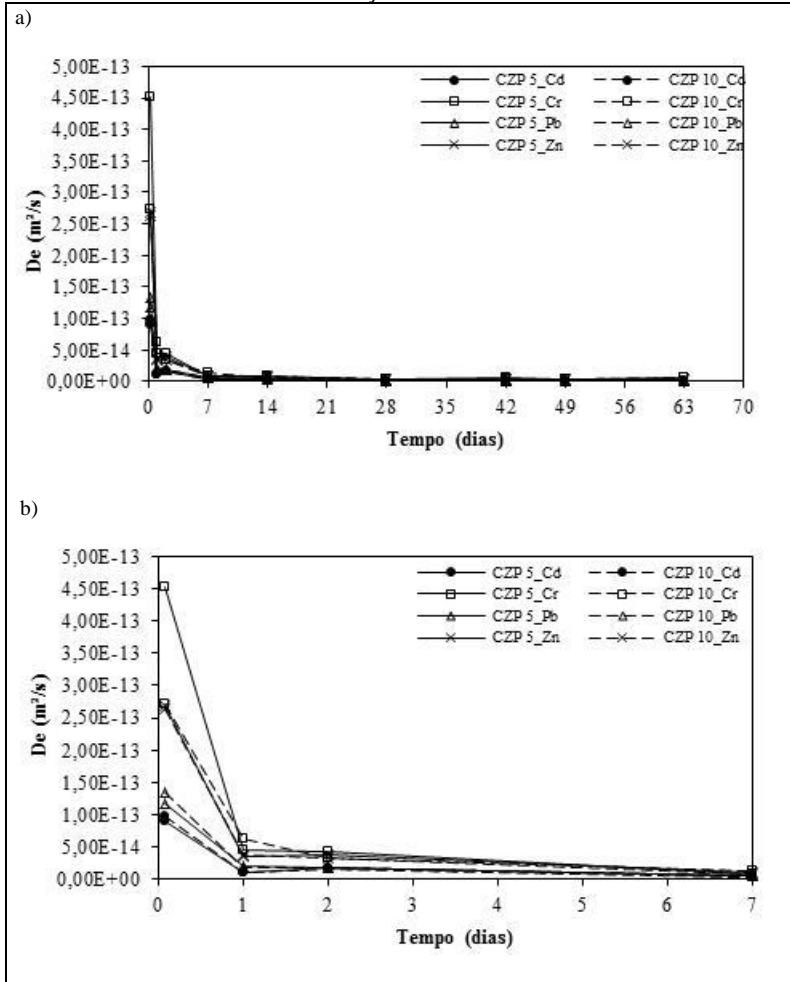
Assim como ocorreu nas argamassas de referência, o fluxo dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco nas argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada foram muito semelhantes entre si (Figura 92).

Figura 92 – Fluxo dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada.



Nas argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada, as argamassas apresentaram coeficientes de difusividade constante a partir da quarta extração do ensaio de tanque (Figura 93). Na verdade, os valores de  $D_e$  encontrados nas argamassas com a adição de cinza são muito semelhantes aos coeficientes de difusividade das argamassas de referência. Isto aconteceu devido à semelhança entre as quantidades de metais pesados lixiviados das argamassas de referência e das argamassas com as adições de cinza pesada.

Figura 93 – Comportamento da difusividade dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante a) todo o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada e b) um gráfico do detalhe da difusividade durante o início do ensaio até a extração de 7 dias.

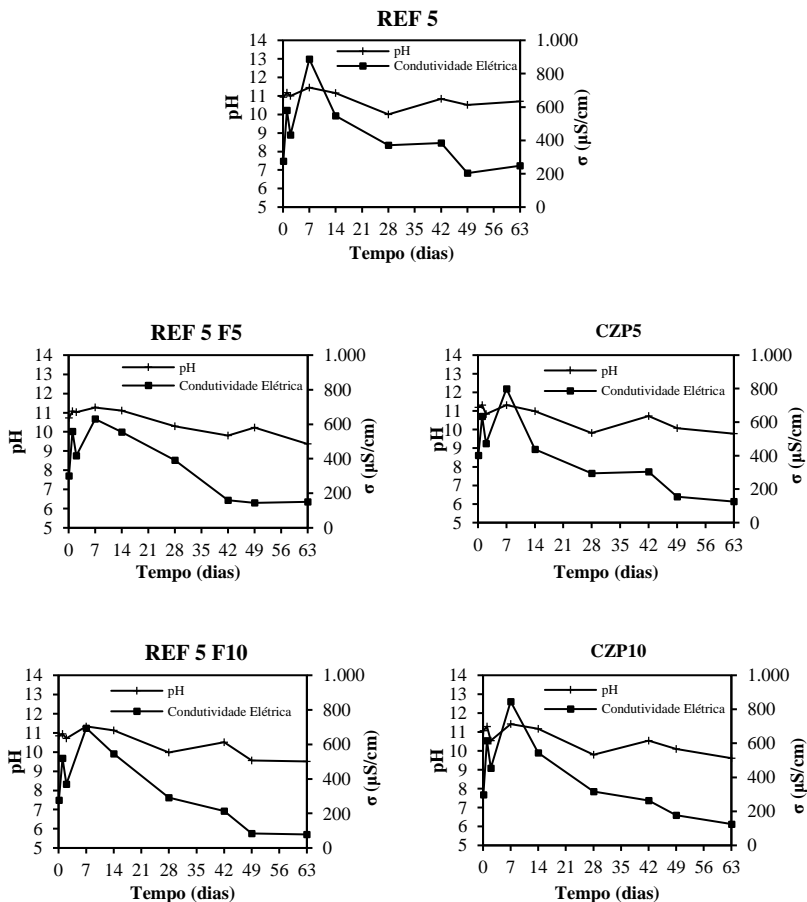


Nas argamassas com cinza pesada, os valores de pH e condutividade não se alteraram devido às adições do resíduo (Figura 94). Após a quarta extração do ensaio de tanque (sete dias) a condutividade elétrica do líquido extraído dos tanques começa a



diminuir devido à menor liberação dos elementos químicos. Desta forma, a partir da quarta extração, como a lixiviação dos elementos começa a diminuir, a difusividade é praticamente constante e menor do que no início do ensaio de tanque (Figura 93).

Figura 94 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas com adição de 5% e 10% de cinza pesada.



#### 4.2.7 Argamassas contaminadas com Lama Vermelha

As argamassas contendo o resíduo de lama vermelha foram analisadas juntamente às argamassas de referência produzidas com a adição de 5% e 10% de areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ).

Na Tabela 12 são mostradas as concentrações finais, lixiviadas durante todo o ensaio de tanque, dos metais pesados em estudo (Cd, Cr, Pb e Zn). Estas concentrações lixiviadas dos metais pesados foram muito semelhantes às concentrações lixiviadas das argamassas de referência, como aconteceu nas argamassas com adição de cinza pesada. Ao contrário da cinza pesada, que apresentou apenas o zinco, em sua composição química (dentre os quatro metais pesados em estudo), a lama vermelha apresentou cádmio, cromo e zinco (Tabela 4). E estes metais pesados presentes em sua composição ficaram retidos nas argamassas durante o ensaio de lixiviação porque as concentrações lixiviadas das argamassas com e sem lama foram muito semelhantes. Em relação ao cálcio lixiviado das argamassas, notou-se que nas adições de lama vermelha calcinada (LVC 5 e LVC 10), as quantidades de cálcio lixiviada das argamassas foi um pouco menor do que nas argamassas com apenas lama vermelha seca em estufa (100 °C).

Tabela 12 – Concentração total lixiviada dos metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco ao final do ensaio de tanque: nas argamassas de referência sem contaminação e adição de areia de granulometria fina ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) e nas argamassas com adição da lama vermelha apenas seca em estufa (LV) e a calcinada a 600 °C (LVC).

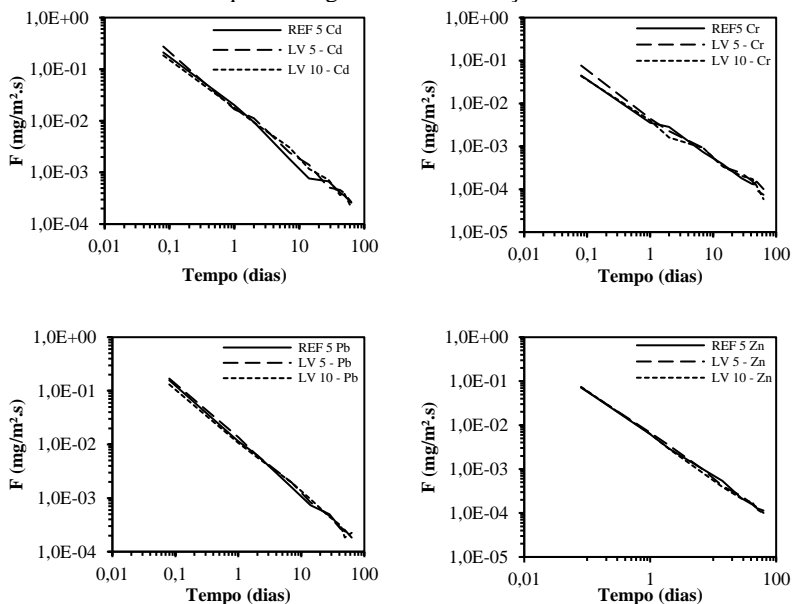
<i>C<sub>total</sub> Lixiviada (mg/l)</i>					
<i>Amostra</i>	<i>Ca</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
REF 5	1248,00	137,90	43,95	99,40	53,70
REF 5 F5	913,15	148,90	38,60	95,30	54,50
REF 5 F10	687,45	130,40	39,40	110,60	51,95
LV 5	3023,10	152,75	44,05	102,70	52,85
LV 10	2708,75	147,60	41,45	101,55	51,00
LVC 5	2190,10	136,20	47,35	101,05	52,40
LVC 10	2419,65	159,30	37,35	100,35	51,90

As argamassas com a adição do resíduo de lama vermelha apresentaram quantidades finais de cálcio lixiviadas superiores às amostras de referência. Como a quantidade de água utilizada no traço destas argamassas é a mesma, o efeito *filer* da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ) ocasionou um maior aprisionamento do hidróxido de cálcio do que a

lama vermelha adicionada. No entanto, na análise química da lama vermelha adicionada às argamassas também foi encontrada quantidade de óxido de cálcio que pode estar relacionada à maior lixiviação deste elemento químico.

Uma vez que as concentrações lixiviadas dos metais pesados foram muito semelhantes entre as argamassas com adição de lama vermelha e as referências, os valores de fluxo destes elementos químicos foram muito semelhantes e impossíveis de distinguir nos gráficos da Figura 95.

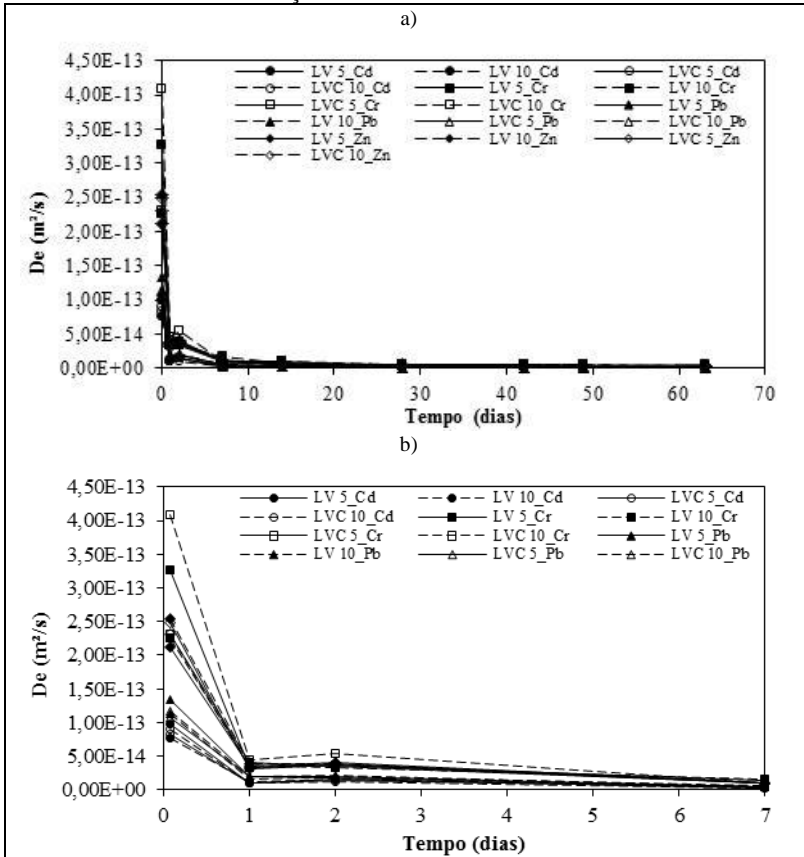
Figura 95 – Comportamento do fluxo dos elementos químicos lixiviados durante o ensaio de tanque nas argamassas com adição de lama vermelha.



Nas argamassas de referência, os coeficientes de difusividade dos elementos químicos ainda se diferem uns dos outros entre as extrações que ocorrem até sete dias. Nas argamassas com cinza pesada, após a segunda extração, os coeficientes de difusividade dos elementos químicos já se aproximam e esta diferença foi ainda menor nas argamassas com lama vermelha. Após a segunda extração (1 dia), os

coeficientes de difusividade já são praticamente constante para os metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco (Figura 96).

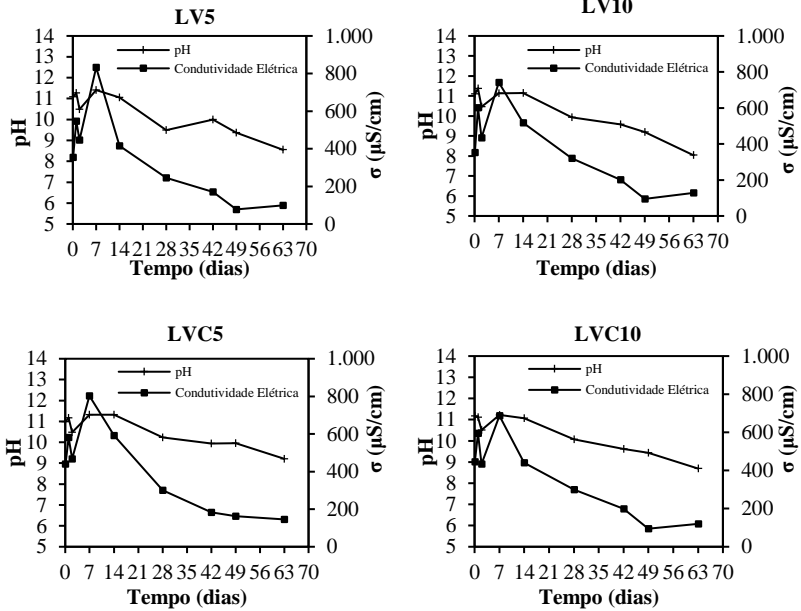
Figura 96 – Comportamento da difusividade dos elementos químicos lixiviados (Cd, Cr, Pb e Zn) durante a) todo o ensaio de tanque das argamassas com adição de 5% e 10% de lama vermelha apenas seca em estufa (100 °C) e calcinada durante uma hora a 600 °C, e; b) um gráfico do detalhe da difusividade durante o início do ensaio até a extração de 7 dias.



Diferentemente do que ocorreram nas outras argamassas de referência e nas argamassas com a adição de cinza pesada, nas argamassas com lama vermelha, o pH do líquido extraído dos tanques foi diminuindo ao longo do ensaio de tanque e chegou a 8,034. A adição

da lama vermelha diminuiu o pH da solução extraída dos tanques e de maneira mais pronunciada nas adições de 10%.

Figura 97 – Comportamento do pH e da condutividade elétrica do líquido coletado dos tanques, durante as extrações das argamassas com adição de 5% e 10% de lama vermelha apenas seca em estufa (100 °C) e lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora.



#### 4.2.8 Discussão dos Resultados – Ensaio de tanque

Os principais mecanismos de lixiviação das argamassas, considerando o maior intervalo de tempo entre as extrações (segunda e a quinta extração), durante o ensaio de tanque, estão apresentados a seguir:

Tabela 13 – Resumo dos Mecanismos de Lixiviação das argamassas contaminadas com Cd, Cr, Pb e Zn.

<i>Metais Pesados</i>	<i>Concentração</i>			
	<i>0</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>200</i>
<b>Zn</b>	DIF	LS	LS	LS
<b>Cd</b>	DT	DIF	DIF	DIF
<b>Cr</b>	DT	LS	LS	LS
<b>Pb</b>	LS	LS	LS	LS

LS – Lavagem superficial/ DIF – Difusão/ DT – Difusão tardia

Para a determinação dos mecanismos de lixiviação foram avaliados os incrementos da 2ª até a 5ª extração.

Após esta determinação dos mecanismos de lixiviação, determinaram-se os valores de difusividade e as taxas de mobilidade dos metais pesados, apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17.

Tabela 14 – Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Cd.

		<i><math>\rho De</math></i>					<i>Média</i>	<i>Classificação</i>
		<i>2_5</i>	<i>4_6</i>	<i>3_5</i>	<i>2_4</i>	<i>1_4</i>		
<b>REF</b>	Ca	10,7	11,1	10,8	10,6	10,6	10,7	Alta Mobilidade
	Cd	-	-	-	12,7	12,6	12,6	Baixa Mobilidade
<b>Cd 50</b>	Ca	10,9	10,8	10,9	11,1	11,1	11,0	Média Mobilidade
	Cd	10,6	10,9	10,6	10,7	10,6	10,7	Alta Mobilidade
<b>Cd 100</b>	Ca	10,7	10,9	10,8	10,7	10,7	10,8	Alta Mobilidade
	Cd	10,8	11,0	10,9	10,9	10,8	10,9	Alta Mobilidade
<b>Cd 200</b>	Ca	10,8	10,9	10,7	10,9	10,8	10,8	Alta Mobilidade
	Cd	10,0	9,3	9,7	10,2	10,4	9,9	Alta Mobilidade

Tabela 15 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Cr.

		<i><math>\rho De</math></i>					<i>Média</i>	<i>Classificação</i>
		<i>2_5</i>	<i>4_6</i>	<i>3_5</i>	<i>2_4</i>	<i>1_4</i>		
<b>REF</b>	Ca	10,7	11,1	10,8	10,6	10,6	10,7	Alta Mobilidade
	Cr	-	-	-	10,3	-	10,3	Alta Mobilidade
<b>Cr 50</b>	Ca	10,7	11,2	10,8	10,9	10,9	10,9	Alta Mobilidade
	Cr	10,6	11,1	10,7	10,5	10,4	10,7	Alta Mobilidade
<b>Cr 100</b>	Ca	10,6	11,0	10,7	10,7	10,8	10,8	Alta Mobilidade
	Cr	10,9	11,1	11,1	10,8	10,7	10,9	Alta Mobilidade
<b>Cr 200</b>	Ca	10,8	10,8	10,8	10,8	10,7	10,8	Alta Mobilidade
	Cr	10,1	9,3	9,9	10,3	10,3	10,0	Alta Mobilidade

Tabela 16 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Pb.

		$\rho De$					Média	Classificação
		2_5	4_6	3_5	2_4	1_4		
REF	Ca	10,7	11,1	10,8	10,6	10,6	10,7	Alta Mobilidade
	Pb	12,6	12,8	12,7	12,5	-	-	Baixa Mobilidade
Pb 50	Ca	10,7	11,1	10,8	10,8	10,7	10,8	Alta Mobilidade
	Pb	10,5	10,6	10,6	10,4	10,3	10,5	Alta Mobilidade
Pb 100	Ca	10,7	11,0	10,8	10,6	10,5	10,7	Alta Mobilidade
	Pb	10,6	10,8	10,7	10,5	10,4	10,6	Alta Mobilidade
Pb 200	Ca	10,8	10,8	10,9	10,8	10,8	10,8	Alta Mobilidade
	Pb	10,1	9,4	10,0	10,3	10,3	10,0	Alta Mobilidade

Tabela 17 - Logaritmo negativo do Coeficiente de Difusividade Efetivo para determinar o potencial de mobilidade dos íons de Zn.

		$\rho De$					Média	Classificação
		2_5	4_6	3_5	2_4	1_4		
REF	Ca	10,7	11,1	10,8	10,6	10,6	10,7	Alta Mobilidade
	Zn	11,4	11,5	11,4	11,3	11,3	11,4	Média Mobilidade
Zn 50	Ca	10,7	11,1	10,9	10,5	10,5	10,7	Alta Mobilidade
	Zn	11,6	11,7	11,7	11,5	11,4	11,6	Média Mobilidade
Zn 100	Ca	10,7	11,0	10,8	10,5	10,5	10,7	Alta Mobilidade
	Zn	11,6	11,7	11,7	11,6	11,5	11,6	Média Mobilidade
Zn 200	Ca	-	10,8	-	-	-	10,8	Média Mobilidade
	Zn	10,8	10,1	10,6	11,1	11,0	10,7	Média Mobilidade

As taxas de mobilidade são determinadas calculando o valor do logaritmo negativo do coeficiente de difusão efetivo encontrado através do ensaio de tanque.

Os coeficientes de  $D_e$  encontrados por Lu *et al.* (2016) são valores menores do que os encontrados nesta tese e são na ordem de  $10^{-14}$ ,  $10^{-15}$ . No trabalho de Cinquelpalmi *et al.*, (2008), os coeficientes de difusividade encontrados são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos nesta trabalho ( $10^{-9}$  a  $10^{-12}$ ). A principal diferença encontrada entre os dois últimos trabalhos citados está na forma de contaminação das argamassas. No primeiro trabalho, que apresentou menor difusividade, os metais pesados foram adicionados ao clínquer do cimento; enquanto que no último trabalho, os metais estão presentes no agregado das argamassas produzidas, um resíduo sólido municipal.

De acordo com as tabelas apresentadas, os elementos químicos analisados apresentaram, em sua maioria, alta mobilidade. Apenas o zinco, apresentou média mobilidade (Zn 50, Zn 100 e Zn 200). E o metal chumbo, na referência, apresentou baixa mobilidade.

Devido à forma de contaminação das argamassas deste trabalho, através de nitratos, a disponibilidade do metal pesado é muito maior do que nos trabalhos mencionados. A princípio, como as argamassas foram contaminadas com os metais pesados, esta concentração de contaminação aumenta o gradiente de concentração entre os meios em estudo e potencializa a lixiviação dos metais pesados. Quanto maior a mobilidade dos elementos químicos lixiviados, maior o seu potencial de toxicidade. Em matrizes cimentícias com a adição ou a substituição dos resíduos contaminados, este potencial de toxicidade mais alto (alta mobilidade) seria um problema ambiental bastante relevante. Neste caso, como as argamassas foram contaminadas com os metais pesados, este comportamento já era esperado.

Uma análise comparativa entre a lixiviação dos metais pesados da amostra de referência e das amostras contaminadas permitiu avaliar que os metais pesados cádmio e chumbo apresentaram uma mobilidade maior na amostra contaminada do que na amostra de referência. Isto não ocorreu com os metais cromo e zinco que apresentaram a mesma mobilidade em ambas as amostras. Isto significa que, mesmo adicionados em 50, 100 e 200 ppm, às argamassas, o cromo e o zinco apresentaram maior taxa de retenção.

Na Tabela 18 estão os valores de retenção dos metais pesados após o ensaio de tanque. Para a determinação da concentração total que poderia lixiviar das argamassas foi considerada a concentração dos metais pesados adicionados às argamassas (50, 100 ou 200 ppm) e a concentração dos metais lixiviados da amostra de referência (sem contaminação). Como a concentração de contaminação também foi calculada para a massa de cimento utilizada no traço das argamassas, para determinar a taxa de retenção também foi considerada a quantidade total de metal (mg) adicionada às argamassas e a quantidade de metal no total da amostra que foi analisada na análise química (mg).

Tabela 18 – Percentuais retidos nas argamassas contaminadas com os metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco.

<i>Amostra</i>	<i>% Ret</i>	<i>Amostra</i>	<i>% Ret</i>
Cd 50	82,6	Pb 50	63,0
Cd 100	91,4	Pb 100	78,1
Cd 200	94,1	Pb 200	90,1
Cr 50	93,2	Zn 50	89,6
Cr 100	96,3	Zn 100	94,5
Cr 200	97,9	Zn 200	97,0



As argamassas contaminadas com zinco apresentaram uma menor lixiviação de cálcio do que a argamassa de referência. A contaminação das argamassas com os outros metais não diminuiu a quantidade de cálcio lixiviada. Em outros trabalhos (CHEN *et al.*, 2007; LASHERAS-ZUBIATE *et al.* (2012) já foi verificado que a presença do zinco nas matrizes cimentícias pode promover a reação do metal com o hidróxido de cálcio (fonte de cálcio) e diminuir então a lixiviação do cálcio durante o ensaio de lixiviação.

Além disso, sabe-se que devido ao seu caráter anfotérico, o metal pesado zinco é lixiviado em maiores quantidades em valores mais altos de pH (Morrison *et al.*, 2003). No trabalho de Li *et al.* (2001) um tipo de resíduo industrial contendo grandes concentrações de zinco (processo de fabricação de placas de circuito) apresentou uma menor lixiviação do cálcio e menor valor de pH do líquido. O ensaio de lixiviação utilizado pelos autores foi o TCLP (semelhante ao ensaio da norma brasileira NBR 10005).

Logo, a maior taxa de retenção do zinco (Tabela 18) e o seu menor potencial de toxicidade (média mobilidade) podem ser decorrentes da reação química do metal com o hidróxido de cálcio e/ou a não lixiviação do hidróxido de cálcio, que diminui o pH do líquido lixivante e a quantidade lixiviada de zinco.

Nas Figuras 98 e 99, têm-se as concentrações acumuladas dos metais lixiviados das argamassas de referência em relação à área superficial das amostras (M1315). Em ordem decrescente de concentração lixiviada acumulada temos os seguintes metais pesados: cádmio, chumbo, zinco e cromo. Esta ordem dos metais mais lixiviados se manteve para as argamassas sem e com adição de 5% e 10% da parcela fina da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ).

Figura 98 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) da argamassa de referência e de relação a/c igual a 0,50.

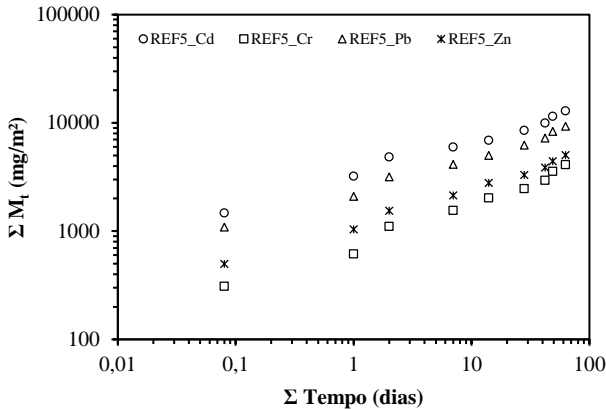
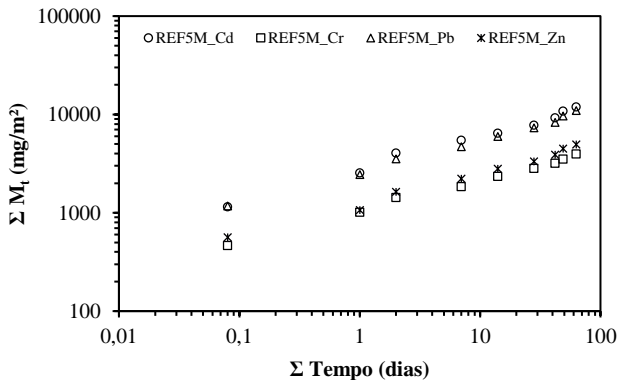


Figura 99 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) da argamassa de referência, relação a/c igual a 0,50 e com a contaminação conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



Entre as Figuras 98 e 99, percebeu-se que a quantidade de metais adicionados em conjunto na argamassa de referência não alterou a ordem dos metais mais lixiviados durante o ensaio de tanque. Isto significa que para a adição conjunta de até 50 ppm de cada metal, o cimento Portland e a argamassa como um todo conseguem reter os metais pesados e impedir a lixiviação destes metais.

Outro ponto importante a ser salientado é que o valor total de contaminação dos metais nas amostras REF 5M é de 200 ppm (50 ppm de cada metal e temos quatro metais pesados). No entanto, percebeu-se que nas Figura 98 e 99, a lixiviação do cádmio e do cromo entre as amostras REF 5 e REF 5M foi muito semelhante. Mas, a lixiviação do chumbo foi um pouco maior na REF 5M em relação à REF 5 e a lixiviação do zinco foi um pouco menor. Este fato pode estar relacionado à competição iônica entre os íons metálicos e a maior facilidade de interação entre os íons e os compostos do cimento.

Nas Figuras 100 a 101 temos as concentrações dos metais lixiviados das argamassas com a adição dos resíduos industriais (cinza pesada e lama vermelha). Nos gráficos das argamassas com cinza pesada, os valores de concentrações se assemelham aos resultados da amostra REF 5M. Os gráficos das Figuras 102, 103, 104 e 105, das amostras contendo lama vermelha se assemelham aos resultados da REF 5.

Na composição química dos resíduos, percebe-se que a maior diferença entre eles está na concentração de zinco. A cinza possui apenas zinco (0,03%) e não apresenta os demais metais. A lama vermelha apresenta em sua composição química o zinco (0,02%), cádmio e o cromo. Logo, a presença do zinco foi o que ocasionou as mudanças verificadas entre as concentrações lixiviadas dos metais entre as amostras REF5 e REF 5M. A menor lixiviação do zinco e a maior lixiviação do chumbo são devido à presença do zinco nas argamassas. O íon metálico de zinco possui maior afinidade eletrônica com os compostos do cimento do que o chumbo. Quando o zinco interage com os compostos do cimento, o chumbo passa a ser lixiviado.

Figura 100 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de cinza pesada.

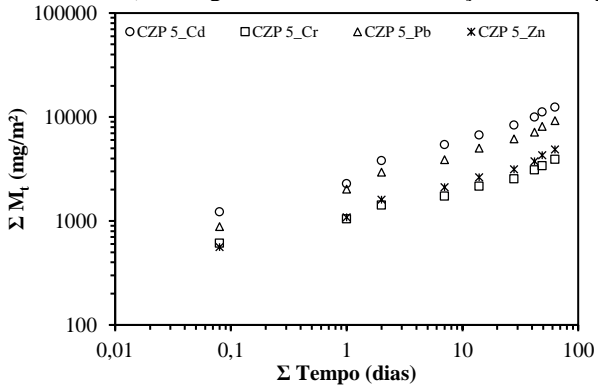


Figura 101 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de cinza pesada.

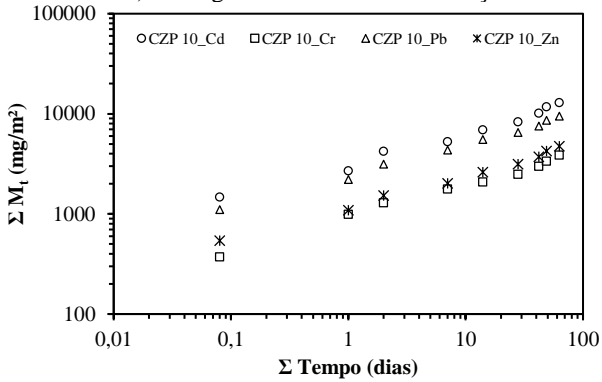


Figura 102 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C.

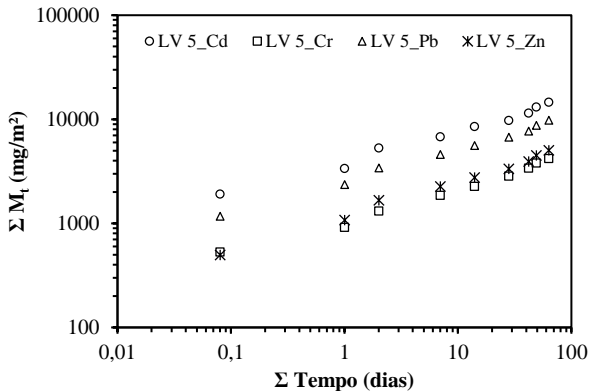


Figura 103 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de lama vermelha apenas seca em estufa a 100 °C.

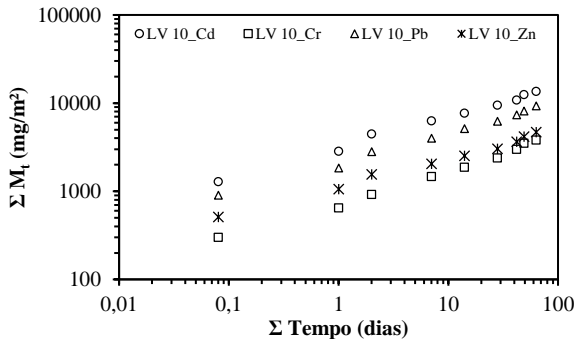


Figura 104 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 5% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora.

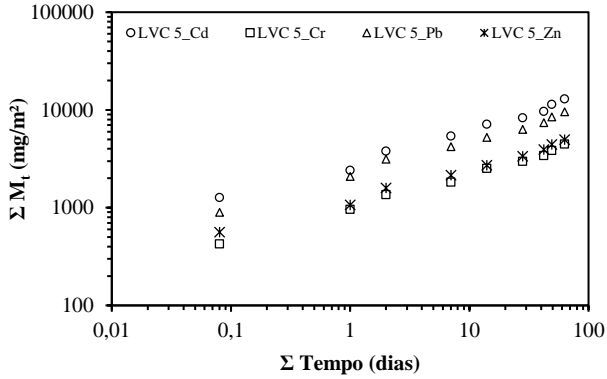
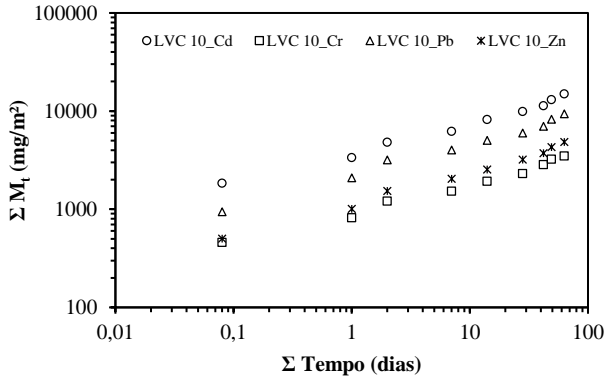


Figura 105 – Quantidade acumulada de íons lixiviados (metais pesados cádmio, cromo, chumbo e zinco) das argamassas com 10% de adição de lama vermelha calcinada a 600 °C durante uma hora.



## **4.3 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO**

### **4.3.1 Validação dos Dados e do CEE**

De acordo com a rotina de simulação adotada (primeiro a simulação no EISA, depois a entrada dos parâmetros, gerados no EISA, no MatLab), foram testados os circuitos de Voigt e de Maxwell.

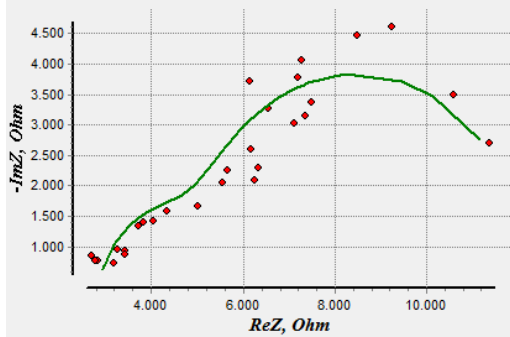
O melhor circuito que se adequou às medidas de impedância elétrica (hidratação e lixiviação) foi o circuito de Voigt. No entanto, no circuito modelo de Voigt foi necessário determinar quantos circuitos em série apresentavam as amostras em estudo. Para isto, as simulações foram realizadas no MatLab e no EISA. O MatLab definia pela análise de DIA o número de constante de tempo que os dados experimentais apresentavam. Algumas amostras apresentaram até três ou quatro constantes de tempo. No entanto, nestes casos, os parâmetros elétricos gerados através da otimização, não apresentavam significado físico. A resistência elétrica, por exemplo, apresentava um valor de 40000  $\Omega$ .

A principal vantagem de utilização do EISA em relação ao MatLab® foi a disponibilidade de vários algoritmos de otimização, prontos para o uso e, modelos de circuitos também disponíveis para as simulações. Assim, rapidamente verificou-se o significado físico dos parâmetros obtidos. No entanto, o EISA não calculava o erro simplex. Para isso, os parâmetros obtidos da otimização no EISA foram inseridos no MatLab para se determinar o erro simplex, também, dos parâmetros advindos das simulações no EISA.

Após as simulações do circuito de Voigt no EISA, algumas amostras apresentavam dois circuitos Voigt em série no EISA e apenas um circuito Voigt no MatLab.

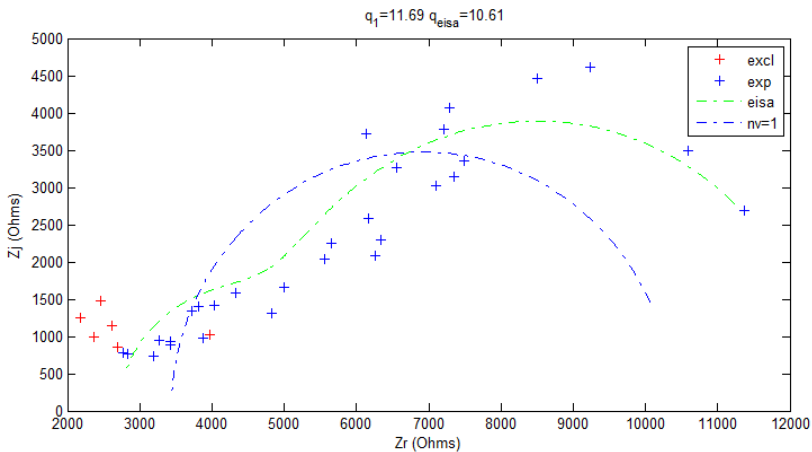
Na Figura 106 é possível verificar a simulação no EISA da amostra Cr200 aos 28 dias de cura, contendo dois circuitos Voigt em série no espectro de impedância.

Figura 106 - Simulação do circuito de Voigt (no EISA) com duas malhas em série (R e C em paralelo) formando dois arcos no espectro de impedância.



Esta mesma amostra foi simulada no MatLab e, neste software, esta amostra apresentou apenas um circuito Voigt. Na Figura 107, pode-se verificar a simulação no MatLab desta amostra e, na legenda do gráfico é apresentado o erro simplex dos parâmetros gerados no MatLab e o erro simplex dos parâmetros gerados da simulação no EISA.

Figura 107 - Simulação no MatLab da amostra Cr200 aos 28 dias de idade com apenas um arco e a simulação através dos parâmetros do EISA para um circuito com dois arcos.





Assim, as simulações nos dois softwares foram realizadas e se verificou os espectros de impedância das amostras para um ou dois circuitos de Voigt. As células destacadas com uma cor mais escura, na Tabela 19, são as amostras que apresentaram dois circuitos de Voigt, durante o processo de hidratação do cimento Portland.

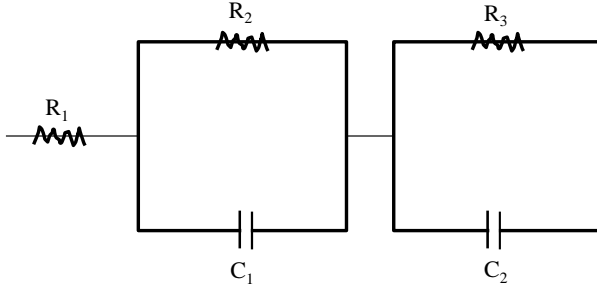
Tabela 19 - Resumo dos circuitos de Voigt (um ou dois arcos) que melhor se adequaram às amostras durante o processo de hidratação do cimento Portland.

Amostra	Idade de Cura (dias)			
	4	7	14	28
REF 5				
REF 5F5				
REF 5F10				
REF 5M				
REF 5MF5				
REF 5MF10				
Cd 50				
Cd 100				
Cd 200				
Cr 50				
Cr 100				
Cr 200				
Pb 50				
Pb 100				
Pb 200				
Zn 50				
Zn 100				
Zn 200				
REF 4				
REF 4F5				
REF 4F10				
REF 4M				
REF 4MF5				
REF 4MF10				
REF 6				
REF 6F5				
REF 6F10				
REF 6M				
REF 6MF5				
REF 6MF10				
CZP 5				
CZP 10				
LV 5				
LV 10				
LVC 5				
LVC 10				

Através da Tabela 19 foi possível identificar a presença dos metais pesados, cádmio, cromo, zinco e chumbo através da modelização dos dados experimentais com dois circuitos de Voigt em série. Este CEE

(Figura 108) representou bem as amostras contaminadas com os metais isoladamente, para os três níveis de concentração de contaminação e para as amostras de referência em que foram adicionados 50 ppm de cada metal (multi-contaminação).

Figura 108 - Representação dos dois circuitos de Voigt em série.



As amostras com resíduos CZP10 e as argamassas com lama vermelha apenas seca em estufa e a lama vermelha calcinada, também apresentaram o modelo do circuito apresentado na Figura 108.

Os parâmetros elétricos obtidos para as amostras de referência foram muito bem ajustados para apenas um circuito de Voigt. No entanto, na maior relação a/c (REF 6), a amostra começou a apresentar espectros com dois circuitos de Voigt aos 14 dias de cura. Portanto, a maior quantidade de água influenciou diretamente no aparecimento dos dois circuitos em série no espectro de impedância elétrica destas amostras.

De acordo com Vladikova D. (2004), quando o modelo de circuito de Voigt apresenta um conjunto de circuitos em série, no estudo dos materiais, este material apresenta fases cristalinas muito bem definidas. Geralmente, nos materiais cimentícios, considera-se a matriz e as regiões de interface. Nas argamassas de maior relação a/c, possivelmente o segundo circuito de Voigt esteja correlacionado à solução dentro dos poros e a maior quantidade de poros destas argamassas.

No caso das amostras com resíduos, o segundo circuito de Voigt no espectro corresponde às regiões preenchidas por estas adições de lama vermelha ou cinza pesada. E, no caso dos metais, o segundo arco pode aparecer devido a dois motivos: regiões de interface muito bem

marcadas com a adsorção dos metais pesados na superfície dos grãos de cimento, ou ao redor dos cristais de C-S-H; e/ou a novos compostos hidratados resultantes da interação do metal pesado com o cimento Portland.

Na Tabela 20, as células de cor mais escuras correspondem as amostras que apresentaram dois circuitos de Voigt em série, durante o ensaio de lixiviação.

Tabela 20 - Resumo dos circuitos de Voigt (um ou dois arcos) que melhor se adequaram às amostras durante o ensaio de lixiviação.

Amostra	Períodos de Extração								
	1 ext	2 ext	3 ext	4 ext	5 ext	6 ext	7 ext	8 ext	9 ext
REF 5									
REF 5F5									
REF 5F10									
REF 5M									
REF 5MF5									
REF 5MF10									
Cd 50							-	-	-
Cd 100							-	-	-
Cd 200							-	-	-
Cr 50							-	-	-
Cr 100							-	-	-
Cr 200							-	-	-
Pb 50							-	-	-
Pb 100							-	-	-
Pb 200							-	-	-
Zn 50							-	-	-
Zn 100							-	-	-
Zn 200							-	-	-
CZP 5									
CZP 10									
LV 5									
LV 10									
LVC 5									
LVC 10									

Para cada extração e para cada idade das argamassas, as simulações foram realizadas nos dois softwares e determinou-se o erro simplex destas duas simulações para todas as amostras.

Nas Tabelas 21 e 22, estes erros simplex foram apresentados. Estes valores do erro simplex foram determinados de acordo com a configuração do circuito de Voigt apresentado nas Tabelas anteriores (17 e 18).

Tabela 21 - Valores do erro simplex calculado para a simulação do circuito de Voigt no MatLab ( $q_M$ ) e no EISA ( $q_E$ ) durante o processo de hidratação do cimento Portland.

Amostra	Idade de Cura (dias)							
	4		7		14		28	
	$q_M$	$q_E$	$q_M$	$q_E$	$q_M$	$q_E$	$q_M$	$q_E$
Cd 50	3,92	4,52	7,46	14,08	10,90	10,29	9,25	9,16
Cd 100	8,35	8,73	5,78	7,58	10,14	10,57	6,83	7,14
Cd 200	8,51	9,60	6,88	12,16	6,93	9,31	6,88	6,94
Cr 50	8,10	8,26	6,48	18,70	6,14	6,42	9,95	11,78
Cr 100	9,55	14,18	7,38	13,79	12,35	9,27	9,79	18,88
Cr 200	11,48	8,06	7,78	14,12	4,71	7,60	11,69	10,61
Pb 50	7,58	18,38	6,66	10,63	6,13	8,91	4,25	6,27
Pb 100	5,72	8,67	10,14	14,14	9,17	10,88	12,51	14,28
Pb 200	15,28	14,51	15,74	11,12	13,08	14,05	6,75	6,80
Zn 50	13,49	13,46	9,28	11,15	5,55	5,32	10,84	11,08
Zn 100	8,68	12,09	13,18	14,77	7,56	7,38	9,80	9,46
Zn 200	8,27	9,00	12,20	12,35	12,33	14,21	9,22	10,78
REF 5	12,68	15,02	7,99	9,10	11,36	12,82	8,23	10,09
REF 5F5	12,68	14,78	5,27	5,50	12,15	13,41	13,83	13,92
REF 5F10	17,19	17,84	5,49	5,50	6,37	5,39	12,08	13,98
REF 5M	17,39	18,03	4,85	5,16	6,66	6,74	10,75	15,06
REF 5MF5	8,10	12,41	7,55	7,67	4,65	8,67	6,68	13,17
REF 5MF10	11,49	19,43	5,68	5,83	4,55	6,00	6,93	10,20
REF 4	13,01	14,67	6,81	6,74	9,04	9,94	11,32	17,28
REF 4F5	8,32	12,84	8,32	8,32	8,84	9,47	7,61	12,10
REF 4F10	8,91	12,65	4,16	4,17	8,12	9,07	11,27	15,13
REF 4M	8,58	12,91	4,28	4,28	5,29	6,24	9,01	14,38
REF 4MF5	10,06	12,97	7,53	7,55	5,81	7,12	10,13	12,57
REF 4MF10	13,46	16,02	8,42	8,77	7,38	7,71	12,35	12,79
REF 6	9,29	11,03	11,00	11,36	4,97	5,95	9,63	11,86
REF 6F5	11,55	13,19	11,47	11,64	5,31	6,37	7,90	11,56
REF 6F10	7,59	12,96	7,49	7,97	8,12	9,72	12,84	11,43
REF 6M	9,55	13,32	7,50	5,73	5,59	7,81	8,93	11,22
REF 6MF5	11,24	12,20	7,94	8,25	3,94	5,24	8,10	3,76
REF 6MF10	6,84	10,11	6,49	7,74	6,24	5,59	7,18	4,38
CZP 5	12,07	14,05	8,98	9,30	8,84	10,25	6,91	10,49
CZP 10	11,34	17,12	5,34	5,50	5,06	6,46	9,67	12,65
LV 5	9,36	13,42	7,97	6,45	10,77	7,08	16,44	10,15
LV 10	10,07	17,67	6,58	7,03	8,90	16,30	9,59	14,51
LVC 5	12,40	13,85	4,83	5,88	4,72	6,83	7,68	12,04
LVC 10	14,04	17,57	7,04	6,88	6,84	6,16	16,56	13,50

Tabela 22 - Valores do erro simplex calculado para a simulação do circuito de Voigt no MatLab (qM) e no EISA (qE) durante o ensaio de lixiviação.

Amostra	Períodos de Extração																	
	1 ext		2 ext		3 ext		4 ext		5 ext		6 ext		7 ext		8 ext		9 ext	
	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>E</sub>
Cd 50	10,06	10,08	8,58	9,05	10,63	10,64	11,09	8,19	10,36	10,86	10,32	10,51						
Cd 100	10,54	10,56	12,05	12,57	9,84	9,97	9,77	9,80	10,15	10,17	7,49	9,62						
Cd 200	12,31	12,38	10,51	11,23	15,40	17,37	9,28	9,30	11,52	11,68	5,73	8,24						
Cr 50	10,71	10,73	12,06	12,10	11,35	13,17	11,11	11,75	11,73	12,63	9,00	9,26						
Cr 100	6,76	10,24	12,24	11,61	10,14	10,15	8,07	8,88	5,33	6,98	12,20	6,68						
Cr 200	6,50	6,56	8,52	9,50	9,96	10,02	10,30	10,31	10,95	10,98	8,05	8,38						
Pb 50	10,79	10,81	12,50	13,95	9,74	9,82	9,66	12,10	4,98	6,68	12,68	14,05						
Pb 100	11,06	11,10	12,32	12,44	9,45	9,46	12,34	12,81	10,34	10,36	10,58	8,79						
Pb 200	15,41	17,80	12,50	13,57	9,91	9,91	13,45	14,56	10,34	10,43	8,97	8,95						
Zn 50	11,69	12,12	8,48	8,49	9,18	9,23	9,92	9,86	10,72	12,69	10,60	10,73						
Zn 100	10,57	10,68	12,28	13,18	8,84	9,08	7,02	8,13	9,23	10,04	4,92	9,79						
Zn 200	10,11	11,06	9,41	9,71	9,89	10,36	5,72	6,95	8,27	11,96	10,09	11,70						
REF 5	8,07	8,76	10,54	11,15	11,81	12,10	15,53	15,59	7,86	8,16	6,51	6,93	9,43	9,93	8,85	9,39	11,30	12,13
REF 5F5	8,34	9,04	8,89	9,63	10,33	10,62	5,66	5,78	10,68	10,99	7,68	7,88	8,78	9,13	6,56	6,85	10,77	10,79
REF 5F10	8,70	9,49	10,46	11,21	10,33	10,75	6,29	6,46	9,25	9,64	8,46	8,77	7,42	8,40	7,18	7,76	14,58	15,22
REF 5M	9,90	10,47	9,01	9,76	14,35	8,28	4,64	4,58	7,48	7,29	4,06	4,75	4,46	5,27	4,00	5,73	10,08	11,05
REF 5MF5	8,66	9,67	8,83	9,45	10,67	10,77	4,35	4,35	6,48	5,71	7,85	4,86	4,22	4,53	3,43	3,82	11,41	11,89
REF 5MF10	10,55	11,00	9,85	10,49	10,56	10,85	7,74	7,98	10,15	10,50	7,58	8,22	7,41	5,88	3,27	4,02	10,70	11,50
CZP 5	10,06	10,97	8,82	9,87	7,40	7,77	5,82	5,82	71,51	7,56	6,41	6,67	6,35	6,76	6,42	6,90	11,77	12,14
CZP 10	10,11	9,79	8,46	8,58	7,05	5,68	4,28	4,43	8,64	8,96	6,08	6,25	6,16	6,58	7,46	7,96	11,21	11,28
LV 5	11,06	11,64	10,89	11,18	10,83	10,98	4,20	7,60	8,90	9,23	8,78	6,59	4,22	5,21	4,15	6,72	17,46	17,52
LV 10	8,96	9,02	10,53	11,13	6,96	7,38	4,13	4,53	10,61	10,97	4,06	5,01	7,85	8,18	4,09	5,12	9,09	9,17
LVC 5	10,91	11,28	9,29	9,90	7,22	7,92	5,77	5,84	8,16	8,48	6,40	6,61	8,83	9,40	7,72	8,31	12,34	12,38
LVC 10	10,43	11,12	10,27	10,92	7,91	8,26	6,62	6,74	7,90	8,66	4,97	4,96	8,38	8,45	3,98	4,91	13,54	14,11

Através destas duas últimas tabelas, percebeu-se que os erros obtidos nos dois softwares foram muito semelhantes e assim, verificou-se uma boa adequação do circuito de Voigt e o número de arcos, existentes nos espectros das argamassas em estudo.

Como algumas amostras, apresentaram dois arcos apenas na simulação do EISA (como a amostra Cr200, anteriormente comentado), os parâmetros do circuito elétrico a serem analisados a seguir ( $R$  e  $C$ ), nos próximos capítulos, foram coletados do software EISA. No entanto, alguns gráficos, posteriormente apresentados, relacionados aos espectros e ao comportamento da impedância em relação a faixa de frequência são oriundos das simulações no MatLab.

As amostras que apresentaram somente dois arcos nos seus espectros na simulação no EISA foram: Cr 200 (28 dias), Pb 100 (14 dias), Zn 50 (28 dias), REF 6 F10 (28 dias), LV 5 (28 dias) e LVC 10 (28 dias).

As amostras que apresentaram somente dois arcos nos seus espectros na simulação no EISA, durante o ensaio de lixiviação, foram: Cr100 (2<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> extração), Pb 100 (6<sup>a</sup> extração), Zn 50 (3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> extração), Zn 200 (3<sup>a</sup> extração), REF5M (3<sup>a</sup> extração), REF 5MF5 (6<sup>a</sup> extração), REF 5MF10 (7<sup>a</sup> extração), CZP 10 (1<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> extração), LV 5 (6<sup>a</sup> extração) e LV 10 (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> extração).

A seguir os resultados da impedância elétrica das argamassas durante o processo de hidratação são apresentados.

### **4.3.2 Argamassas de Referência**

Por meio das simulações dos dados experimentais da impedância elétrica, obtiveram-se os parâmetros elétricos, resultantes do circuito elétrico equivalente modelizado. Na Figura 109 os valores da resistência elétrica mínima dos espectros ( $R_1$ ) está apresentada em relação às idades de cura analisados.

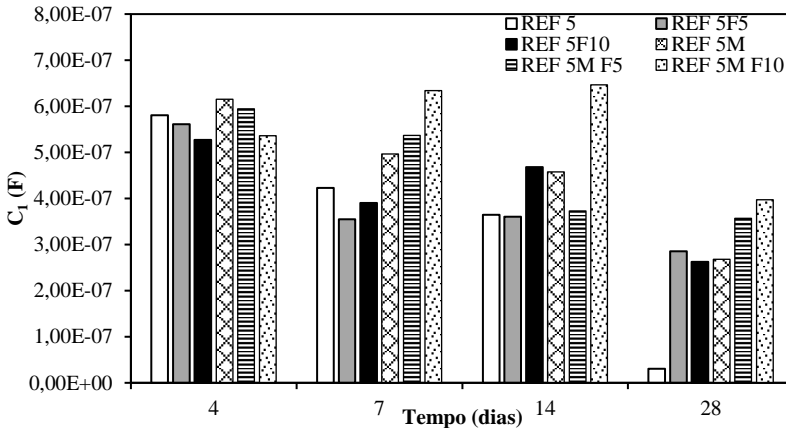


Na Figura 109 foi possível verificar que independentemente da relação a/c adotada, da quantidade de adição (areia de IPT) e da contaminação conjunta das argamassas com os metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn), as argamassas de uma maneira geral apresentaram resistência elétrica inicial praticamente constante durante todos os períodos de cura avaliados (4, 7, 14 e 28 dias).

A resistência elétrica mínima corresponde a regiões de alta frequência e está associada à interface eletrodo/amostra. Este comportamento constante de  $R_1$  em relação a todas as idades garante a mesma condição de ensaio às quais as argamassas estiveram sujeitas.

Na Figura 110, verifica-se o comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas de referência na relação a/c igual a 0,50.

Figura 110 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,50, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



Nas Figuras 111, e 112, demonstrou-se o comportamento de  $C_1$  nas argamassas de relação a/c igual a 0,40 e 0,60.



Figura 111 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,40, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).

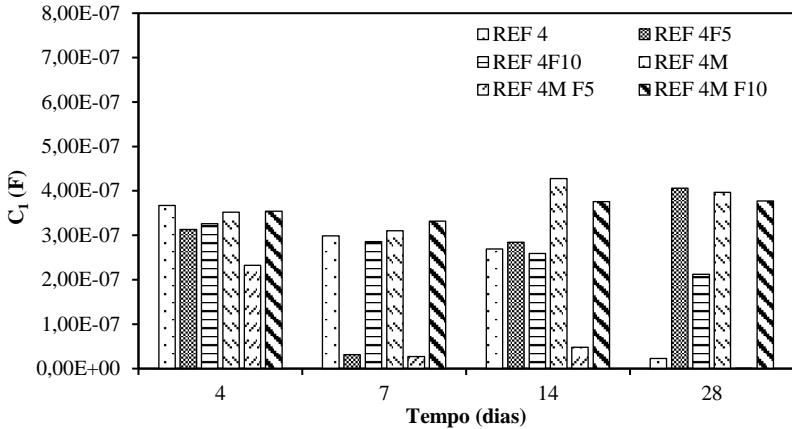
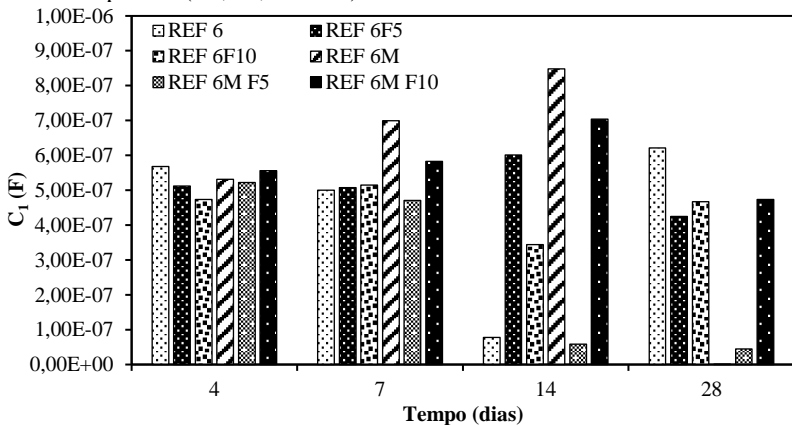


Figura 112 – Comportamento da capacitância elétrica das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



Quando as argamassas apresentam uma menor quantidade de água no traço, não se tornou tão evidente a diminuição da capacitância elétrica ao longo da idade das amostras. Esta diminuição foi bem

marcada para as argamassas de relação a/c igual a 0,50 e 0,60. A capacitância elétrica está associada a capacidade dos eletrólitos em armazenar energia elétrica. Numa maior quantidade de água, as argamassas têm a sua capacitância elétrica aumentada. A medida que aumenta as idades das amostras, o teor de água, dentro dos eletrólitos que preenchem os poros vai se consumindo e ocorre uma diminuição da capacitância aos 28 dias de idade. Aos quatro dias de cura não ocorreu um aumento muito significativo desta propriedade devido ao fato de ser utilizado o CPV-ARI.

Nas Figuras 113, 114 e 115, são apresentadas as constantes de tempo para as argamassas de referência em relação as suas idades de 4, 7, 14 e 28 dias de cura. As constantes de tempo são o produto de  $R_2$  e  $C_1$ , parâmetros demonstrados na Figura 108, do circuito de Voigt. As amostras que apresentaram a modelização dos dois circuitos de Voigt em série, apresentarão duas constantes de tempo ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ ).

Figura 113 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,50, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,50, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).

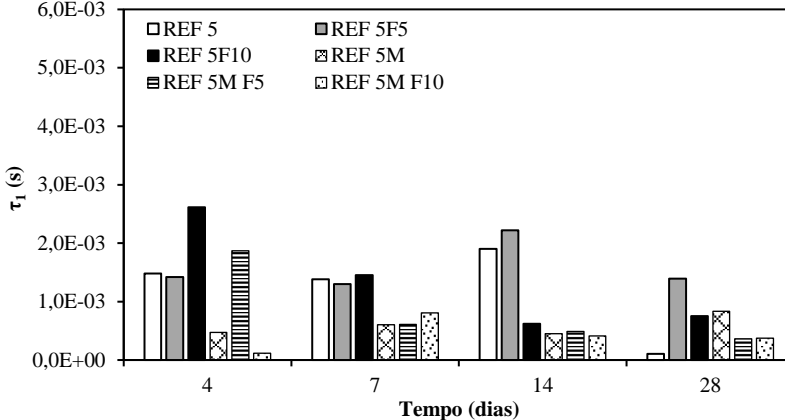


Figura 114 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,40, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,40, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).

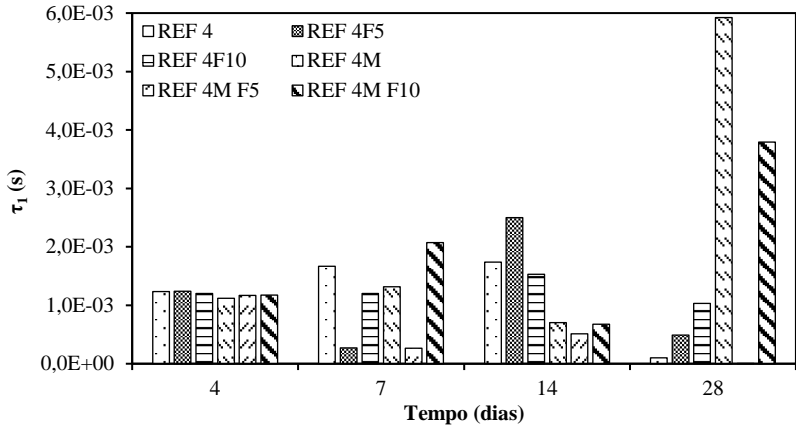
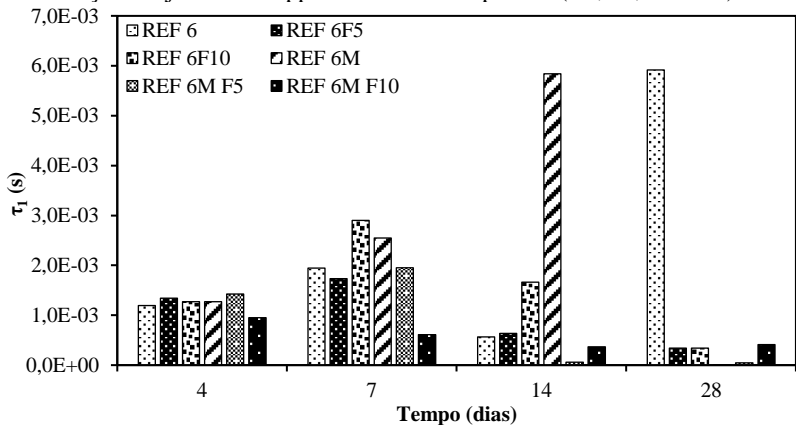


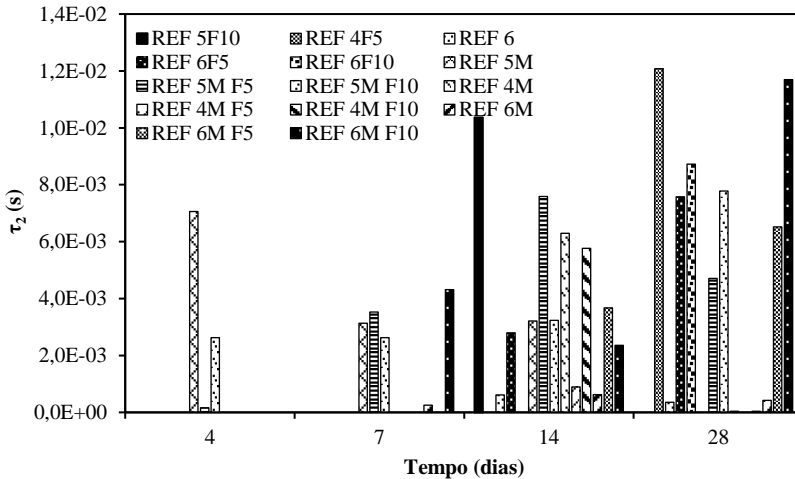
Figura 115 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,60, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



Entre as constantes de tempo ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ ) foi verificado que as amostras que apresentaram dois circuitos de Voigt em série, apresentam uma  $\tau_1$  bem pequena em relação as demais amostras de mesma relação

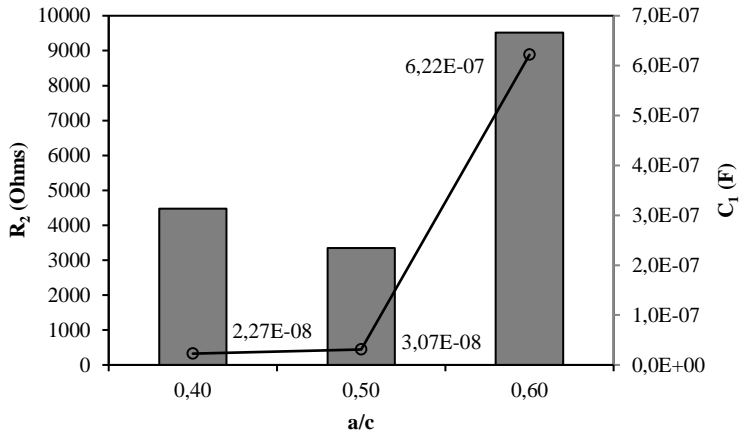
a/c. Em relação à  $\tau_1$ , esta propriedade diminui em relação ao aumento de idade das argamassas e  $\tau_2$  aumenta com o aumento da idade. Os parâmetros elétricos que influenciam diretamente nestas duas constantes de tempo são a capacitância elétrica na primeira e a resistência elétrica na segunda.

Figura 116 – Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas com relação a/c igual a 0,60, sem adição e com adição de 5% e 10% da areia fina de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); e argamassas de referência de relação a/c igual a 0,60, sem e com a adição conjunta de 50 ppm de cada metal pesado (Cd, Cr, Pb e Zn).



Na Figura 117, a resistência e a capacitância elétrica das argamassas foram avaliadas em relação aos teores de água aos 28 dias de idade.

Figura 117 – Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) e da capacitância elétrica ( $C_1$ ) em relação a variação da relação a/c das argamassas de referência aos 28 dias de idade.



A resistência elétrica das argamassas não se mostrou diretamente proporcional à quantidade de água existente nas argamassas, devido a maior proximidade de valores entre as argamassas de relação a/c igual a 0,40 e 0,50. A presença de uma quantidade maior de água nas argamassas faz com que a sua porosidade aumente e conseqüentemente, aumenta a fase resistiva das argamassas (poros preenchidos por ar).

Em relação a capacitância elétrica das argamassas, esta corresponde a quantidade de regiões de interface, correlacionadas a regiões ainda onde pode haver água adsorvida, fase gel, ou uma quantidade de íons que aumentam a capacitância elétrica da amostra. Com uma maior porosidade, obtém-se uma quantidade maior de regiões de interface poros/matriz cimentícia e isto acarretou numa maior capacitância elétrica na argamassa de maior relação a/c.

### 4.3.3 Argamassas contaminadas com Cádmio

Entre as medidas de impedância elétrica de quatro (Figura 118) e 28 dias de cura das argamassas (Figura 119), a amostra contaminada com cádmio seguiu a tendência das amostras de referência e apresentou um aumento na evolução da impedância elétrica ao longo da hidratação.

Figura 118 – Comportamento da impedância elétrica total da amostra Cd 50 aos 4 dias de cura.

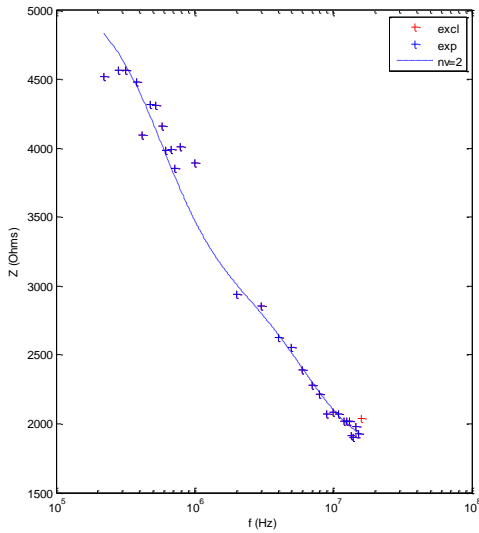
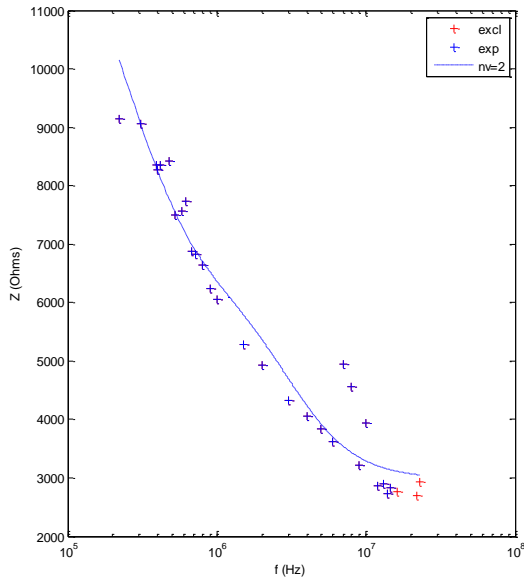
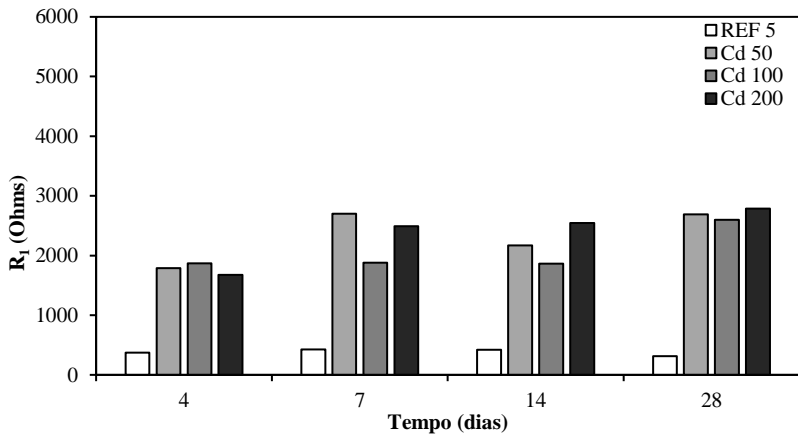


Figura 119 – Comportamento da impedância elétrica total da amostra Cd 50 aos 28 dias de cura.



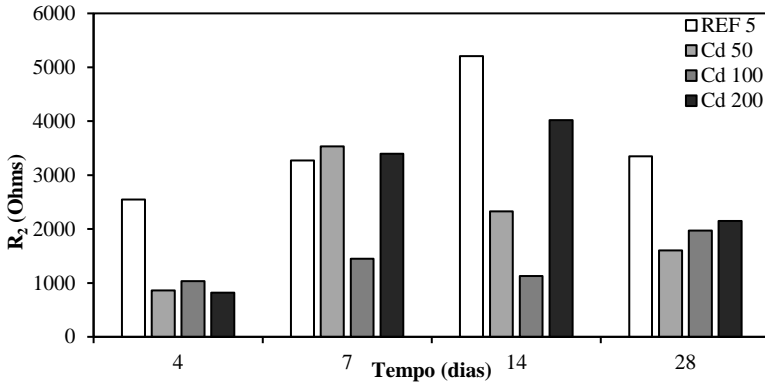
A contaminação das argamassas com cádmio aumentou a resistência elétrica mínima ( $R_1$ ). Este aumento de  $R_1$  não foi proporcional ao teor de contaminação das argamassas, mas, o aumento de  $R_1$  na amostra Cd 50 foi maior do que o dobro, dos valores encontrados na amostra de referência em todas as idades de cura analisadas (Figura 120).

Figura 120 - Resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio.



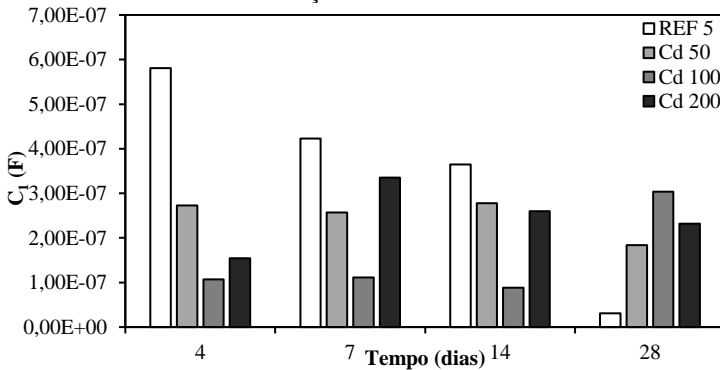
Embora as amostras contaminadas com cádmio tenham apresentado uma evolução da impedância elétrica (maiores valores aos 28 dias de idade) as parcelas da resistência elétrica  $R_1$  foram praticamente constantes durante o período de hidratação (Figura 121). E  $R_2$  aos 28 dias de idade diminuiu para as amostras contaminadas com cádmio. De alguma forma, os íons metálicos de cádmio, ocasionaram uma diminuição da resistência elétrica.

Figura 121 - Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com cádmio.



A capacitância elétrica das amostras contaminadas manteve-se praticamente constante ao longo do período de hidratação. Este fato pode corresponder a não interação do metal com o cimento Portland. Aos 28 dias de cura, as amostras contaminadas apresentaram propriedades capacitivas muito maiores do que a amostra de referência. Apenas a presença do cádmio aumentou a capacitância (Figura 122), mas, não ocorreu nenhuma reação química, por exemplo, entre estes íons e a matriz que pudesse ser detectada por meio da capacitância elétrica.

Figura 122 – Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade.





Entre as constantes de tempo ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ ) foi verificado que  $\tau_2$  foi diretamente proporcional ao aumento do teor de contaminação com cádmio (Figura 123 e 124).

Figura 123 - Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade.

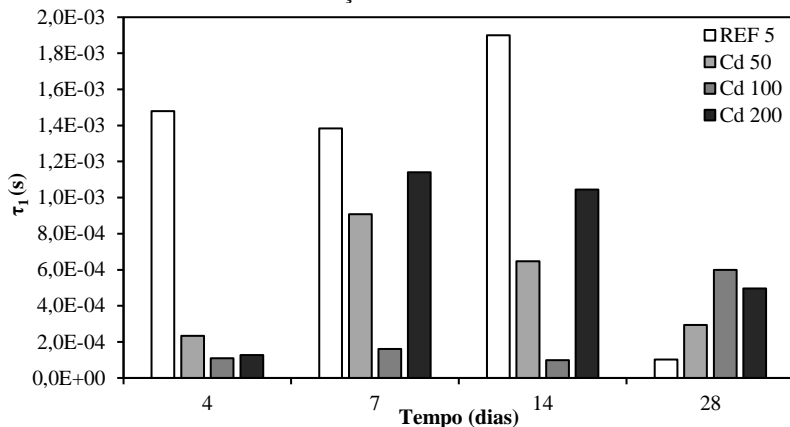
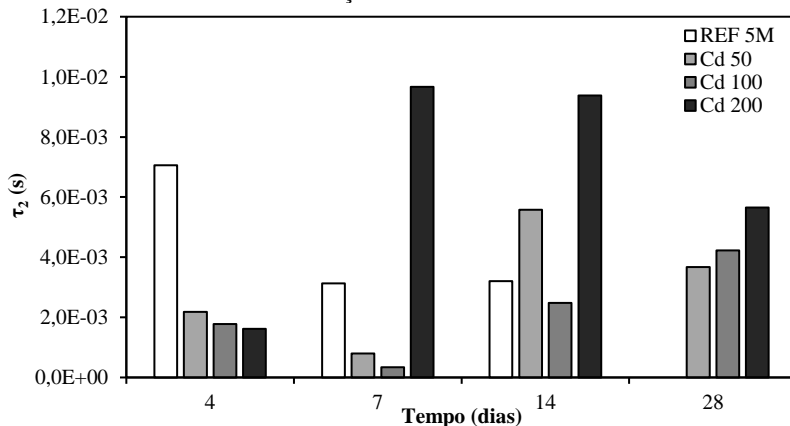


Figura 124 - Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com cádmio em relação a idade.



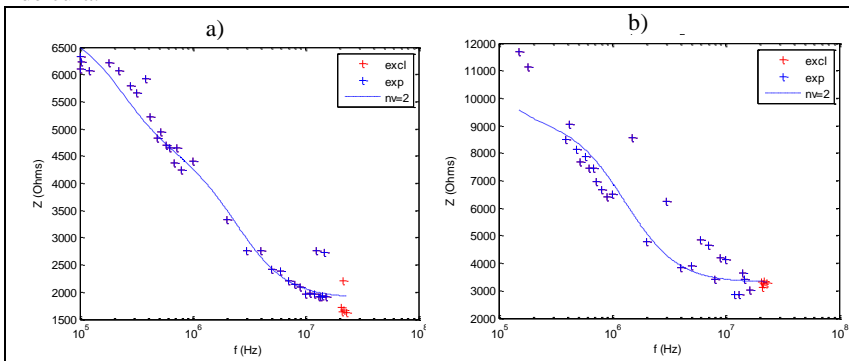
A parte imaginária da impedância elétrica está associada às propriedades capacitivas das argamassas, e estas estão correlacionadas aos eletrólitos que preenchem os poros e as regiões de interface, formadas muitas vezes, pela fase C-S-H gel ao redor dos grãos de cimento. O metal cádmio não alterou as regiões de interface e a rede de poros das argamassas.

O cádmio possui uma estrutura iônica (carga de valência e raio iônico) muito semelhante à do cálcio e em quantidade de 0,5% a 2% de cádmio em relação às fases silicato, podendo ocasionar uma substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo íon  $\text{Cd}^{2+}$  (Wang *et al.*, 2016). Nestas argamassas em estudo, a concentração de 200 ppm chega a ser 0,14% de cádmio em relação à massa total de cimento. Em relação à fase silicato este teor é ainda menor, resultando em pequenas alterações microestruturais que não foram identificadas nas argamassas com idade superior a sete dias de cura.

#### 4.3.4 Argamassas contaminadas com Cromo

Nas Figuras 125, 126 e 127, estão apresentados os comportamentos da impedância elétrica em relação à frequência aplicada, das argamassas contaminadas com cromo. Nestas figuras também aparece o comportamento da impedância das argamassas aos quatro dias e aos 28 dias de idade.

Figura 125 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 50 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura.

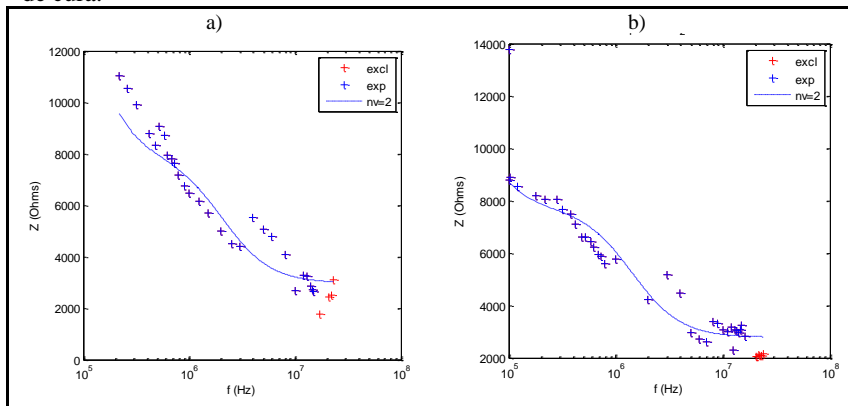


Nos gráficos acima, pode-se conferir o comportamento da impedância em relação à frequência, para um espectro de impedância contendo dois arcos. Os pontos vermelhos dos gráficos são os pontos excluídos do processo de filtragem dos dados de impedância.

Como poder ser visto na Figura 125, a amostra contaminada com 50 ppm de cromo, apresentou um aumento da impedância elétrica total dentro do período de hidratação avaliado (4 – 28 dias).

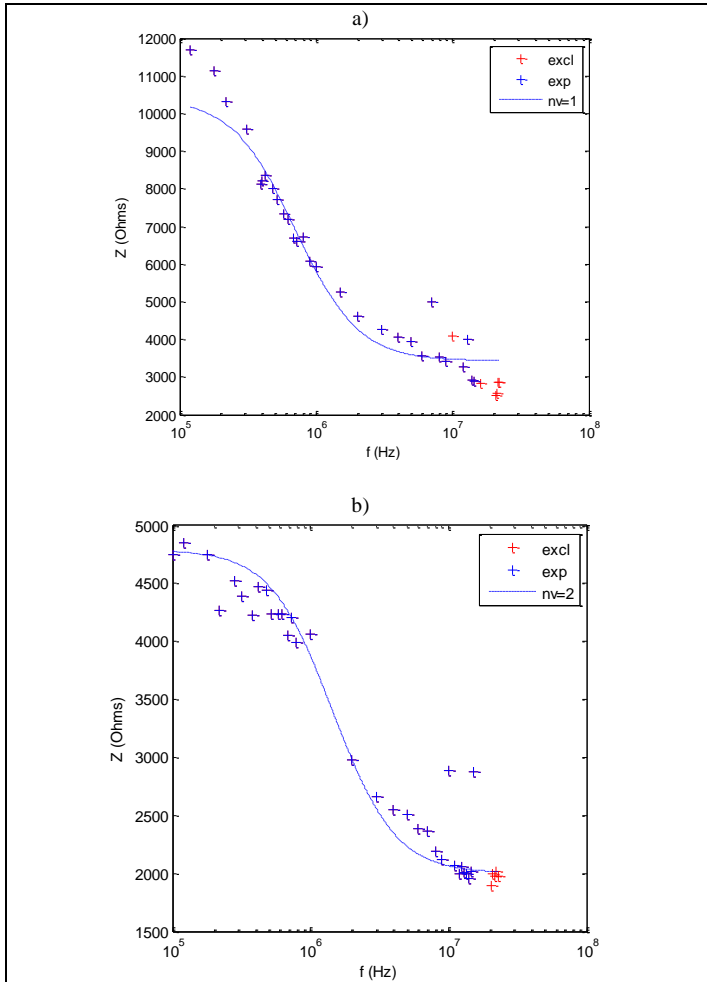
Na Figura 126, para um maior teor de contaminação com cromo, este aumento da impedância elétrica neste mesmo período de hidratação não foi verificado. Na verdade, houve uma diminuição da impedância elétrica nas menores frequências.

Figura 126 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 100 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura.



No entanto, quando analisamos a amostra Cr200, realmente ocorreu uma diminuição da impedância elétrica total aos 28 dias de idade, com a maior contaminação com cromo. O cromo diminuiu a impedância elétrica total das argamassas (Figura 127). No entanto, se este aumento da condutividade elétrica da argamassa fosse decorrente apenas do íon metálico, este aumento já seria verificado aos quatro dias de cura, fato que não ocorreu. Logo, o cromo interagiu com o cimento Portland, formando compostos hidratados de caráter fortemente condutivo.

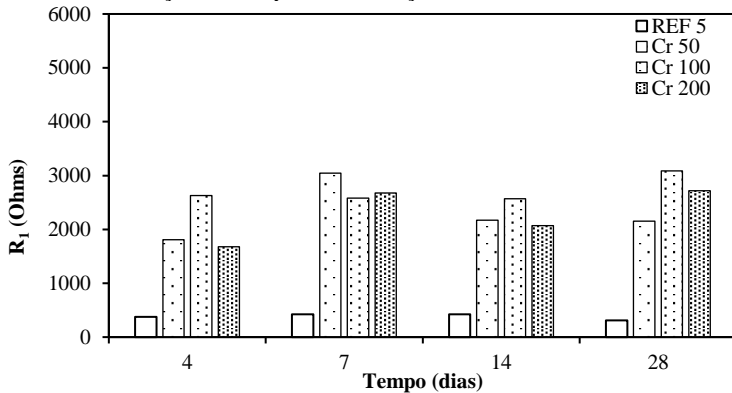
Figura 127 – Comportamento da impedância elétrica real e imaginária das argamassas contaminadas com 200 ppm de cromo aos a) quatro e b) aos 28 dias de cura.



Esta diminuição da impedância elétrica total das argamassas não foi verificada através da diminuição da parte real da impedância ( $R_1$  e  $R_2$ ), mas, devido principalmente as propriedades capacitivas das argamassas ( $C_1$ ,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ ). Nas Figuras 128 a 132, verificou-se a quase constância da resistência elétrica das argamassas contaminadas com

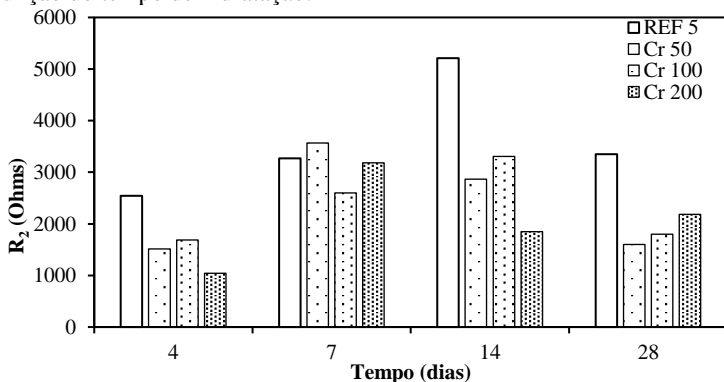
romo e a diminuição expressiva das propriedades capacitivas e das constantes de tempo.

Figura 128 – Resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação.



No gráfico da Figura 128, percebeu-se que a resistência elétrica mínima das argamassas contaminadas com cromo foi praticamente constante e muito maior do que as resistências das argamassas de referência. As resistências elétricas máximas foram muito semelhantes às apresentadas nas argamassas de referência (Figura 129).

Figura 129 - Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação.



E como já foi mencionado, a capacitância elétrica das amostras contaminadas com cromo diminuiu em relação a argamassa de referência (Figura 130).

Figura 130 – Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação.

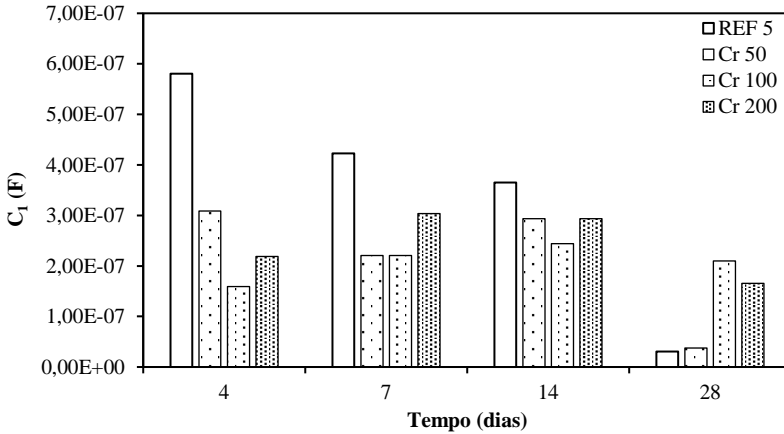
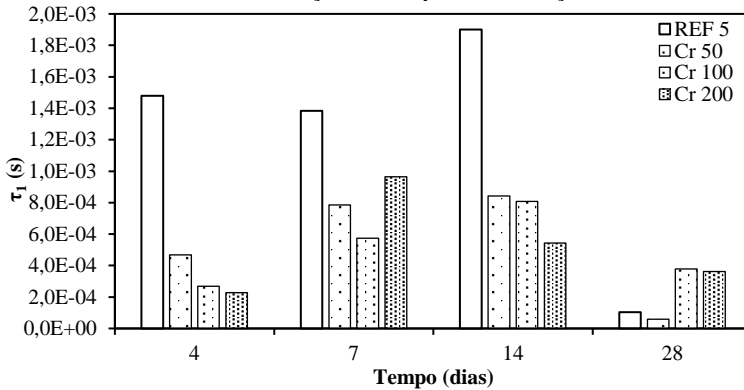
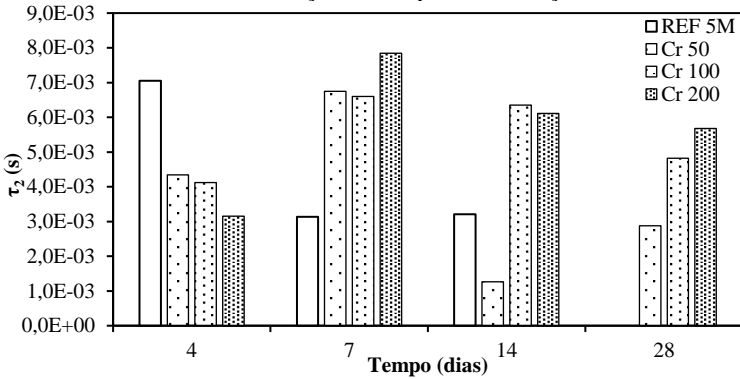


Figura 131– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação.



De acordo com os valores obtidos de  $\tau_2$ , esta propriedade também foi diretamente proporcional ao teor de metal cromo, adicionado nas argamassas e se apresentou muito maior nas argamassas contaminadas do que na amostra de referência.

Figura 132– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com cromo, em função do tempo de hidratação.



Os íons de cromo podem competir com o alumínio presente no composto  $C_3A$  do cimento Portland, e formar uma etringita como a bentorita ( $Ca_6Cr_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ ), devido a semelhança existente entre a carga e raio iônico dos íons  $Cr^{3+}$  e  $Al^{3+}$ . Também pode ocorrer a oxidação do  $Cr^{3+}$  para  $Cr^{6+}$  e neste caso, o composto formado durante a hidratação das amostras de  $C_3A$ , devido à substituição do  $SO_4^{2-}$ , é o  $CaCrO_4$  (Li *et al.*, 2014). Como estes produtos de hidratação localizam-se em regiões de interface e de transição ou representam uma alteração microestrutural da própria pasta de cimento, o comportamento elétrico destes novos compostos está intimamente associado ao aumento da parcela condutiva da amostra e na diminuição da impedância elétrica total. Possivelmente o cromo aumentou a quantidade de produtos formados e, talvez novos compostos, que corresponderam a um aumento significativo da impedância elétrica capacitiva da amostra Cr200.

#### 4.3.5 Argamassas contaminadas com Chumbo

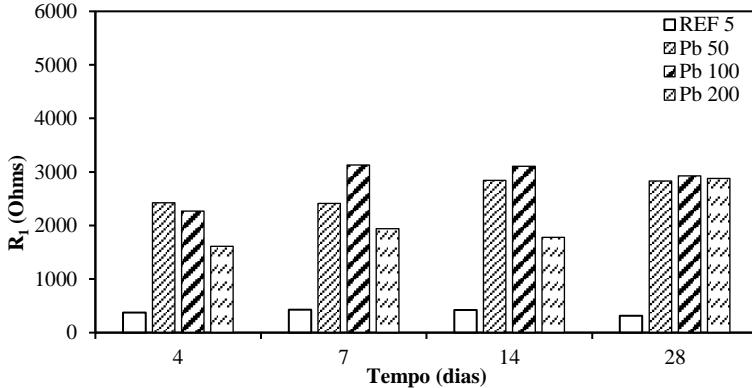
As argamassas contaminadas com chumbo apresentaram parâmetros elétricos muito semelhantes aos parâmetros das amostras de

referência. Por este mesmo motivo, a amostra Pb 100 (aos 7 e 28 dias de cura) apresentou o circuito elétrico de Voigt com apenas um arco, como as amostras de referência. Dentre todos os metais analisados, o chumbo foi o único metal que apresentou apenas um circuito de Voigt durante o período de hidratação.

Os valores de resistência elétrica  $R_1$  foram bastante semelhantes aos valores encontrados nas argamassas contaminadas com cromo e cádmio.  $R_1$  se apresentou maior do que  $R_1$  da amostra de referência, mas permaneceu praticamente constante ao longo do período de hidratação.

A resposta elétrica na região de altas frequências (MHz), região característica de  $R_1$ , é atribuída à pasta de cimento (Keddam *et al.*, 1997). Este aumento de  $R_1$  nas argamassas contaminadas pode estar relacionada à presença dos íons metálicos na pasta das argamassas. Então, além de corresponder a interface amostra/eletrodo, nas argamassas contaminadas,  $R_1$  correspondeu à presença da contaminação dos metais nas argamassas.

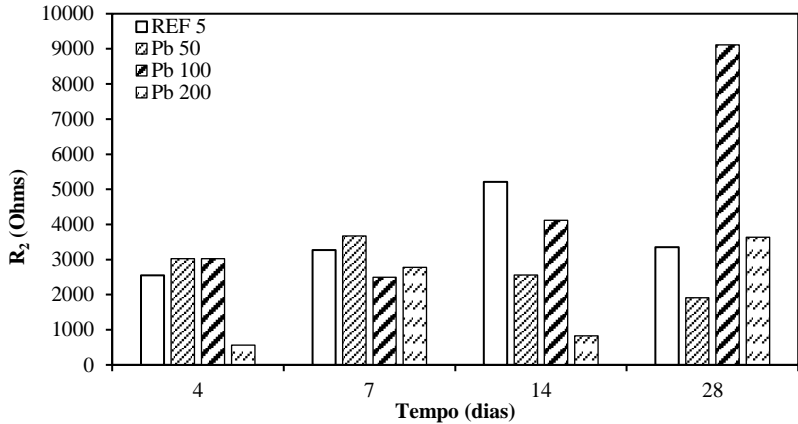
Figura 133– Resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias).



Os valores de resistência elétrica  $R_2$  foram bastante semelhantes aos parâmetros das amostras de referência.



Figura 134– Resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias).



A capacitância elétrica das argamassas contaminadas com chumbo permaneceu constante em relação à idade de hidratação (Figura 135) e a constante de tempo  $\tau_1$  aumentou aos 28 dias de idade (Figura 136).

Figura 135– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias).

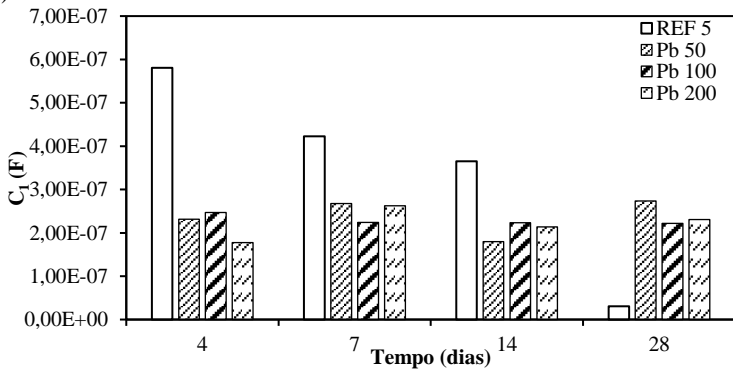
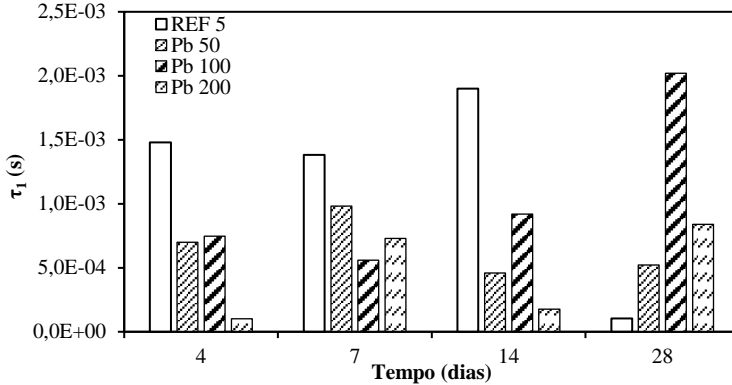
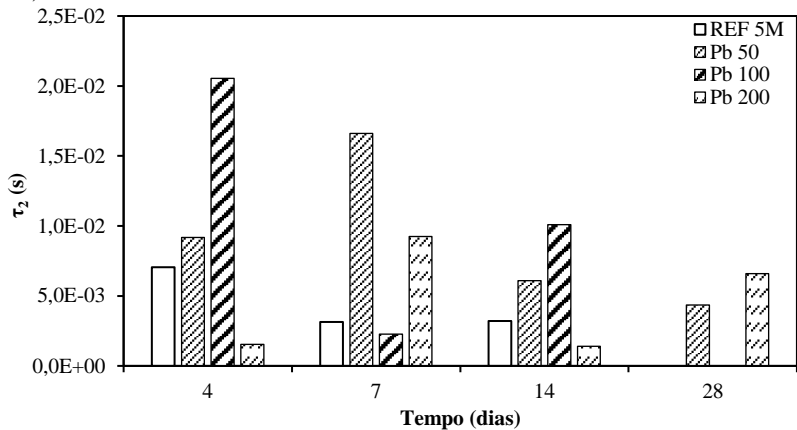


Figura 136– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias).



Na Figura 137 estão apresentados os valores da segunda constante de tempo, obtida do segundo circuito de Voigt, obtido nas argamassas contaminadas com chumbo. A amostra Pb 100 não apresentou os dois circuitos de Voigt, em série, aos 28 dias de idade. Por este motivo, esta amostra não apresentou  $\tau_2$ . No entanto, a tendência de  $\tau_2$  ser diretamente proporcional ao teor de contaminação, manteve-se válida para as amostras com 50 e 200 ppm de chumbo.

Figura 137– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com chumbo durante o período de hidratação analisado (4 a 28 dias).

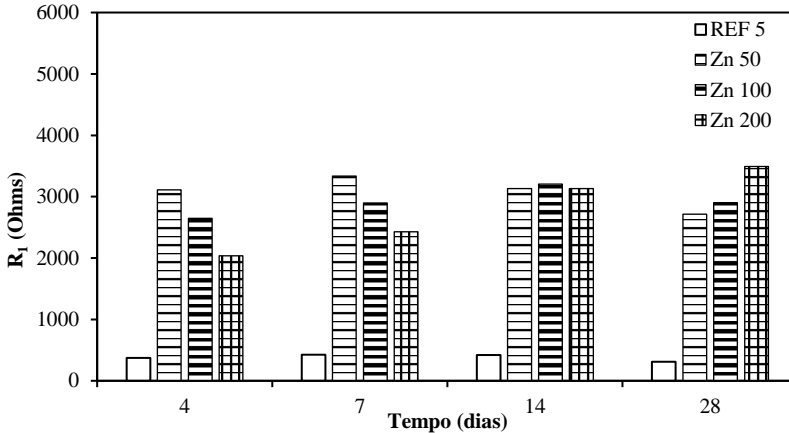


O chumbo se apresenta em dois principais estados de oxidação: +2 e +4. Segundo Moulin (2000), os ensaios com a hidratação das diferentes fases do cimento Portland e os metais pesados, por meio de RMN e espectroscopia por absorção de raios-X, revelaram que o chumbo limitou a hidratação do  $C_3S$  devido à sua adsorção na superfície deste composto. Quando o  $C_3S$  hidrata, o chumbo é retido pelo C-S-H. Entre as fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ , o chumbo é pobremente retido pela primeira e fortemente retido por esta última devido à existência da fase ferrita. Kawai *et al.* (2013) contaminaram pastas de cimento utilizando nitrato de chumbo e avaliaram por meio de ensaios de adsorção e espectrofotometria de absorção atômica que cerca de 98% do chumbo adicionado ficou adsorvido na superfície do C-S-H formando uma fase gel. Segundo Liu *et al.* (2013), esta fase gel corresponde a um elemento capacitor. Este efeito foi verificado no aumento da constante de tempo  $\tau_1$ , apresentado na Figura 136.

### 4.3.6 Argamassas contaminadas com Zinco

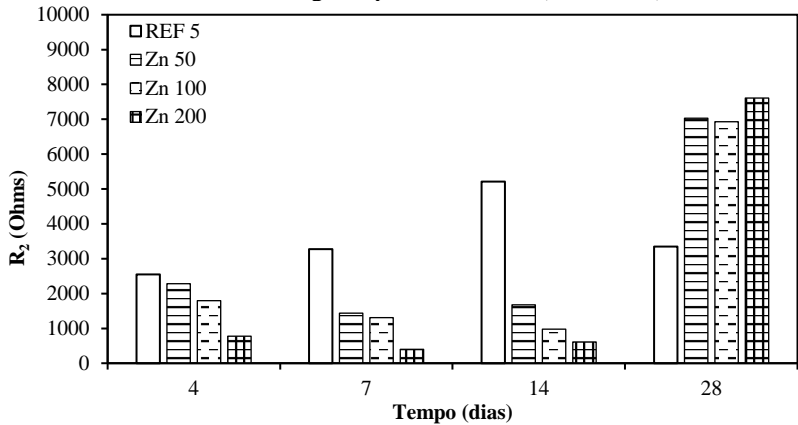
Nas argamassas contaminadas com zinco,  $R_1$  permaneceu constante, como foi verificado nas outras argamassas contaminadas, ao longo da idade e muito maior do que  $R_1$  apresentada pela referência.

Figura 138– Comportamento da resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).



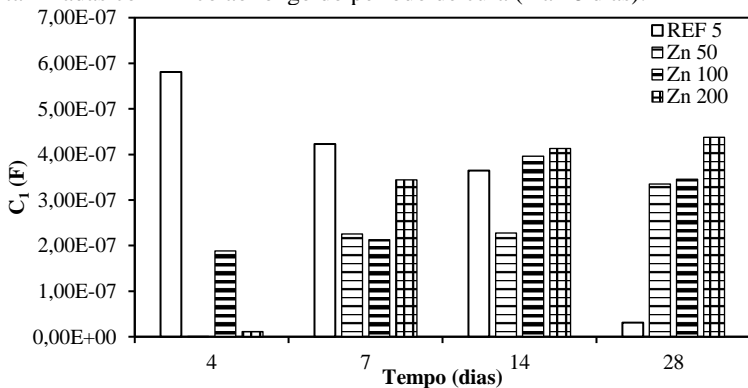
No entanto,  $R_2$  apresentou um comportamento bastante distinto, nas argamassas contaminadas com zinco. As amostras já analisadas apresentaram uma evolução gradativa de  $R_2$  ao longo do período de hidratação. Nas argamassas contaminadas com zinco (Figura 139),  $R_2$  permaneceu praticamente constante até os 14 dias e seu maior aumento se deu entre 14 e 28 dias de cura. Este fato sugere que o zinco retardou o processo de hidratação das argamassas e este efeito foi ainda mais pronunciado para a argamassa de maior contaminação, Zn200.

Figura 139– Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).



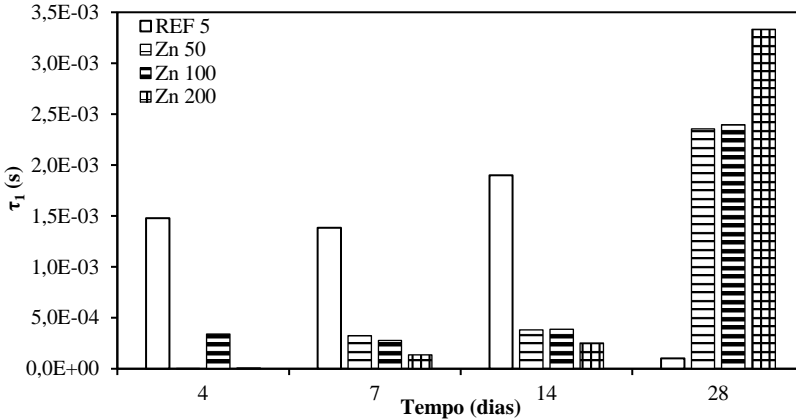
Nas argamassas contaminadas com zinco, a capacitância elétrica apresentou um comportamento bastante característico. De uma maneira geral, esta propriedade diminuiu com o aumento da idade das argamassas ou permaneceu praticamente constante. No caso das argamassas com zinco esta propriedade aumentou com a idade e se apresentou muito maior do que a capacitância da referência aos 28 dias (Figura 140).

Figura 140– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).



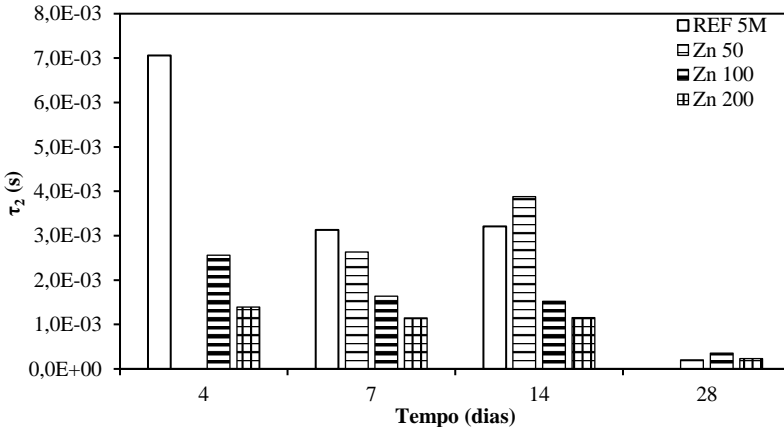
O aumento das resistências e das capacitâncias destas amostras ao longo do período de hidratação ocasionou em maiores valores de constante de tempo ( $\tau_1$ ). Este aumento de  $\tau_1$  pode ser verificado na Figura 141.

Figura 141– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).



E para  $\tau_2$ , aos 28 dias as argamassas contaminadas com zinco apresentaram uma menor constante de tempo (Figura 142).

Figura 142– Comportamento da capacitância elétrica ( $\tau_2$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do período de cura (4 a 28 dias).

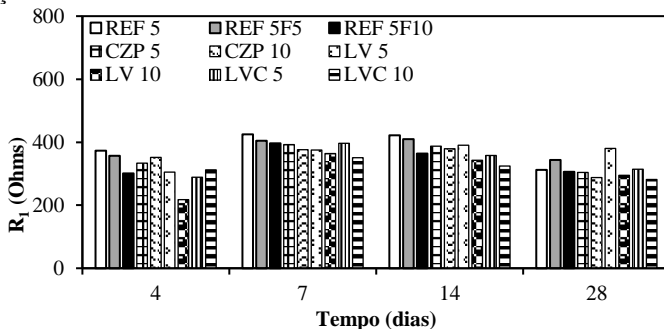


A propriedade capacitiva destas argamassas pode estar associada à capacitância elétrica da fase sólida e/ou às regiões de dupla camada, na parede dos poros (Diaz *et al.*, 2013; Keddam *et al.*, 1997). De acordo com Liu *et al.* (2013) e Cabeza *et al.*, (2002), pode ocorrer uma alteração da resposta elétrica da pasta de cimento devido à presença dos poros capilares ( $R_2$ ) e devido ao aumento das zonas de transição interfacial (ZTI) que correspondem à maiores valores da impedância elétrica capacitiva (parcela imaginária).

#### 4.3.7 Argamassas com adição de resíduos

As argamassas contendo os resíduos como a cinza pesada e a lama vermelha não apresentaram uma alteração significativa da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das amostras durante a idade de cura e o processo de hidratação.

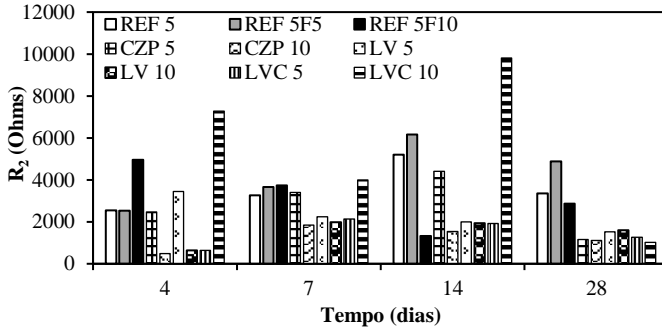
Figura 143– Comportamento da resistência elétrica inicial ( $R_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.



Nos valores obtidos de  $R_2$  não se verificou nenhuma tendência ao teor de adições ou a natureza destas adições, até os 14 dias de cura. Aos 28 dias de cura, todas as argamassas contendo resíduos apresentaram uma diminuição de resistência elétrica. Como a fase resistiva das argamassas é representada pela rede de poros que não conduzem corrente elétrica, a presença dos resíduos ocasionou um efeito de preenchimento dos poros das argamassas. As argamassas contendo resíduos não apresentaram maior índice de vazios, determinado a partir da porosidade aberta das argamassas. Mas, estas argamassas

apresentaram maior tortuosidade. Logo, a porosidade aberta das argamassas contendo resíduos foi bastante próxima da referência e na verdade, este aumento da resistência elétrica é decorrente de vazios não interligados entre si.

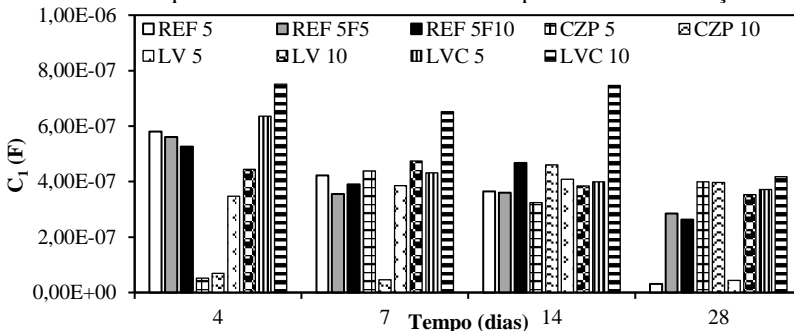
Figura 144– Comportamento da resistência elétrica ( $R_2$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.



No entanto, nota-se que a natureza das adições influenciou a resistência elétrica das argamassas. As argamassas com a adição da areia de IPT (REF 5 F5, REF 5 F10) apresentaram uma resistência elétrica maior do que os resíduos adicionados.

Dentre as propriedades capacitivas, apresentadas pelas argamassas contendo resíduos, a amostra com 10 % de lama vermelha calcinada (600 °C) foi a argamassa que apresentou uma maior capacitância elétrica.

Figura 145– Comportamento da capacitância elétrica ( $C_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.





Os valores de  $\tau_1$  encontrados para estas argamassas com resíduos foi diminuindo ao longo do período de hidratação. No entanto, não foi possível verificar nenhuma alteração significativa em relação ao teor de adição dos resíduos, à presença dos metais pesados nos resíduos ou a natureza do resíduo.

Figura 146– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.

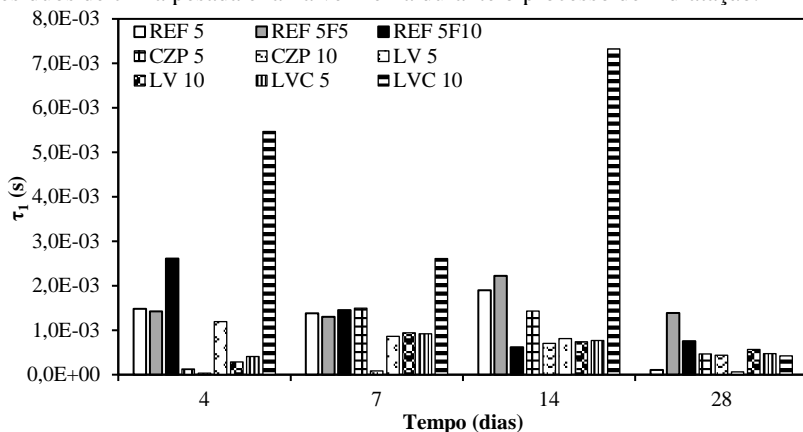
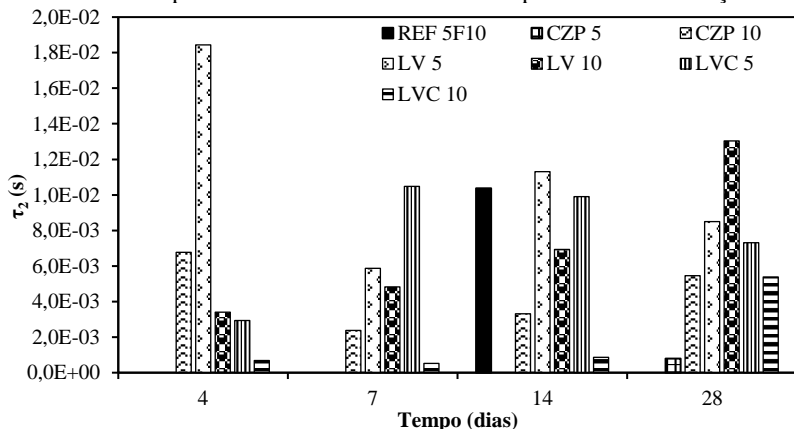


Figura 147– Comportamento da constante de tempo ( $\tau_2$ ) das argamassas com resíduos de cinza pesada e lama vermelha durante o processo de hidratação.



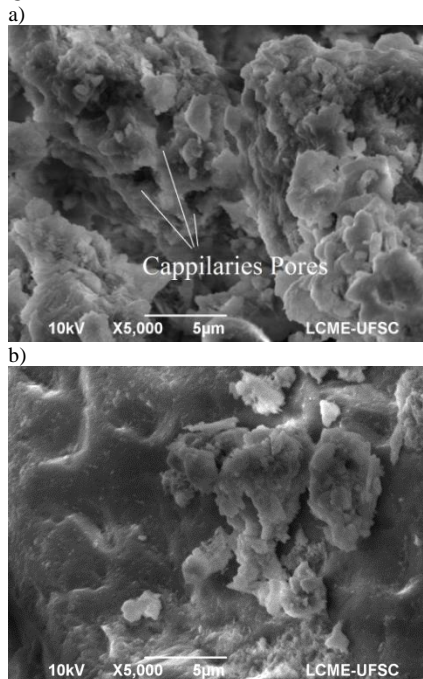
#### **4.3.8 Discussão dos Resultados – Impedância Elétrica durante o processo de Hidratação**

De uma maneira geral, os metais pesados influenciaram diretamente na constante de tempo das argamassas que foram bem representadas pelo circuito elétrico equivalente de Voigt.

No caso do metal pesado cromo, não foi verificado um aumento de impedância elétrica ao longo do período de cura, fato verificado em todas as outras argamassas. Este fato pode ser decorrente de algum produto hidratado formado, resultante da interação entre o cromo com o cimento Portland, de natureza condutiva.

O zinco ocasionou um aumento significativo da parcela imaginária da impedância elétrica devido à presença de poros capilares nas argamassas e o consequente aumento das zonas de transição interfacial. Esta maior quantidade de poros foi verificada na porosidade aberta destas argamassas. No entanto, a maior porosidade, também verificada no módulo de elasticidade, não afetou a sorptividade das argamassas contaminadas com zinco. Por meio das medidas de impedância elétrica é possível detectar poros na escala de mm até  $\mu\text{m}$ , de matrizes cimentícias (Tang *et al.*, 2014). Na imagem de MEV da amostra de referência (Figura 148b), a pasta encontrada é mais densa e sem a vasta ocorrência dos poros capilares tão bem definidos e, possíveis de se visualizar nas imagens das amostras contaminadas com zinco (Figura 148a).

Figura 148 – a) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da argamassa contaminada com 200 ppm de Zinco, aos 28 dias/ e b) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da argamassa de referência, sem contaminação e de mesma relação a/c igual a 0,50.



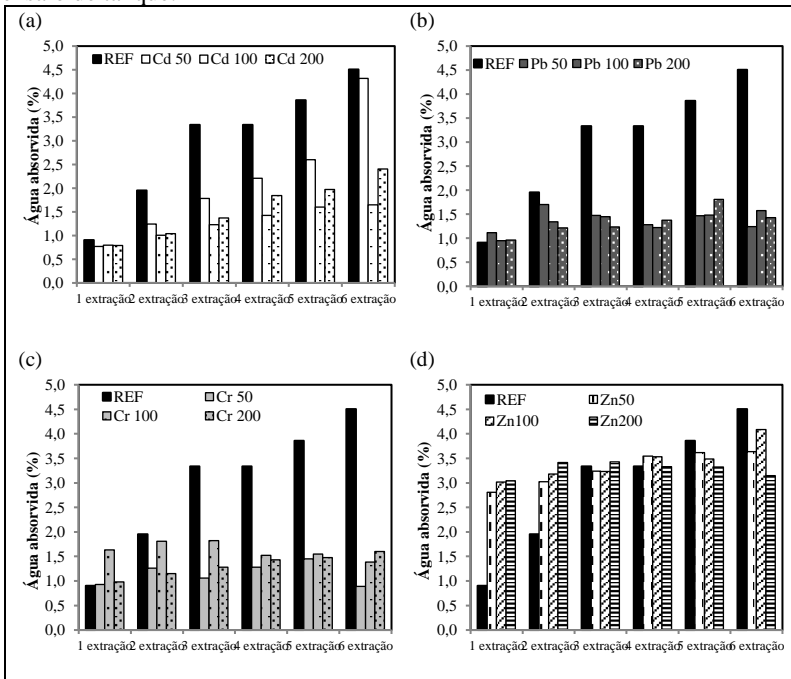
Os metais cádmio e chumbo interagiram de maneira distinta nas matrizes cimentícias, em relação aos metais cromo e zinco. Devido às análises de evolução de temperatura (mais próximos da amostra de referência) e em relação aos parâmetros elétricos avaliados. Como foi verificado, os outros metais, em todas as idades das argamassas apresentaram os dois circuito de Voigt em série durante a hidratação. O chumbo, embora tenha apresentado dois circuitos de Voigt, em algumas idades (7 e 28 dias), as argamassas contaminadas com chumbo apresentaram somente um circuito. Do potencial de retenção deste metal (ensaio de lixiviação) as argamassas apresentaram aproximadamente 60% de retenção de chumbo. Ou seja, a retenção do chumbo pela matriz cimentícia não foi tão eficiente devido às fracas interações deste metal pesado com o cimento Portland. Assim, após a hidratação do cimento

Portland, as medidas de EIE são realizadas e a corrente elétrica é transmitida preferencialmente pela matriz cimentícia e, não, pelos poros. Se a contaminação das argamassas com chumbo, pouco afetou os parâmetros elétricos, possivelmente o metal pesado não esteja na matriz de cimento, mas nas regiões dos poros.

#### 4.4 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA DURANTE O ENSAIO DE TANQUE

Para a avaliação da impedância elétrica durante o ensaio de tanque, foi analisada a absorção de água por imersão das argamassas. Assim, qualquer alteração não correspondente à presença dos metais e sim, da água absorvida pela amostra, poderá ser identificada. Na Figura 149, estão apresentadas as taxas de absorção de água das amostras contaminadas com os metais pesados Cd, Cr, Pb e Zn e da REF 5 (relação a/c de 0,50).

Figura 149 – Taxa de absorção de água das amostras por imersão durante o ensaio de tanque.



A absorção de água acumulada durante ensaio de tanque mostrou que as amostras de referência e as contaminadas com Zinco, apresentaram maior absorção de água (4% ao final do ensaio – 28 dias). No caso da referência a absorção de água mostrou-se crescente e nas amostras contaminadas com Zinco foi constante. Nas amostras contaminadas com chumbo e cromo, ocorreu baixa absorção de água (1 -1,5%) e apenas no início do ensaio de tanque.

Na Tabela 23, estão apresentados os valores da absorção de água das argamassas durante o ensaio de tanque realizado com: as argamassas de referência sem e com a adição de 5% e 10% da areia de IPT ( $\phi < 150 \mu\text{m}$ ); argamassas de referência sem e com a contaminação conjunta de 50 ppm de cada um dos metais pesados (Cd, Cr, Pb e Zn); argamassas com a adição de 5% e 10% de cinza pesada, lama vermelha e lama vermelha calcinada.

Na Tabela 23 a absorção de água pelas argamassas devido à imersão nos tanques foi determinada pela diferença das massas antes e após o primeiro contato da amostra com a água (até o final da 1ª extração) e nas extrações subsequentes foram apresentadas apenas as taxas de aumento da absorção de água de cada período de extração em relação à extração anterior.

Tabela 23 – Quantidade de água absorvida pelas argamassas ao serem introduzidas nos tanques de lixiviação até a 1ª extração (1ext) e as taxas de aumento (%) das absorções de água de cada extração em relação ao período de extração anterior.

	<i>% Água</i>	<i>Taxa de aumento da absorção de água pelas argamassas dentro dos tanque após a 1ª Extração (%)</i>								
	<i>Absorvida</i>	<i>1 ext</i>	<i>2 ext</i>	<i>3 ext</i>	<i>4 ext</i>	<i>5 ext</i>	<i>6 ext</i>	<i>7 ext</i>	<i>8 ext</i>	<i>9 ext</i>
REF 5	3,80	0,68	0,02	0,01	0,06	0,03	0,21	0,04	0,00	
REF5F5	3,61	0,69	0,04	0,03	0,16	0,02	0,21	0,09	0,02	
REF5F10	3,89	0,69	0,05	0,04	0,11	0,01	0,21	0,05	0,05	
REF 5M	3,78	0,63	0,01	0,06	0,10	0,01	0,38	0,10	0,02	
REF 5M F5	3,59	0,60	0,00	0,02	0,10	0,07	0,22	0,04	0,02	
REF 5M F10	3,44	0,54	0,02	0,05	0,09	0,00	0,24	0,05	0,00	
CZP 5	3,73	0,48	0,05	0,03	0,09	0,07	0,17	0,03	0,07	
CZP 10	3,71	0,32	0,03	0,04	0,10	0,06	0,17	0,07	0,07	
LV 5	4,24	0,31	0,02	0,12	0,14	0,12	0,21	0,10	0,07	
LV 10	4,13	0,36	0,09	0,04	0,18	0,14	0,23	0,10	0,04	
LVC 5	4,03	0,31	0,05	0,04	0,14	0,08	0,19	0,08	0,06	
LVC 10	3,66	0,35	0,08	0,06	0,16	0,14	0,23	0,06	0,07	

As argamassas com a adição de lama vermelha (apenas seca em estufa) apresentaram um maior percentual de absorção de água durante o primeiro contato das amostras com o meio lixiviante. Ainda na segunda extração, ocorreram taxas de até 0,7% de absorção de água (aumento percentual em relação à absorção do primeiro período de extração). Logo após a terceira extração, até a última, não ocorreram taxas de aumento da absorção de água das argamassas maiores do que 0,2%.

Estas informações são de extrema importância para a interpretação dos resultados dos ensaios de medição da impedância elétrica durante o ensaio de lixiviação.

Durante o ensaio de tanque, a primeira característica importante a ser salientada é a diminuição efetiva da resistência elétrica das argamassas (parte real da impedância elétrica) devido à imersão das amostras dentro dos tanques contendo água.

No entanto, após as sucessivas extrações durante o ensaio de tanque, esta resistência elétrica ( $R_1$ ) das argamassas aumentou.

Nas Figuras 150 a 153, os valores de  $R_1$  das argamassas contaminadas durante o ensaio de tanque são apresentados.

Figura 150 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cádmio ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque.

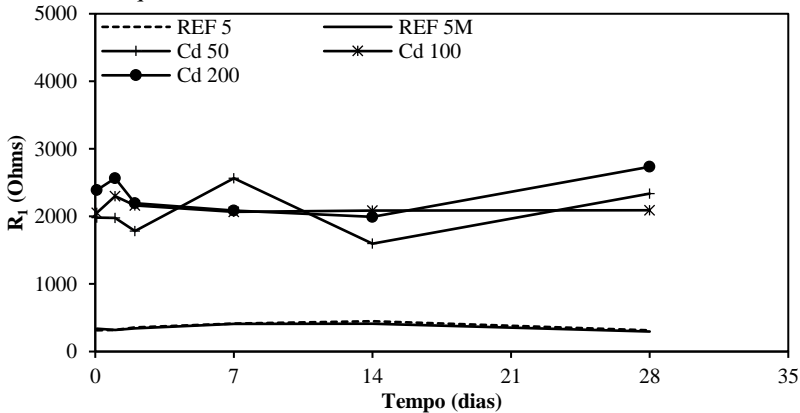


Figura 151 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com cromo ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque.

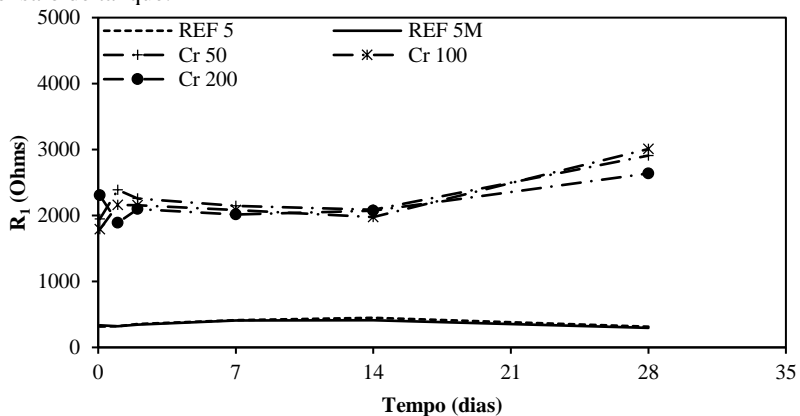


Figura 152 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com chumbo ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque.

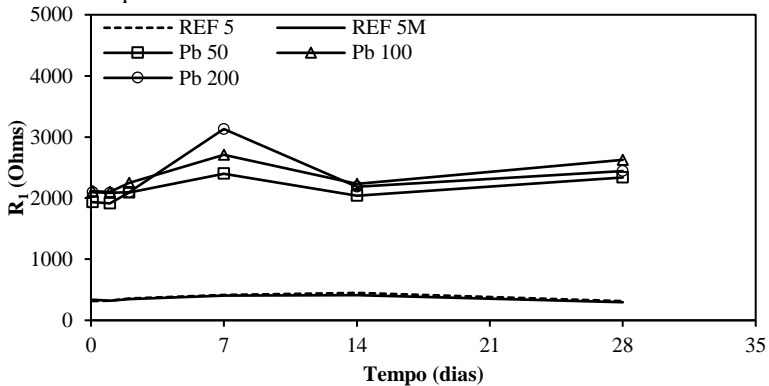
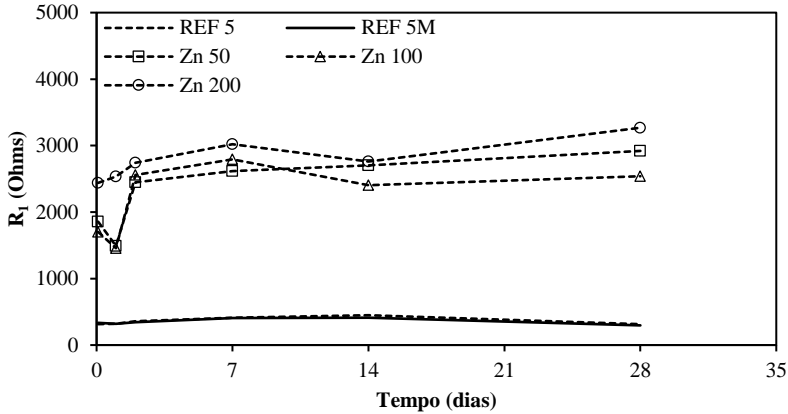


Figura 153 – Comportamento da resistência elétrica mínima ( $R_1$ ) das argamassas contaminadas com zinco ao longo do ensaio de lixiviação, do tipo ensaio de tanque.



Durante o ensaio de lixiviação, os valores de  $R_1$  foram maiores para as argamassas contaminadas. Mas, este aumento foi mais acentuado entre a primeira e a quarta extração. Nestas extrações, o gradiente de concentração dos íons entre a amostra e o líquido é maior, resultando numa maior difusão dos íons e uma maior lixiviação dos metais pesados. A resistência elétrica  $R_1$  das argamassas aumentou durante as extrações de maior lixiviação dos metais pesados.

Para as argamassas que foram submetidas ao ensaio de tanque, determinou-se a constante de tempo. Num circuito RC, a constante de tempo é o tempo característico para carregar um capacitor. Este tempo decorre de propriedades capacitivas das amostras, relacionadas à parcela imaginária da impedância elétrica das amostras.

Na Figura 154 estão mostrados os valores de  $\tau_1$  e na Figura 155, as amostras Cd 50, Cd 200, Cr 50 e Cr 100, apresentaram valores de  $\tau_1$  muito maiores em relação as demais amostras contaminadas e por este motivo, foram apresentados separadamente.



Figura 154 – Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas contaminadas durante o ensaio de lixiviação.

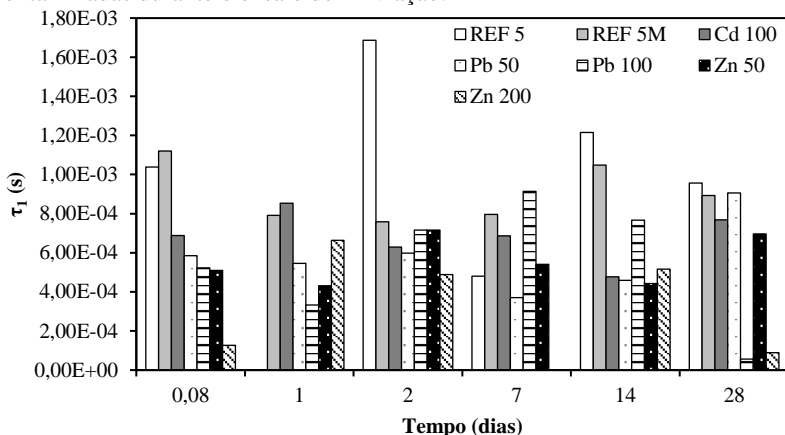
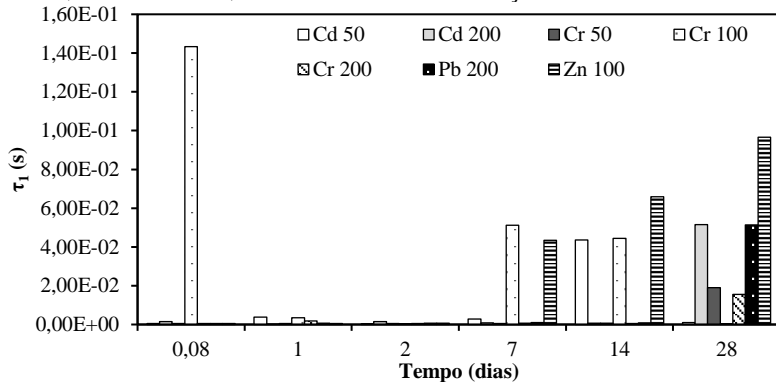


Figura 155 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas Cd 50, Cd 200, Cr 50 e Cr 100, durante o ensaio de lixiviação.



Os metais cromo e cádmio foram os metais que apresentaram maiores taxas de retenção durante o ensaio de lixiviação. A maior taxa de retenção dos metais durante o ensaio de lixiviação ocasionou um aumento bastante significativo da constante de tempo do circuito elétrico.

Em relação ao comportamento das constantes de tempo das argamassas com resíduos ou com a contaminação conjunta dos metais pesados, também ocorreu um aumento significativo de  $\tau_1$  nas

argamassas contendo lama vermelha (seca em estufa e calcinada), como está mostrado na Figura 156. No entanto, este aumento de  $\tau_1$  para estas argamassas não é da mesma ordem de grandeza do que as  $\tau_1$  apresentada pelas argamassas contaminadas, citadas anteriormente (contaminadas com cádmio e cromo).

Figura 156 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas de referência, das argamassas com resíduos (lama vermelha e cinza pesada) e das amostras com a contaminação conjunta dos metais, durante o ensaio de lixiviação.

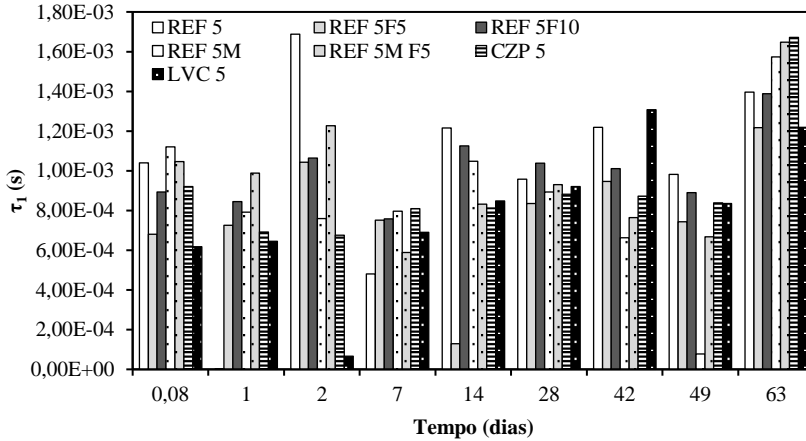
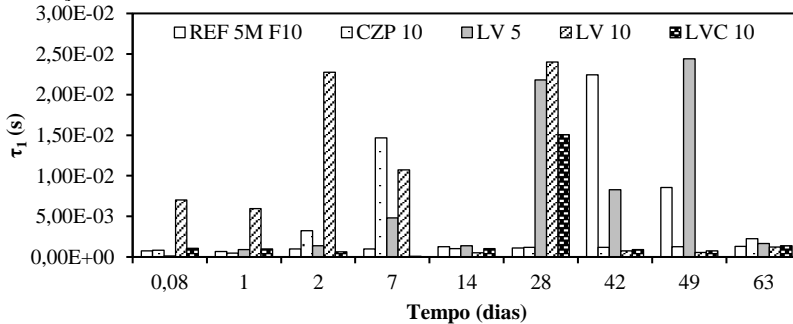


Figura 157 - Comportamento da constante do tempo ( $\tau_1$ ) das argamassas de referência, das argamassas com resíduos (lama vermelha e cinza pesada) e das amostras com a contaminação conjunta dos metais, durante o ensaio de lixiviação.



A maior taxa de retenção dos metais afetará diretamente a parcela capacitiva das amostras em detrimento da presença do metal nas regiões de dupla camada, na parede dos poros (Diaz *et al.*, 2013; Keddam *et al.*, 1997). A taxa de mobilidade dos metais também influenciará diretamente nas medidas de constante de tempo. As argamassas contaminadas com cádmio e chumbo foram as amostras que apresentaram maior taxa de mobilidade ao final do ensaio de tanque.

#### **4.4.1 Discussão dos Resultados – Impedância Elétrica durante o Ensaio de Tanque**

Durante o ensaio de lixiviação, os valores de resistência elétrica não foram afetados pela absorção de água das argamassas durante o ensaio de tanque. E as argamassas contaminadas apresentaram valores maiores de resistência elétrica. Este aumento foi mais acentuado entre a primeira e a quarta extração, onde ocorre as maiores taxas de lixiviação dos metais pesados.

Para as argamassas que foram submetidas ao ensaio de tanque, determinou-se a constante de tempo. Num circuito RC, a constante de tempo é o tempo característico para carregar um capacitor. Este tempo decorre de propriedades capacitivas das amostras, relacionadas à parcela imaginária da impedância elétrica das amostras. Os metais cromo e cádmio foram os metais que apresentaram maiores taxas de retenção durante o ensaio de lixiviação. A maior taxa de retenção dos metais durante o ensaio de lixiviação ocasionou um aumento bastante significativo da constante de tempo do circuito elétrico.

O fluxo de metais pesados durante o ensaio de lixiviação das argamassas ocasionou um aumento dos parâmetros elétricos de resistência e capacitância elétrica. A água não influenciou nas medidas elétricas e a constante de tempo, cuja propriedade associa resistência e capacitância elétrica, representou as taxas de retenção dos metais pesados.



## 5 CONCLUSÃO

As argamassas contaminadas com metais pesados foram representadas por circuitos elétricos equivalentes do tipo Voigt e bem estudadas de acordo com os parâmetros elétricos de cada circuito.

Os resultados dos experimentos realizados na presente pesquisa mostram que os metais pesados foram detectados nas matrizes cimentícias contaminadas, nos três teores de contaminação (50, 100 e 200 ppm), com a caracterização destas argamassas por meio de um circuito elétrico equivalente de Voigt, contendo dois circuitos em série. No espectro de impedância essas duas malhas em série corresponderam a dois arcos.

De acordo com os resultados obtidos da EIE durante a hidratação, foi observado que o zinco apresentou um aumento da impedância elétrica capacitiva, possivelmente decorrente da maior quantidade de ZTI nestas argamassas, visto que nas imagens de MEV foi possível verificar uma grande quantidade de vazios capilares nas argamassas. No entanto, durante o processo de hidratação, a maior quantidade de vazios capilares não ocasionou o aumento da resistência elétrica das argamassas contaminadas com zinco. O atraso nas reações de hidratação das argamassas contaminadas com zinco resultou numa microestrutura cristalina menos desenvolvida e esta evolução da microestrutura que confere resistência às matrizes cimentícias (formação do C-S-H) resultou numa diminuição da resistência elétrica destas argamassas aos 28 dias de cura, maior porosidade esta que também diminuiu o módulo de elasticidade dinâmico destas argamassas e que foi evidenciada pela maior absorção de água por imersão no ensaio de tanque.

Nas argamassas contaminadas com os resíduos, cinza pesada e lama vermelha, não foi possível avaliar a presença dos metais pesados por meio da EIE. No entanto, verificaram-se através da análise química dos resíduos de cinza pesada e lama vermelha que a concentração de metais pesados desses resíduos era inferior às taxas de contaminação utilizadas nas argamassas contaminadas.

Os circuitos elétricos do tipo Voigt e Maxwell foram testados para todas as argamassas e para a avaliação dos espectros durante o período de hidratação e durante o ensaio de tanque. O circuito que melhor se adequou às amostras foi o circuito de Voigt.

Em relação aos dois softwares utilizados para as simulações (MatLab e EISA) foi verificado que o EISA apresentou resultados mais satisfatórios de ajuste entre os dados experimentais e os simulados.

O melhor ajuste entre os dados experimentais e os dados simulados não foi definido apenas pela determinação do erro simplex. Utilizaram-se as transformações de K-K, a análise diferencial da impedância e o ajuste visual do espectro.

Durante o período de hidratação, as amostras foram representadas pelo circuito de Voigt composto por duas malhas. Já durante o ensaio de lixiviação, predominou o circuito de Voigt para apenas um arco no espectro de impedância das amostras.

No ensaio de lixiviação, dentre os metais pesados, apenas o cádmio apresentou mecanismo de difusão, enquanto os outros metais apresentaram apenas lavagem superficial. Ainda assim, as argamassas apresentaram uma boa retenção dos metais pesados após a avaliação do processo de lixiviação.

De acordo com as medidas elétricas de impedância durante o ensaio de lixiviação foi observado que os metais pesados provocaram um aumento da resistência elétrica mínima das argamassas e uma diminuição da resistência elétrica máxima, após o primeiro contato da amostra com a água dos tanques. O fluxo de metais pesados durante o ensaio de lixiviação das argamassas ocasionou um aumento dos parâmetros elétricos de resistência e capacitância elétrica. A água não influenciou nas medidas elétricas e a constante de tempo, cuja propriedade associa resistência e capacitância elétrica, representou as taxas de retenção dos metais pesados.

Por meio do ensaio de evolução do calor, durante as primeiras 24h de hidratação das amostras contaminadas com metais pesados, conclui-se que o cromo acelerou as reações de hidratação, enquanto que o zinco retardou.

As argamassas contaminadas com cromo apresentaram poros mais refinados, uma microestrutura mais bem desenvolvida e resistências elétricas maiores do que a referência.

A argamassa com uma maior concentração de zinco apresentou uma sorptividade semelhante à da argamassa de referência. Estas argamassas, ainda não apresentavam uma microestrutura tão bem desenvolvida devido ao retardo nas reações de hidratação, ainda que a argamassa com zinco tenha apresentado uma maior quantidade de poros visíveis nas imagens de microscopia. A menor sorptividade destas

argamassas contaminadas com zinco referente a uma maior quantidade de poros indica que os poros destas argamassas são de maiores diâmetros do que os poros das argamassas com cromo e/ou estes poros não sejam conectados entre si.

Por sua vez, a tortuosidade das argamassas pôde ser verificada por meio das medidas de EIE antes e após o ensaio de absorção de água das argamassas.

A lama vermelha (seca em estufa e a calcinada a 600 °C) diminuiu a sorptividade das argamassas.

A adição de cinza pesada aumentou a sorptividade das argamassas.

De acordo com os resultados do ensaio de absorção capilar e o controle da absorção de água das argamassas, durante o ensaio de tanque, as argamassas contaminadas com zinco apresentaram uma maior absorção em relação à amostra de referência. Logo, os poros de maiores diâmetros das amostras contaminadas com zinco resultaram num menor módulo de elasticidade.

A cinza pesada aumentou a tortuosidade dos poros, mas, ocasionou um aumento da sorptividade. Isto ocorreu, devido aos menores diâmetros dos poros nestas argamassas.

Como principal contribuição desta tese, obteve-se o estabelecimento de uma metodologia complementar à lixiviação dos metais pesados incorporados em matrizes cimentícias por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

## 6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Conforme os avanços alcançados no presente trabalho, tem-se como perspectivas de trabalhos futuros:

- Utilizar os resíduos em substituição à areia padrão, a fim de aumentar a concentração dos resíduos no traço das argamassas. Assim, aumenta-se a contaminação dos metais provenientes dos resíduos para a avaliação da EIE;
- Avaliar a interferência de outro tipo de cimento (aluminoso) em relação à contaminação com os metais pesados e à avaliação da EIE;
- Avaliar a parcela da impedância elétrica decorrente da absorção de água (durante o processo de lixiviação) e à condução dos eletrólitos.
- Os estudos em relação à difusividade de Warburg devem ser aprofundados, a fim de se correlacionar esta difusividade encontrada através da EIE com a difusividade encontrada durante o ensaio de lixiviação.



## 7 REFERÊNCIAS

ABNT – NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica; 2009.

ABNT – NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT – NBR 10005 - Procedimento para Obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos; 2ª Edição; 2004; p.1-16.

ABNT - NBR 13279:2005 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.

ABNT – NBR 15630 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. 2008.

AGUIAR M. R. M. P de e NOVAES A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.

ANDRADE L. B., ROCHA J. C., CHERIAF M. Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete. Construction and Building Materials 23 (2009) 609–614.

ANISKEVICH Y.M., MALASHCHONAKA M.V., CHULKINA P.V., RAGOISHAB G.A., STRELTSOV E.A. Cadmium underpotential deposition on CdSe and CdS quantum dot films: size dependent underpotential shift. Electrochimica Acta 220 (2016) 493–499.

BAQUERIZO L.G., MATSCHEI T., SCRIVENER K. L., SAEIDPOUR M., THORELL A., WADSÖ L. Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. Cement and Concrete Research 65 (2014) 85–95.

RAGOISHA G.A., BONDARENKO A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 50 1553–1563 (2005).

BOUKAMP A. B. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 6, June 1995.

BOUKAMP A. B. Impedance Spectroscopy, Strength and Limitations. *Technisches Messen* 71 (2004).

CABEZA M., MERINO P., MIRANDA A., NÓVOA X.R., SANCHEZ I. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 881-891.

CABEZA M., KEDDAM M., NÓVOA X. R., SÁNCHEZ I., TAKENOUTI H. Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1831–1841.

CAPPUYNS V. e SWENNEN R. The application of  $\text{pH}_{\text{stat}}$  leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 185–195.

CINQUEPALMI M. A., MANGIALARDI T., PANEI L., PAOLINI A. E.. Reuse of cement-solidified municipal incinerator fly ash in cement mortars: Physico-mechanical and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 585–593.

CHAIPANICH A. Dielectric and piezoelectric properties of PZT–silica fume cement composites. *Current Applied Physics* 7 (2007) 532–536.

CHEN Q.Y., HILLS C.D., TYRER M., SLIPPER I., SHEN H.G., BROUGH A. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 817 – 825.

P. V. Chulkin<sup>1</sup> & Y. M. Aniskevich<sup>1</sup> & E. A. Streltsov<sup>1</sup> & G. A. Ragoisha. Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation. *J Solid State Electrochem* (2015) 19:2511–2516

P. V. CHULKINA, G. A. RAGOISHA, and E. A. STRELTSOV. Platinum Electrochemical Corrosion and Protection in Concentrated Alkali Metal Chloride Solutions Investigated by Potentiodynamic Nanogravimetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, Vol. 53, No. 1, pp. 1–7

B. J. CHRISTENSEN, R. T. COVERDALE, R. A. OLSON, S. J. FORD, E. J. GARBOCZI, H. M. JENNINGS, and T. O. MASON. Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 77, No 11.

CHRYSOCHOOU M., DERMATAS D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 20–33. USA

CHULKIN P., LAPKOWSKI M., BRYCE M. R., SANTOS J., DATA P. Determination of standard redox constants of OLED active compounds by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2017.

CNE – Comitê Europeu de normalização – M1315 - mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure.(2015).

COCKE, D. L., MOLLAH, M. Y. A., PARGA, J. R., HESS, T. R., ORTEGO, J. D. An XPS and SEM/EDS characterization of leaching effects on lead and zinc- doped Portland cement. *Journal of Hazardous Materials*, v. 30, p. 83-95, 1992.

CULLINAME, M. J.J., JONES, L. W., MALONE, P. G. Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Materials. EPA/540/2-86/001,

Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, US, Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1986.

DE LEVIE R., DELAHAY P. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 6, Wiley, NY, 1967, p. 329.

DÍAZ B., NÓVOA X. R., PUGA B., VIVIER V. Chloride transport through cementitious membranes using pulsed current. *Cement & Concrete Composites* 39 (2013) 18–22.

DU Y. J., WEI M., REDDY K. R., LIU Z., JIN F. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 271 (2014) 131–140.

EA NEN 7345, Determination of Leaching From Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test, NNI, Amsterdam, 1995.

EA NEN 7375 - Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. Netherlands Normalisation Institute Standard, NNI, Amsterdam, 2004.

ESPING O. Early age properties of self-compacting concrete - Effects of fine aggregate and limestone filler. 2007. 206 f. Thesis (PhD) – Chalmers University of Technology, Göteborg.

FAYALA I., DHOUIBI L., NÓVOA X. R., OUEZDOU M. B. Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized steel and on mortar properties. *Cement & Concrete Composites* 35 (2013) 181–189.

FERRÁNDIZ-MAS V., GARCÍA-ALCOCEL E. Durability of expanded polystyrene mortars. *Construction and Building Materials* 46 (2013) 175–182.

GINEYS N., AOUAD G., DAMIDOT D. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement & Concrete Composites* 33 (2011) 629–636.

GROOT G., SLOOT van der H. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes 2, (1992) 149-170.

GIROTTI E. M. e PAOLI M. de. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. QUÍMICA NOVA, 22 (3) (1999) 358-368.

HALLIDAY/RESNICK. Fundamentos de Física. 8ª Edição, Volume 3. 2009.

HONGYAN M., DONGSHUAI H., ZONGJIN L. Two-scale modeling of transport properties of cement paste: Formation factor, electrical conductivity and chloride diffusivity. Computational Materials Science 110 (2015) 270–280.

HOPE B. B., Alan. K., MANNING D. Corrosion and electrical impedance in concrete. Cement and Concrete Research 15 (1985) 525-534.

KAMALI-BERNARD S., BERNARD F., PRINCE W. Computer modelling of tritiated water diffusion test for cement based materials. Computational Materials Science 45 (2009) 528–535.

KAWAI K., HAYASHI A., KIKUCHI H., YOKOYAMA S. Desorption properties of heavy metals from cement hydrates in various chloride solutions. Construction and Building Materials (2013).

KEDDAM M., TAKENOUTI H., NÓVOA X. R., ANDRADE C., ALONSO C. Impedance measurements on cement paste. Cement and Concrete Research 27 (1997) 1191-1201.

KOSSON D. S., GARRABRANTS A. C., DeLAPP R., van der SLOOT H. A. pH-dependent leaching of constituents of potential concern from concrete materials containing coal combustion fly ash. Chemosphere 103 (2014) 140–147.

KUO W., CHEN S., WANG H., LIN J. A study on the mechanical and electricity properties of cement mortar added with GGBFS and piezoelectric powder. *Construction and Building Materials* 49 (2013) 251–256.

LARRARD 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* 49 (2010) 35–45.

LASHERAS-ZUBIATE M., NAVARRO-BLASCO I., ÁLVAREZ J.I., FERNÁNDEZ J.M.. Interaction of carboxymethylchitosan and heavy metals in cement media. *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011) 223–231.

LASHERAS-ZUBIATE M., NAVARRO-BLASCO I., FERNÁNDEZ J.M., ÁLVAREZ J. I. Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers. *Journal of Hazardous Materials* 233– 234 (2012) 7– 17.

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 A82* (2001) 215-230.

LIU Z., ZHANG Y., LIU L., JIANG Q. An analytical model for determining the relative electrical resistivity of cement paste and C–S–H gel. *Construction and Building Materials* 48 (2013) 647–655.

LOCHE J. M., AMMAR A. e DUMARGUE P. Influence of the migration of chloride ions on the electrochemical impedance spectroscopy of mortar paste. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1797 – 1803.

LU H., WEI F., TANG J., GIESY J. P. Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions. *Journal of Environmental Management* 169 (2016) 319-327.

LUBECK A., GASTALDINI A. L. G., BARIN D. S., SIQUEIRA H. C. Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag. *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 392–399.

LUZ C. A., ROCHA J. C., CHERIAF M., PERA J. Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 595–601.

M.V. MALASHCHONAK, E.A. STRELTSOV, G.A. RAGOISHA, M.B. DERGACHEVA, K.A. URAZOV. Evaluation of electroactive surface area of CdSe nanoparticles on wide bandgap oxides (TiO<sub>2</sub>, ZnO) by cadmium underpotential deposition. *Electrochemistry Communications* 72 (2016) 176–180.

MALVIYA, R. e CHAUDHARY, R. Evaluation of Leaching characteristics and environmental compatibility os solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials* 8 (2006) 207–217.

MANFROI E. P. Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: PINI, 1994.

MENÉNDEZ E., ÁLVARO A. M., HERNÁNDEZ M. T., PARRA J. L. New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash. *Journal of Environmental Management* 133 (2014) 275-283.

MORRISON C., HOOPER R., LARDNER K. The use of ferro-silicate slag from ISF zinc production as a sand replacement in concrete. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 2085–9.

MÜLLAUER W., BEDDOE R. E., HEINZ D. Leaching behavior of major and trace elements from concrete: Effect of fly ash and GGBS. *Cement & Concrete Composites* 58 (2015) 129–139.

NAVARRO-BLASCO Í., FERNÁNDEZ J. M., DURAN A., SIRERA R., ÁLVAREZ J. I. A novel use of calcium aluminate cements for recycling waste foundry sand (WFS). *Construction and Building Materials* 48 (2013) 218–228.

NEITHALATH N. Extracting the performance predictors of Enhanced Porosity Concretes from electrical conductivity spectra. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 796–804.

Nguyen H., Carvelli V., Fujii T., Okubo K. Cement mortar reinforced with reclaimed carbon fibres, CFRP waste or prepreg carbon waste. *Construction and Building Materials* 126 (2016) 321–331.

NUNES S., MATOS A. M., DUARTE T., FIGUEIRAS H., COUTINHO J. S. Mixture design of self-compacting glass mortar. *Cement & Concrete Composites* 43 (2013) 1–11.

PERIUS G. R. Influência das propriedades físicas de agregados reciclados sobre a retração por secagem em concreto auto-adensável. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

PESONEN J., YLINIEMI J., ILLIKAINEN M., KUOKKANEN T., LASSI U. Stabilization/solidification of fly ash from fluidized bed combustion of recovered fuel and biofuel using alkali activation and cement addition. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 1759–1768.

POON C. S. e LIO K. W. The limitation of the toxicity-characteristic leaching procedure for evaluating cement-based stabilized/solidified waste forms. Hong Kong, 1997.

PROMENTILLA M. A. B., SUGIYAMA T., HITOMI T., TAKEDA N. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 548-557.

PUERTAS F., GARCÍA-DÍAZ I., BARBA A., GAZULLA M. F., PALACIOS M., GÓMEZ M. P., MARTÍNEZ-RAMÍREZ S. Ceramic



wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites* 30 (2008) 798-805.

G.A. RAGOISHA, A.S. BONDARENKO. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1553–1563.

RASHAD A.. Cementitious materials and agricultural wastes as natural fine aggregate replacement in conventional mortar and concrete. *Journal of Building Engineering* 5 (2016) 119–141.

RAVIKUMAR D., NEITHALATH N. An electrical impedance investigation into the chloride ion transport resistance of alkali silicate powder activated slag concretes. *Cement & Concrete Composites* 44 (2013) 58–68.

SANCHEZ I., NOVOA X. R., VERA G. De, CLIMENT M. A. Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1015–1025.

V.M. SÁNCHEZ-FAJARDO, M.E. TORRES, A.J. MORENO. Study of the pore structure of the lightweight concrete block with lapilli as an aggregate to predict the liquid permeability by dielectric spectroscopy. *Construction and Building Materials* 53 (2014) 225–234.

SCHWARZ N., DUBOIS M., NEITHALATH N. Electrical conductivity based characterization of plain and coarse glass powder modified cement pastes. *Cement & Concrete Composites* 29 (2007) 656–666.

SHI M., CHEN Z., SUN J. Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1111–1115.

SONG F., GU L., ZHU N., YUAN H. Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders. *Chemosphere* 92 (2013) 344–350.

STEPHAN D., MALLMANN R., KNÖFELB D., HÄRDTLA R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part II. Influence on the hydration properties. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1959–1967.

S.W. TANG, Z.J. LI, H.Y. SHAO, E. CHEN. Characterization of early-age hydration process of cement pastes based on impedance measurement. *Construction and Building Materials* 68 (2014) 491–500.

TAYLOR H. F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford; 1997.

TRACTEBEL ENERGIA.

Disponível em: <http://www.tractebelenergia.com.br/wps/portal/internet/parque-gerador/usinas-termeletricas/complexo-termeletrico-jorge-lacerda>. Acesso em: 17.01.2017.

TOWNSEND T., JANG Y. C., TOLAYMAT T. *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*. The Florida Center for Solid and Hazardous Waste. Universidade da Flórida (2003).

P. J. TUMIDAJSKI. Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1262 – 1268.

VEDALAKSHMI R., SARASWATHY V., SONG. H., PALANISWAMY N. Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient. *Corrosion Science* 51 (2009) 1299–1307.

VLADIKOVA D. The technique of the differential impedance analysis part ii. Differential impedance analysis. Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing”. 4 – 9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria

F. WANG, De-C. SHANG, M. WANG, S. HU, Y. LI. Incorporation and substitution mechanism of cadmium in cement clinker. *Journal of Cleaner Production* 112 (2016) 2292-2299.

WEEKS C., HAND R. J., SHARP J. H. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement & Concrete Composites* 30 (2008) 970–978.

WEN S. e CHUNG D. D. L. Effect of admixtures on the dielectric constant of cement paste. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 673 - 677.

XIE P., PING G., XU Z., BEAUDOIN J. J. A rationalized A.C. impedance model for microstructural characterization of hydrating cement systems. *Cement and Concrete Research*. 23 (1992) 359-367.

ZHANG H., HE P. J., SHAO L. M. Implication of heavy metals distribution for a municipal solid waste management system — a case study in Shanghai. *Science of the total environment*. 402 (2008) 257–267.

Y. ZHANG, M. ZHANG. Transport properties in unsaturated cement-based materials – A review. *Construction and Building Materials* 72 (2014) 367–379.



**ANEXOS I****Caracterização dos Cimentos Portland**

Tabela 1 – Ensaios químicos e físicos do cimento CPV-ARI utilizado para a produção das argamassas contaminadas com os metais pesados.

<b>Ensaios Químicos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	5,10
SiO <sub>2</sub>	%	19,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,02
CaO	%	63,71
MgO	%	0,76
SO <sub>3</sub>	%	2,84
Na <sub>2</sub> O	%	0,16
K <sub>2</sub> O	%	0,83
Perda ao fogo	%	3,80
Resíduo insolúvel	%	0,73
CO <sub>2</sub>	%	2,60
<b>Ensaios Físicos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>
Expansão a quente	mm	0,00
Início de pega	min	120
Fim de pega	min	180
Água de Consistência normal	%	31,0
Blaine	cm <sup>2</sup> /g	3466
Peneira 200	%	0,0
Peneira 400	%	1,8
Resistência à compressão - 1 dia	MPa	28,9
Resistência à compressão - 3 dias	MPa	41,5
Resistência à compressão - 7 dias	MPa	45,9
Resistência à compressão - 28 dias	MPa	54,1

Tabela 2 - Ensaios químicos e físicos do cimento CPV-ARI utilizado para a produção das argamassas com adição de lama vermelha e cinza pesada.

<b>Ensaios Químicos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,26
SiO <sub>2</sub>	%	18,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,88
CaO	%	61,15
MgO	%	4,04
SO <sub>3</sub>	%	3,05
Perda ao fogo	%	3,23

CaO Livre	%	0,56
Resíduo insolúvel	%	0,58
Equivalente Alcalino	%	0,70
<b>Ensaios Físicos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>
Expansão a quente	mm	0,00
Início de pega	h:min	3:10
Fim de pega	min	4:00
Água de Consistência normal	%	29,2
Blaine	cm <sup>2</sup> /g	4450
Peneira 200	%	0,04
Peneira 325	%	0,40
Resistência à compressão - 1 dia	MPa	22,1
Resistência à compressão - 3 dias	MPa	37,7
Resistência à compressão - 7 dias	MPa	42,5
Resistência à compressão - 28 dias	MPa	51,3

## ANEXOS II

Impedância elétrica antes e após o ensaio de absorção de água:

