



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS FLORIANÓPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Mariana de Oliveira Françaço

**Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas cimentícias contendo finos  
com potencial adsortivo**

Florianópolis  
2019

Mariana de Oliveira Françoço

**Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas cimentícias contendo finos  
com potencial adsortivo**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação  
em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Civil  
Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Janaíde Cavalcante Rocha, Dr<sup>ª</sup>.

Florianópolis

2019

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

Françoza, Mariana de Oliveira

Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas  
cimentícias contendo finos com potencial adsorptivo /  
Mariana de Oliveira Françoza ; orientadora, Janaíde  
Cavalcante Rocha, 2020.

141 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Adsorção. 3. cimento. 4. íons  
metálicos. 5. lixiviação. I. Rocha, Janaíde Cavalcante . II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Mariana de Oliveira Françoze

**Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas cimentícias contendo finos  
com potencial adsortivo**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof<sup>o</sup>. Versiane Albis Leão, Dr.

Universidade Federal de Ouro Preto

Prof<sup>a</sup> Luciana Prazeres Mazur, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil.

---

Prof.(a) Poliana Dias de Moraes, Dra.

Coordenadora do Programa

---

Prof.(a) Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.

Orientadora

Florianópolis, 2019.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

Madre Teresa de Calcutá

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder sabedoria, ser meu amparo nos momentos de fraqueza e ter permitido a mim, a conclusão do Mestrado.

Aos meus queridos pais, Rogério e Helena, que sempre acreditaram e me incentivaram a buscar os meus objetivos, minha eterna gratidão por todo o amor, carinho e ensinamentos. Meus irmãos, Thiago e André, sou grata à vida de vocês, por me apoiarem e estarem ao meu lado.

Ao meu companheiro de vida, Vinicius, meu porto seguro, gratidão por todo amor dedicado a mim, por tornar minha vida mais leve nos momentos de dificuldade, pela cumplicidade, paciência e companheirismo, sou eternamente grata.

Aos meus tios, Claudio, There, Pedro e Sônia, que foram essenciais para que eu pudesse ingressar no Mestrado e realizar mais uma etapa da minha vida acadêmica e profissional, não tenho palavras para expressar tamanha gratidão.

Aos amigos e primos, pela amizade de sempre, pelo apoio e compreensão pela minha ausência nesses últimos anos, vocês são muito importantes na minha vida.

À minha orientadora, Prof<sup>ª</sup> Janaíde Cavalcante Rocha, pela atenção dispensada a mim, pelos ensinamentos transmitidos e apoio no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEC/UFSC, pela disponibilização da infraestrutura e apoio do corpo docente. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através da concessão bolsa de mestrado. Agradeço também à Central de Análises EQA, ao Laboratório LINDENmetro e ao Laboratório Nanotec pelas análises realizadas nesta pesquisa.

Aos colegas do ValoRes e Nanotec, pelos momentos de descontração, pelas trocas de conhecimento e ajuda durante a pesquisa.

Enfim, sou grata a cada ensinamento alcançado durante esses anos de dedicação ao Mestrado que, entre erros e acertos, fazem parte da minha evolução profissional e pessoal.

## RESUMO

Tendo em vista o crescente interesse na incorporação de resíduos ou sub-produtos industriais em matriz cimentícia, atenção especial deve ser dada à liberação de íons metálicos para o meio ambiente devido aos seus potenciais riscos de contaminação. Alguns autores verificaram que cinzas com potencial adsorptivo podem melhorar a fixação dos metais na matriz cimentícia e que a avaliação da influência do pH na liberação desses metais se mostra um método mais completo para análise de possíveis cenários em que o material cimentício é exposto. Esta pesquisa buscou avaliar de que forma a substituição do Cimento Portland por Cinza Pesada (CZP) ou Cinza de Casca de Arroz (CCA) pode influenciar na lixiviação dos íons metálicos  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$  e a possível relação com a capacidade de adsorção dessas cinzas. Para isso foram produzidas pastas cimentícias com 20 e 40% de substituição do Cimento Portland (CP-VARI) por CZP ou CCA com uma relação água/ligante de 0,35 e contaminadas sinteticamente com os sais cromato de sódio ( $Na_2CrO_4$ ) e nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2$ ) na concentração de 0,013 mol/Kg, equivalente a 676 e 850 mg/Kg, respectivamente. Foram estudadas as propriedades adsorptivas das cinzas, como potencial zeta e capacidade de adsorção através das isotermas de adsorção. A mobilidade dos íons metálicos das pasta cimentícias em idade de 28 dias foi avaliada por meio do teste de influência do pH (Método 1313 EPA) em uma faixa de pH de 2 a 13. A Capacidade de Neutralização Ácida (ANC) da matriz cimentícia também foi analisada juntamente com as informações da análise termogravimétrica (TG/DTG). Verificou-se que a CCA e CZP possuem maior capacidade de adsorção para o metal zinco, com capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) 2,31 mg/g e 0,49 mg/g, respectivamente, sendo que a CZP possui maior afinidade com o metal, segundo o modelo de Langmuir. O metal zinco teve maior liberação em pH menor que 6, sendo que as amostras com 20% de CCA e CZP foram mais eficazes, retendo cerca de 75% do metal quando analisada a disponibilidade em pH menor que 3. O metal cromo foi liberado em menores concentrações quando comparado ao metal zinco, apresentando uma retenção na faixa de 86 a 91%. Não foi possível identificar uma relação sistemática entre a capacidade de adsorção das cinzas e lixiviação do metais da matriz cimentícia, visto que tanto a CCA quanto a CZP apresentaram baixos valores de quantidade adsorvida (mg/g), principalmente para o metal Cromo, sendo que este teve maior percentual retido na amostra cimentícia.

**Palavras-chave:** Íons metálicos; Adsorção; Cimento; Cinza de Casca de Arroz, Cinza Pesada

## ABSTRACT

Given the growing interest in the incorporation of industrial waste or by-products in cementitious matrix, special attention should be given to the release of metal ions into the environment due to their potential contamination risks. Some authors have found that ashes with adsorptive potential can improve the fixation of metals in the cementitious matrix and that the evaluation of the pH influence on the release of these metals is a more complete method for analyzing possible scenarios in which the cementitious material is exposed. Thus, this research aimed to evaluate how the substitution of Portland cement by Bottom Ash (CZP) or Rice Husk Ash (CCA) can influence the leaching of  $Zn^{2+}$  and  $Cr^{6+}$  metal ions and its possible relationship with the adsorption capacity of these ashes. For this, were produced cementitious pastes with 20 and 40% substitution of Portland cement (CP-V ARI) with CZP or CCA with a water/binder ratio of 0,35 and spiked with sodium chromate ( $Na_2CrO_4$ ) and nitrate of zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) at a concentration of 0,013 mol/Kg. The adsorbent properties of ashes, as zeta potential and adsorption capacity were studied and the mobility of metal ions from the cementitious matrix was evaluated by pH dependence test (Method 1313 EPA) in a pH range from 2 to 13. The Acid Neutralization Capacity (ANC) of the cementitious matrix was also analyzed with information from the thermogravimetric analysis (TG/DTG). It was found that CCA and CZP have higher adsorption capacity for zinc metal, with  $q_{max}$  2,31 mg/g and 0,49 mg/g, respectively, and CZP has higher affinity with the metal, according to the Langmuir model. Zinc metal had higher release at pH lower than 6, and samples with 20% CCA and CZP were more effective, retaining about 75% of the metal when analyzing availability at pH lower than 3. Chromium metal was released at lower concentrations when compared to zinc metal, with a retention in the range of 86 to 91%. It was not possible to identify a systematic relationship between ash adsorption capacity and metal leaching in the cementitious matrix, as both CCA and CZP presented low  $q_{max}$  values, especially for Chromium metal, which had a higher percentage retained in the cementitious pastes samples.

**Keywords:** Metals Ions; Adsorption; Cement; Rice Husk Ash, Bottom Ash



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representando os diferentes períodos de hidratação.....	25
Figura 2 – Evolução do calor de hidratação do C <sub>3</sub> S com contaminação artificial de Cd <sup>2+</sup> (a), Pb <sup>2+</sup> (b) e Cr <sup>3+</sup> (c). .....	31
Figura 3 – Evolução do calor de hidratação em função do tempo em pastas contendo 0,18 mol/kg de metal. ....	33
Figura 4 - Potenciais posições ocupadas pelos metais na estrutura do C-S-H. ....	34
Figura 5 – Distribuição das espécies de chumbo (a), zinco (b), cromo hexavalente (c) e cobre (d) em meio aquoso em função do pH da solução.....	38
Figura 6 - Demonstração esquemática do padrão de degradação do cimento hidratado em função do tempo. ....	50
Figura 7 - Comportamento geral de lixiviação de três grupos de constituintes em função do pH. ....	51
Figura 8 - Curva de capacidade de neutralização ácida de pastas de cimento portland com adições de cinza volante pulverizada (PFA) e escória de alto forno (GGBS).....	57
Figura 9 - Curva de titulação das amostras analisadas por Peyronnard <i>et al.</i> , 2009. ....	59
Figura 10 - Espectro da análise diferencial em termos de pH e condutividade.....	60
Figura 11 – Liberação dos íons Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Cr de amostras cimentícias contendo diferentes teores de cinza volante HSWI.....	61
Figura 12 – Fluxograma do programa experimental. ....	64
Figura 13 - Esquema do procedimento empregado para determinação da cinética de adsorção da CCA e CZP. ....	69
Figura 14 – Procedimento do ensaio de influência do pH.....	76
Figura 15 – Curva granulométrica da Cinza de Casca de Arroz. ....	81
Figura 16 – Curva granulométrica da Cinza Pesada.....	81
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da Cinza de Casca de Arroz com aumento em 500 vezes. ....	82
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura da Cinza Pesada com aumento de 500 vezes. ....	82
Figura 19 – Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula da cinza de casca de arroz. ....	83
Figura 20 - Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula da cinza pesada. ....	84

Figura 21- Cinética de adsorção dos metais zinco e cromo utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais: $C_{ads}$ : 35 g/L; $C_o$ : 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min.....	86
Figura 22 – Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de $Zn^{2+}$ (a) e $Cr^{6+}$ (b) utilizando CCA e CZP como adsorvente.....	88
Figura 23 - Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de $Zn^{2+}$ (a) e $Cr^{6+}$ (b) utilizando CCA e CZP como adsorvente.....	89
Figura 24 – Quantidade adsorvida obtida no experimento de ponto de equilíbrio de adsorção com os metais zinco e cromo utilizando CCA e CZP como adsorvente.....	90
Figura 25- Espectro de FTIR da CCA in natura e após adsorção dos metais Cr e Zn nas concentrações de 200 mg/L.....	91
Figura 26 - Espectro de FTIR da CZP in natura e após adsorção dos metais Cr e Zn nas concentrações de 90 e 200 mg/L.....	92
Figura 27 – Curva de Potencial Zeta em função do pH para as amostras CCA (a) e CZP(b) in natura e com os metais Zn e Cr adsorvidos.....	95
Figura 28 – Resistência à compressão das amostras referência com 20 e 40% de CCA e CZP sem contaminação.....	97
Figura 29 – Resistência à compressão das amostras com Cinza de Casca de Arroz (CCA) contaminadas com $Cr^{6+}$ e $Zn^{2+}$ .....	98
Figura 30 – Resistência à compressão das amostras com Cinza Pesada (CZP) contaminadas com $Cr^{6+}$ e $Zn^{2+}$ .....	99
Figura 31 - Teores de hidróxido de cálcio, água quimicamente ligada e carbonato de cálcio presentes nas amostras referência e com 40% de CCA e CZP contaminadas com $Zn^{2+}$ e $Cr^{6+}$ .....	100
Figura 32 – Variação do pH do líquido lixiviante em função da adição de ácido/base para as amostras contaminadas com cromo.....	102
Figura 33 - Variação do pH do líquido lixiviante em função da adição de ácido/base para as amostras contaminadas com zinco.....	103
Figura 34 – Liberação de Zinco em função do pH.....	105
Figura 35 – Liberação de cromo em função do pH.....	107
Figura 36 – Liberação de cálcio em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b).....	110
Figura 37 – Liberação de silício em função do pH para as amostras contaminadas com zinco e cromo.....	111

Figura 38 – Liberação de ferro em função do pH para as amostras contaminadas com zinco e cromo.....	111
Figura 39- Liberação de enxofre (S) em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b). .....	112

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Cinética de hidratação do cimento. ....	24
Quadro 2 - Classificação de alguns metais com relação a sua função biológica.....	26
Quadro 3 – Possíveis íons substitutos na etringita. ....	37
Quadro 4 - Fatores físicos e químicos que influenciam a liberação de contaminantes da matriz cimentícia.....	47
Quadro 5 – Condições experimentais utilizadas em ensaios de avaliação da influência do pH na liberação de contaminantes. Continua .....	55
Quadro 6 – Características dos sais metálicos utilizados. ....	66
Quadro 7 – Comparação do número de mols dos metais nos traços calculados para concentração de 700 mg/Kg. ....	66
Quadro 8- Procedimentos para caracterização dos materiais estudados. ....	66
Quadro 9 – Nomenclatura das amostras produzidas com relação água/ligante 0,35. ....	73
Quadro 10 – Relação molar e faixa de temperatura de degradação dos compostos analisados por análise termogravimétrica. ....	74
Quadro 11 – Condição ou comportamento avaliado em cada pH alvo. ....	75
Quadro 12 – Condições experimentais do ensaio pré teste. ....	77
Quadro 13 - Condições do ensaio extração. ....	78
Quadro 14 – Relação Ca/Si e carga superficial .....	80
Quadro 15 – Bandas de comprimento de onda obtidos na análise de FTIR característicos da CCA e CZP.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade e peso atômico de alguns metais e semimetais.....	25
Tabela 2 - Concentração média de metais presentes em matérias primas e combustíveis utilizados na produção do clínquer em mg/Kg.....	28
Tabela 3 - Concentração de metais em adições minerais utilizadas na produção de cimento .	28
Tabela 4 - Concentração de metais presente em alguns tipos de cimento (mg/Kg).....	30
Tabela 5 - Resistência a compressão de argamassas aos 2 e 28 dias de cura.....	32
Tabela 6 - Composição química da cinza da casca de arroz (%). ....	42
Tabela 7 - Propriedades físicas cinza de casca de arroz. ....	42
Tabela 8 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos de adsorção utilizando cinza de casca de arroz. ....	43
Tabela 9 - Composição química das cinzas pesadas (%). ....	44
Tabela 10 - Presença de metais na cinza pesada e no lixiviado. ....	44
Tabela 11 - Condições experimentais e resultados obtidos em estudos de adsorção utilizando cinza de casca de arroz ....	45
Tabela 12 - Concentração dos metais lixiviados das argamassas compostas com CZP, NAT-K e KASH. ....	47
Tabela 13 - Formulações das amostras estudadas por Peyronnard et al. (2009).....	58
Tabela 14- Composição química em teor de óxidos (%), massa específica e área superficial específica (Blaine) das matérias primas utilizada.....	79
Tabela 15 – Parâmetros de distribuição do tamanho de partícula da cinza de casca de arroz e cinza pesada moída, obtidos por granulometria a laser ( $\mu\text{m}$ ).....	81
Tabela 16 – Resultados da cinética de adsorção de $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cr}^{6+}$ utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais: $C_{\text{ads}}$ : 35 g/L; $C_0$ : 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min.....	85
Tabela 17 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cr}^{6+}$ utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais: $C_{\text{ads}}$ : 35 g/L; $C_0$ : 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min. ....	87
Tabela 18 – Resultados de cinética de adsorção encontrados em literatura para os adsorventes e metais avaliados neste trabalho.....	87

Tabela 19 – Resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção dos metais Zn e Cr utilizando CCA e CZP. Condições experimentais: $C_{ads}$ : 35 g/L; $C_o$ : 200 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 240 min. ....	90
Tabela 20 – Ponto de carga zero (pHpzc) das amostras de CCA e CZP in natura e após o procedimento de adsorção .....	94
Tabela 21 - Teores de hidróxido de cálcio, água quimicamente ligada e carbonato de cálcio presentes nas amostras referência e com 40% de CCA e CZP contaminadas com $Zn^{2+}$ e $Cr^{6+}$ . .....	100
Tabela 22 – Conteúdo de Zinco disponível para lixiviação. ....	105
Tabela 23 – Máxima liberação de zinco dentro da faixa de pH aplicável durante vida útil...	106
Tabela 24 – Conteúdo de cromo disponível para lixiviação. ....	108

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aft – Trissulfoaluminato (Etringita)	FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
Afm – Monosulfoaluminato	FTIR – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
AQC – Água quimicamente combinada	GGBS – Escória granulada de alto forno
ANC – Capacidade de Neutralização Ácida	HSWI – Cinza volante de incineração de resíduos hospitalares
BET - Brunauer, Emmett e Taller	ICP-MS – Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
Ca/Si – Relação Ca/Si	IEP – Potencial isoelétrico
CCA – Cinza de Casca de Arroz	IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
CCA+Cr – Cinza de Casca de Arroz com Cromo adsorvido	L/S – Relação líquido sólido
CCA+Zn – Cinza de Casca de Arroz com Zinco adsorvido	LSP – Distribuição nas fases líquida e sólida
CH – Hidróxido de Cálcio (Portlandita)	MEV – Microscopia eletrônica de varredura
CP – Cimento Portland	NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
CPV – Cimento Portland classe V	PEAD – Polietileno de alta densidade
C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado	P.F – Perda de massa ao fogo
CTC – Capacidade de Troca Catiônica	PFA – Cinza volante pulverizada
CZP – Cinza Pesada	Ppm – Parte por milhão
CZP+Cr – Cinza Pesada com Cromo adsorvido	PZC – Ponto de carga zero
CZP+Zn – Cinza Pesada com Zinco adsorvido	Rpm – Rotações por minuto
dANC – Análise diferencial da Capacidade de Neutralização Ácida	S/E – Técnica de Solidificação/Estabilização
DRX – Difração de Raio - X	SCM – Material cimentício suplementar
DTG – Derivada termogravimétrica	<sup>29</sup> SI NMR – Ressonância Magnética Nuclear
DTP – Distribuição de tamanho de partícula	TCLP – Procedimento de lixiviação de características de toxicidade
EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva	TG – Termogravimétrica
EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios - X	
EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana	

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	21
1.2	OBJETIVOS .....	22
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>22</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
2.1	CIMENTO PORTLAND.....	23
2.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE METAIS NO CIMENTO .....	25
<b>2.2.1</b>	<b>Definição de ‘metais pesados’ .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Metais no cimento .....</b>	<b>27</b>
2.3	IMOBILIZAÇÃO DE METAIS NA MATRIZ CIMENTÍCIA .....	33
<b>2.3.1</b>	<b>Mecanismos de imobilização.....</b>	<b>34</b>
2.3.1.1	<i>Adsorção.....</i>	35
2.3.1.2	<i>Precipitação.....</i>	37
<b>2.3.2</b>	<b>Comportamento de alguns íons metálicos .....</b>	<b>39</b>
2.3.2.1	<i>Chumbo (Pb).....</i>	39
2.3.2.2	<i>Cromo (Cr) .....</i>	39
2.3.2.3	<i>Zinco (Zn) .....</i>	40
2.3.2.4	<i>Cobre (Cu).....</i>	40
2.4	ADIÇÕES MINERAIS COM POTENCIAL ADSORVENTE NO CIMENTO PORTLAND.....	40
<b>2.4.1</b>	<b>Capacidade de adsorção da Cinza de Casca de Arroz (CCA).....</b>	<b>41</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Capacidade de adsorção da Cinza pesada (CZP) .....</b>	<b>44</b>
2.5	FATORES QUE AFETAM A LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES EM MATERIAL CIMENTICIO .....	47
2.6	MÉTODO 1313 EPA – INFLUÊNCIA DO pH NA LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES.....	52
<b>2.6.1</b>	<b>Escopo do método .....</b>	<b>52</b>



<b>2.6.2</b>	<b>Interpretação do método.....</b>	<b>52</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Aplicação do Método 1313.....</b>	<b>53</b>
2.7	SÍNTESE.....	61
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>63</b>
3.1	MATERIAIS.....	64
<b>3.1.1</b>	<b>Cimento Portland.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Cinza de Casca de Arroz.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Cinza Pesada.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Metais.....</b>	<b>65</b>
3.1.4.1	<i>Solução metálica para produção das pastas cimentícia.....</i>	65
3.2	MÉTODOS.....	66
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização das materiais primas.....</b>	<b>66</b>
3.2.1.1	<i>Massa específica.....</i>	67
3.2.1.2	<i>Composição química.....</i>	67
3.2.1.3	<i>Distribuição Granulométrica.....</i>	68
3.2.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	68
<b>3.2.2</b>	<b>Determinação do potencial de adsorção das cinzas.....</b>	<b>68</b>
3.2.2.1	<i>Cinética de Adsorção.....</i>	68
3.2.2.1.1	<i>Pseudo-primeira ordem.....</i>	70
3.2.2.1.2	<i>Pseudo-segunda ordem.....</i>	70
3.2.2.2	<i>Ponto de equilíbrio de adsorção.....</i>	71
3.2.2.3	<i>Potencial Zeta em função do pH.....</i>	72
3.2.2.4	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....</i>	72
<b>3.2.3</b>	<b>Produção das pastas cimentícias.....</b>	<b>72</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Resistência à compressão.....</b>	<b>74</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Análise termogravimétrica (TG/DTG).....</b>	<b>74</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Avaliação da influência do pH na liberação dos metais.....</b>	<b>75</b>
3.2.6.1	<i>Pré teste.....</i>	76
3.2.6.2	<i>Teste de extração.....</i>	77
3.2.6.1.1	<i>Análise diferencial de Neutralização Ácida (dANC).....</i>	78

<b>4</b>	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>79</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	79
4.2	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DAS CINZAS.....	83
4.2.1	<b>Potencial Zeta antes da adsorção .....</b>	<b>83</b>
4.2.2	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>84</b>
4.2.3	<b>Ponto de equilíbrio de adsorção .....</b>	<b>90</b>
4.2.4	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....</b>	<b>91</b>
4.2.5	<b>Potencial Zeta após adsorção.....</b>	<b>93</b>
4.2.6	<b>Conclusões parciais.....</b>	<b>95</b>
4.3	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO .....	96
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	99
4.5	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH NA LIBERAÇÃO DE ELEMENTOS	101
4.5.1	<b>Capacidade de Neutralização Ácida (ANC).....</b>	<b>101</b>
4.5.1.1	<i>Análise diferencial de Neutralização Ácida .....</i>	<i>104</i>
4.5.2	<b>Liberação de elementos em função do pH.....</b>	<b>104</b>
4.5.2.1	<i>Liberação de Zinco.....</i>	<i>104</i>
4.5.2.2	<i>Liberação de Cromo.....</i>	<i>106</i>
4.5.2.3	<i>Liberação de outros elementos.....</i>	<i>109</i>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>113</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	113
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>
	<b>APÊNDICE A – Quantidade de material.....</b>	<b>126</b>
	<b>APÊNDICE B – Resistência à compressão.....</b>	<b>128</b>
	<b>APÊNDICE C - Termogramas .....</b>	<b>130</b>
	<b>APÊNDICE D – Tempo para estabilização do pH .....</b>	<b>133</b>
	<b>APÊNDICE E – Análise diferencial de neutralização ácida (dH<sup>+</sup>/dpH) .....</b>	<b>136</b>
	<b>APÊNDICE F – Dados do ensaio de extração.....</b>	<b>138</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A incorporação de resíduos em matriz cimentícia pode ser empregada considerando duas finalidades no que tange a redução de impactos ambientais: 1) substituição parcial do cimento Portland por resíduos ou sub-produtos como forma de minimizar a utilização de clínquer (principal responsável pelas emissões atmosféricas no setor da construção civil) e; 2) incorporação de resíduos perigosos apenas como forma de tratamento do resíduo e posterior destinação ou ainda a aplicação de material cimentício para remediação de áreas contaminadas. Todas essas finalidades têm preocupação em evitar ou minimizar a liberação de contaminantes do resíduo bruto para o meio ambiente.

A hidratação do cimento Portland propicia uma condição favorável para a imobilização de contaminantes (principalmente metais) e, por isso, sua utilização na técnica de estabilização/solidificação é muito estudada e recomendada por agências ambientais. A técnica consiste na utilização de materiais cimentícios com a finalidade de fixar e imobilizar elementos perigosos através de mecanismos físicos e químicos proporcionados durante a hidratação e cura do cimento. Basicamente os contaminantes são fixados na matriz cimentícia por três mecanismos: adsorção, precipitação e encapsulação. A adsorção é governada de forma geral pela carga superficial das partículas envolvidas e pelo pH do meio. A precipitação do metal é influenciada por sua solubilidade, espécies pouco solúveis tendem a precipitar nos produtos de hidratação do cimento e formar complexos. Já no processo de encapsulamento o efeito é o aprisionamento do metal no interior da estrutura dos produtos de hidratação ou nos poros fechados.

A matriz cimentícia propicia uma condição alcalina e favorece a formação de hidróxidos metálicos que tendem a precipitar. Os produtos de hidratação do cimento, principalmente o C-S-H e a etringita possuem uma estrutura favorável para a fixação de íons metálicos seja pela sua área superficial, sua carga elétrica ou pela substituição de seus elementos pelos íons metálicos como é o caso do  $Al^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $Ca^{2+}$  da etringita (HALIM *et al.*, 2004; GIERGICZNY e KRÓL, 2008, OCHS, MALLANTS e WANG, 2016).

Alguns autores (VYSVARIL *et al.*, 2016; PIMRAKSA *et al.*, 2013) verificaram que a adição de materiais com propriedades adsorptivas (como por exemplo as zeólitas) em misturas de argamassa ou pasta podem apresentar efeito positivo na fixação dos metais e ainda melhorar propriedades mecânicas. Esses materiais com propriedades adsorptivas normalmente

apresentam elevada superfície específica, são porosos e com tamanho de poro médio (mesoporo) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Cinza de casca de arroz e a cinza pesada<sup>1</sup> vêm sendo estudados como materiais adsorventes para remoção de íons metálicos de meio líquido devido suas características superficiais como porosidade e área superficial específica (GEORGIEVA *et al.*, 2015; FRANCO *et al.*, 2017; PIMRAKSA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016, GORME *et al.*, 2010). Além disso, o uso desses resíduos como substitutos parciais do cimento Portland em concreto e argamassas já é bastante consolidado e resultados satisfatórios de desempenho mecânico são obtidos devido à pozolanicidade e efeito filer dessas cinzas (PILLAR *et al.*, 2016; BIE *et al.*, 2014).

A reação química do cimento com materiais ricos em sílica é chamada de reação pozolânica. Durante a hidratação do cimento a sílica reage com o hidróxido de cálcio (CH) para formar mais silicato de cálcio hidratado (C-S-H) aumentando a resistência à compressão e a resistência a ataques químicos. Entretanto a substituição parcial do cimento Portland por materiais pozolânicos pode reduzir a natureza alcalina e a capacidade tampão do material cimentício resultando em uma maior liberação de metais da matriz para o meio (LI *et al.*, 2001, SOBIECKA, OBRANIAK e ATIZAR-LADISLAO, 2014). Entretanto, para metais anfotéricos como o Pb e o Zn, uma leve redução na alcalinidade diminui a solubilidade do hidróxido de metal diminuindo sua mobilidade/liberação (ASAVAPISIT, NANTHAMONTRY e POLPRASERT, 2001).

A eficiência na retenção dos contaminantes pela matriz cimentícia pode ser avaliada por meio de testes de liberação de um constituinte/contaminante a partir de um sólido em contato com um líquido (ITRC, 2011). Simulações de transporte de massa são utilizadas para prever a concentração de substâncias lixiviadas de materiais cimentícios em contato com a água. As metodologias propostas para essas simulações utilizam como meio lixiviante a água deionizada. Acredita-se que a água deionizada não simule a liberação de contaminantes em uma situação próxima a real (LU *et al.*, 2016; HARTWICH e VOLLPRACHT, 2017). As águas naturais, por exemplo, normalmente apresentam grande quantidade de carbonato dissolvido, o que pode aumentar a capacidade de carreamento do lixiviante devido à diminuição do pH. Mudanças no pH do meio líquido podem alterar significativamente a

---

<sup>1</sup> A cinza pesada pode ser oriunda da queima de diferentes materiais como carvão, resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos da saúde. Dependendo da fonte de queima, a composição química pode variar, principalmente no que diz respeito a presença de íons metálicos.

solubilidade de muitas espécies químicas de metais. Para a maioria dos metais, principalmente os catiônicos, a sua lixiviabilidade aumenta com a diminuição do pH.

O Método 1313 (US EPA, 2012) pode ser utilizado para estimar a concentração de contaminantes liberada em uma faixa de pH (2 a 13) a qual é suficiente para abranger condições ambientais necessárias para uma avaliação ambiental mais completa. Esta ampla faixa de pH utilizada no método, também permite estimar a fração do contaminante disponível para liberação (KOSSON *et al.*, 2014).

A determinação da capacidade de neutralização ácida (ANC), obtida durante o desenvolvimento do método 1313, pode ser utilizada para avaliar a capacidade tampão da matriz cimentícia e fornecer informações sobre a composição das fases sólida e líquida da matriz que governam a lixiviação dos elementos em questão (CHEN *et al.*, 2009b; PEYRONNARD *et al.*, 2009).

Sendo assim, esta pesquisa propôs avaliar de que forma a adição de cinzas pode influenciar na mobilidade de íons metálicos de uma matriz cimentícia e a possível relação com a capacidade de adsorção dessas cinzas. Para isso, foram determinadas as propriedades adsorptivas das cinzas como a carga superficial e a capacidade de adsorção. Foram produzidas pastas de cimento Portland com diferentes teores de substituição por Cinza de Casca de Arroz e Cinza Pesada e os íons metálicos foram adicionados na forma sintética. A mobilidade dos metais estudados foi avaliada por meio do teste de influência do pH (Método 1313 US EPA, 2012) na liberação dos íons metálicos utilizando uma faixa de pH de 2 a 13. A capacidade de neutralização ácida da matriz também foi avaliada.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o crescente interesse na incorporação de resíduos ou sub-produtos industriais em matriz cimentícia, atenção especial deve ser dada à liberação de íons metálicos para o meio ambiente devido aos seus potenciais riscos de contaminação. Para isso, se buscam alternativas para minimizar a liberação desses contaminantes para o meio ambiente.

A adição de cinzas pode contribuir para esta questão por proporcionar um efeito duplo na matriz cimentícia no sentido de promover a formação de C-S-H devido a atividade pozolânica e uma melhora na fixação dos metais devido suas propriedades adsorptivas.

O teste de influência do pH na liberação de contaminantes de materiais sólidos permite investigar a mobilidade desses contaminantes e de que forma esses contaminantes foram

fixados na matriz. Verifica-se a importância do estudo da influência do pH na liberação de contaminantes de materiais cimentícios, tendo em vista que esses materiais estão em constante contato com diferentes ambientes os quais podem provocar diferentes comportamentos na liberação de contaminantes.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência do pH na liberação de íons metálicos de pastas de cimento contendo resíduos com potencial adsorptivo.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar as propriedades adsorptivas da Cinza de Casca de Arroz e de Cinza Pesada;
- b) Investigar a influência das adições da Cinza de Casca de Arroz e de Cinza Pesada na Capacidade de Neutralização Ácida do material cimentício;
- c) Identificar a distribuição dos metais nas fases líquida e sólida da matriz cimentícia por meio do teste de influência do pH.
- d) Identificar possível relação da capacidade de adsorção da Cinza de Casca de Arroz e da Cinza Pesada com a mobilidade dos íons metálicos  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$  obtido no teste de influência do pH.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CIMENTO PORTLAND

O Cimento Portland comum é obtido a partir da moagem de clínquer com sulfato de cálcio. O clínquer, por sua vez, é obtido a partir da calcinação do carbonato de cálcio juntamente com a argila e pequenas quantidades de óxidos de ferro e alumínio. Com isso, tem-se um produto composto basicamente de  $\text{SiO}_2$  (17 a 25%),  $\text{CaO}$  (60 a 70%) e óxidos de alumínio, ferro e magnésio (<10% cada). Esses elementos dão origem aos compostos do cimento anidro:  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ <sup>2</sup>.

Adicionando água ao cimento anidro, iniciam-se as reações de hidratação dos compostos do cimento levando a uma pasta de cimento firme e endurecida. Os principais produtos da hidratação são o silicato de cálcio hidratado, C-S-H (60-70%), a portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH (20-25%), e outras fases contendo alumínio, ferro e sulfato como por exemplo a etringita e monosulfoaluminato (5-15%).

A hidratação do cimento pode ser dividida em 4 etapas principais conforme descrito no Quadro 1: I) Período inicial onde há um pico de calor devido ao contato inicial da água com as partículas de cimento; II) Período de indução em que há diminuição no calor devido a interrupção das reações pela formação de uma camada protetora em torno dos grãos de cimento anidro e uma condição de sub-saturação de CH; III) Período de aceleração onde a camada protetora é rompida e as reações voltam a acontecer ocorrendo precipitação de C-S-H e CH e crescimentos de agulhas de etringita (fase Aft – trissulfoaluminato); e IV) Período de endurecimento e cura onde as reações desaceleram e a etringita se transforma em monosulfoaluminato (fase Afm) gradativamente.

---

<sup>2</sup>  $\text{C}_3\text{S}$  = silicato tricálcico ou alita ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ );  $\text{C}_2\text{S}$  = silicato dicálcico ou belita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ );  $\text{C}_3\text{A}$  = aluminato tricálcico ou celita ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ );  $\text{C}_4\text{AF}$  = aluminoferrita tetracálcico ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ).

Quadro 1 - Cinética de hidratação do cimento.

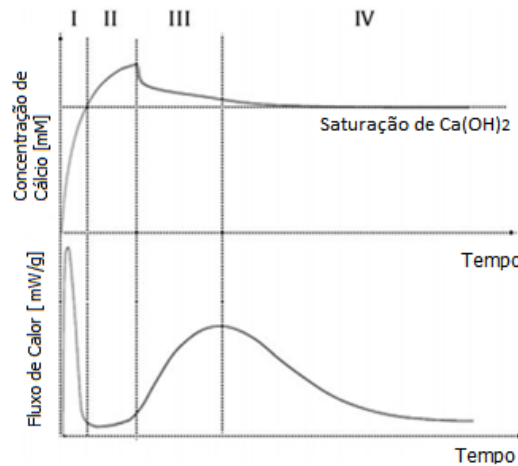
<b>Etapa</b>	<b>Reações</b>	<b>Considerações</b>
Período inicial (I)	Primeiro pico de calor. Molhagem superficial, dissolução das fases do cimento, nucleação da etringita e cristais hexagonais de CH.	0 - 15 min, reação química, metais podem influenciar a nucleação da etringita.
Período de indução (II)	Formação do gel de C-S-H em torno dos grãos de cimento. Sub-saturação do CH.	15 min - 4 h, reação química, metais podem acelerar ou retardar as reações.
Período de aceleração (III)	Quebra do gel por pressão osmótica ou transformação dos hidratos; Saturação da solução dos poros. Precipitação de C-S-H e CH. Crescimento de agulhas de etringita.	4 - 8 h, reação química, metais podem precipitar com o C-S-H, CH e etringita.
Endurecimento e cura (IV)	Transformação gradual da fase Aft em Afm. Desaceleração das reações. Adensamento dos produtos de hidratação formando uma barreira para difusão de íons.	8 h - dias, difusão, metais podem influenciar o processo de conversão e endurecimento e promover carbonatação.

Fonte: Chen *et al.* (2009a) e Scrivener, Jullian e Monteiro (2015).

A Figura 1 ilustra a relação da ocorrência da liberação da concentração de cálcio na solução dos poros com as etapas de hidratação. Observa-se na Figura 1 (superior) que o período de indução termina quando a concentração de cálcio atinge um máximo em mM, ou seja, supersaturação, ocorrendo assim a precipitação de CH. Na Figura 1 (inferior) é apresentada a evolução do calor no decorrer do tempo durante a hidratação do cimento.



Figura 1 - Esquema representando os diferentes períodos de hidratação.



Fonte: Juilland *et al.*, (2010).

## 2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE METAIS NO CIMENTO

### 2.2.1 Definição de ‘metais pesados’

É comum a utilização do termo metal pesado no meio científico para definir um grupo de metais e semimetais (metalóides) associados ao seu grau de contaminação e potencial toxicidade ou ecotoxicidade. Existem classificações que levam em consideração a densidade, geralmente acima de  $4\text{-}5\text{ g/cm}^3$ , outras o peso atômico entre 63 e 200 u. A Tabela 1 apresenta a densidade e peso atômico dos principais metais e semimetais.

Tabela 1 - Densidade e peso atômico de alguns metais e semimetais.

Metal	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Peso atômico (u)	Metal	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Peso atômico (u)
Alumínio	2,70	26,98	Manganês	7,47	54,93
Bário	3,59	137,32	Mercúrio	13,55	200,59
Bismuto	8,90	208,98	Níquel	8,91	58,69
Cádmio	8,65	112,41	Titânio	4,55	47,86
Chumbo	11,34	207,2	Tungstênio	19,30	183,84
Cobalto	8,80	58,93	Zinco	7,14	65,38
Cobre	8,93	63,54	Arsênio	5,8	74,92
Cromo	7,19	51,99	Vanádio	6,11	50,94
Estanho	7,29	118,71	Antimônio	6,6	121,76
Ferro	7,87	55,84	Molibdênio	10,22	95,96

Fonte: Atkins e Jones (1997); IUPAC (2016)

De acordo com relatório da IUPAC (DUFFUS, 2002) existe uma tendência, não suportada pelos fatos, de assumir que todos os chamados "metais pesados" e seus compostos possuem propriedades altamente tóxicas ou ecotóxicas. Ainda de acordo com o mesmo relatório, afirma-se que não se pode relacionar (individualmente) densidade ou qualquer propriedade físico-química utilizada para definir "metais pesados", com a toxicidade ou ecotoxicidade atribuída a este grupo.

A regra fundamental da toxicologia é que todas as substâncias, incluindo o carbono e todos os outros elementos e seus derivados, são tóxicas, à uma dose suficientemente alta. A toxicidade deve ser definida por referência a uma curva dose-resposta para as espécies em consideração (DUFFUS, 2002).

Aproximadamente dois terços dos elementos da tabela periódica são metais (metais e semimetais), dentre eles alguns possuem papel importante nas funções biológicas do nosso organismo, são os chamados metais essenciais. Entretanto existem os que possuem potenciais funções (não bem definidas) ou função nenhuma como no caso do chumbo, cádmio, antimônio, mercúrio, vanádio, alumínio, bário e outros (US EPA, 2004). No Quadro 2 é possível como estão divididos alguns dos metais com relação a sua função biológica.

Quadro 2 - Classificação de alguns metais com relação a sua função biológica.

<b>FUNÇÃO BIOLÓGICA</b>		
<b>Essenciais</b>	<b>Potenciais</b>	<b>Sem função conhecida</b>
Cobalto	Boro	Alumínio
Cromo III	Níquel	Antimônio
Cobre	Silício	Arsênio
Ferro	Vanádio	Bário
Manganês		Berílio
Molibdênio		Cádmio
Selênio		Chumbo
Zinco		Mercúrio

Fonte: US EPA (2004).

Os metais em suas formas elementares ou suas ligas, não são, na maioria dos casos, a forma mais reativa ou a qual estão disponíveis para os organismos vivos. (US EPA, 2007). Segundo Solomons e Forstner (1984) a biodisponibilidade desses elementos é determinada pela sua especiação. Especiação tem sido definida como “a determinação das formas físico-químicas individuais do elemento que juntos compõem a concentração total”

A forma, espécie ou "especiação química" de metais varia amplamente dependendo das condições ambientais, e é descrita em termos de estado de valência (oxidação), formulação química, composição física em várias escalas e complexação com outros químicos ou materiais. Essas diferenças na especificação química afetam o seu destino ambiental, biodisponibilidade e risco ambiental de metais (US EPA, 2007).

Desta forma, tendo em vista conotação equivocada ao termo metal pesado, nesta pesquisa, foi utilizado apenas o termo metal, íon metálico ou contaminante para indicar os elementos ou compostos de interesse relevante para a avaliação ambiental e técnica do material.

### **2.2.2 Metais no cimento**

Elementos traços, como os metais, na composição do cimento podem ser derivados das matérias primas (calcário, argila, areia) ou dos combustíveis utilizados na etapa de clínquerização (carvão, coque, óleo). É comum, também, a utilização de diferentes tipos de resíduos ou subprodutos industriais como matéria prima secundária que agregam frações maiores de metais pesados em sua composição (ACHTERNBOSCH *et al.*, 2003; LEDERER, TRINKEL E FELLNER, 2017). A Tabela 2 apresenta a concentração de metais presentes em algumas matérias primas e combustíveis utilizados na produção do clínquer/cimento. De acordo com Milanez (2007), durante o co-processamento de resíduos em fornos de clínquerização, os metais pesados presentes nestes são redistribuídos, sendo os mais voláteis (tais como Hg e Tl) emitidos juntamente com os gases pela chaminé principal do forno; os semivoláteis (Cd, Pb, Sb e Se) e os não voláteis (As, Cr, Cu e Ni) normalmente são incorporados ao clínquer.

Tabela 2 - Concentração média de metais presentes em matérias primas e combustíveis utilizados na produção do clínquer em mg/Kg.

	Matéria prima <sup>a</sup>			Combustível <sup>b</sup>		
	Calcário	Argila	Marga	Carvão	Coque	Pneu
As	<5	15	5	9	0,5	1,6
Ba	52	321	1	-	-	-
Cr	7	105	53	14	4,3	137
Cu	13	29	24	18	2,4	68
Mo	<5	<5	<5	-	-	-
Ni	<7	43	28	23	263	90
Pb	<10	27	14	27	13	125
Sb	10	7	8	1	0,6	136
V	14	128	90	39	758	19
Zn	13	78	48	63	16	6100

Fonte: <sup>a</sup> Mederer *et al* (1996) *apud* Vallpracht e Brameshuber (2016); <sup>b</sup> Achternbosch *et al* (2003)

A Tabela 3 apresenta a concentração de metais presentes em algumas adições minerais como cinza pesada, escória granulada de alto forno e cinza volante, comumente conhecidos como materiais cimentícios suplementares (SCM's).

Tabela 3 - Concentração de metais em adições minerais utilizadas na produção de cimento

Metal	Matérias primas secundárias (mg/Kg)			
	GGBS <sup>a</sup>	Cinza volante <sup>b</sup>	Cinza pesada <sup>c</sup>	Cinza volante de carvão <sup>d</sup>
Mn	1978	-	556,75	-
Cr	12	42,2	59,25	343,6
V	10	100	-	336
Zn	36	70,8	83,47	219
Ni	2,5	40,9	72,82	128
Pb	5	21,4	0,01	73
Cu	22	55,3	58,6	106
As	5	-	8,06	48,7
Cd	3	29,6	0,01	0,5

Fonte: <sup>a</sup> Escória granulada de alto forno (Giergiczny e Król, 2008); <sup>b</sup> Hartwich e Vollpracht (2017); <sup>c</sup> Cinza pesada da queima de carvão lignito (Pimraksa *et al.*, 2013); <sup>d</sup> Mullauer *et al.*, (2015).

Dependendo do tipo de matéria prima e de sua fonte de origem, a concentração do metal pode variar significativamente, como por exemplo, o zinco e o cromo apresentados na Tabela 3. A inserção desses resíduos como matéria prima secundária no cimento contribui para um aumento na concentração de íons metálicos na composição química do cimento anidro. Dessa forma, a Tabela 4 apresenta um levantamento da concentração de diversos metais presentes em alguns tipos de cimento encontrados na literatura. É possível observar

que a concentração é bastante variada o que pode ser atribuído às diferentes regiões de origem do cimento, à técnica utilizada para estimar a concentração e o tipo de cimento. Esta variação decorrente da origem do cimento, como mencionado anteriormente, pode estar atrelada ao tipo de combustível e à matéria prima utilizada na produção do clínquer principalmente. Sendo assim, destaca-se a importância de se analisar a participação do cimento no conteúdo total de metais em estudos que visam avaliar a lixiviação da matriz cimentícia.

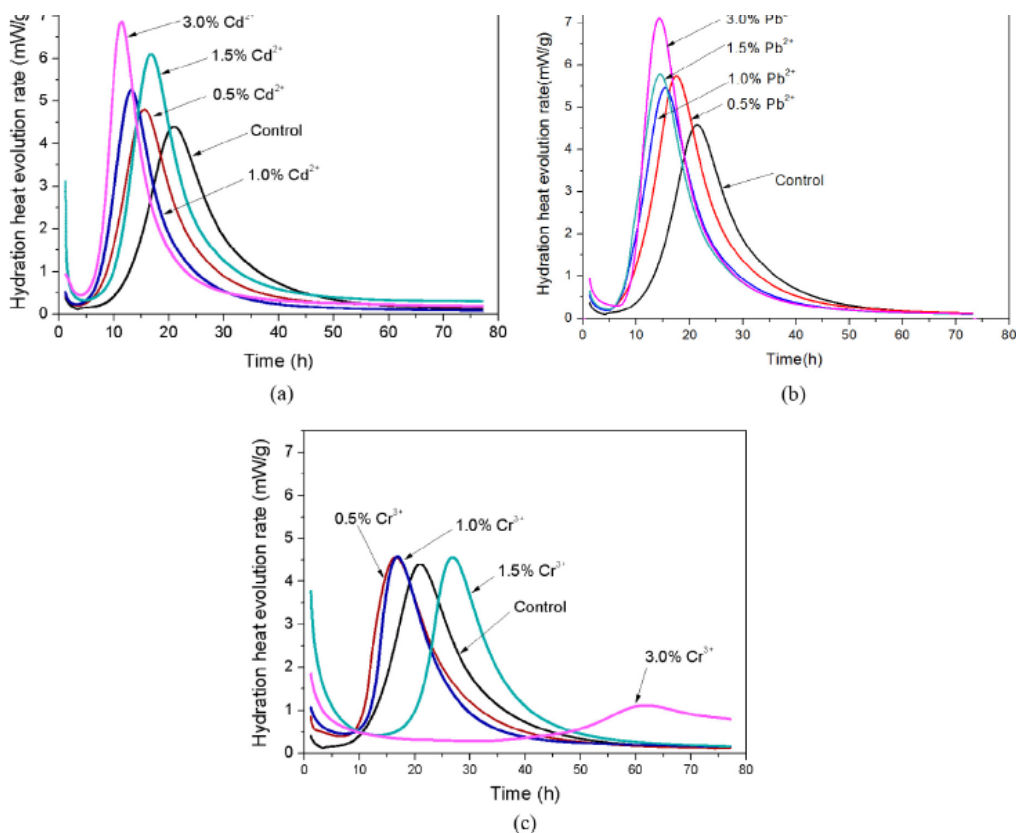
Tabela 4 - Concentração de metais presente em alguns tipos de cimento (mg/Kg).

Autor/ País	Tipo de matriz	Técnica de análise	P.F	Metais (mg/Kg)															
				Mn	Cr	V	Zn	Ni	Pb	Cu	Co	As	Cd	Sb	Tl	Sr	Se	Ba	Mo
Van der Sloot (2002) - Holanda	CEM II B	ICP-AES			29	48	63		43				2					247	2,2
Giergiczny e Król (2008)- Polônia	OPC	ICP-AES	2,5	244	29	10	198	7	42	17	6	5	4,5		56				
Vaillant (2013) – Brasil	CPV-ARI			451	71,21	75,91	61,28	11,08			7,62	9,95	0,6	0,26					1,9
Mullauer et al (2015) – Alemanha	CEM I 42,5	Digestão ácida e ICP-OES	1,21		97,7	41	401	29	40	120,3	8,4	10	1,8	0,2		218	0,5	217	2,3
Vollpracht e Brameshuber (2016) - Alemanha	CEM I 42,5	ICP-MS	1,62		145	34			48					8,4				253	1,9
	CEM I 42,5 sem CR		0,4		76	38			104					4,3				167	9,5
	CEM I 42,5 SR3		2,18		104	68			9					4				135	4,6
	CEM I 42,5 Branco		3,26		21	9			35					1,8				684	0,6
Lu et al (2016) China	Clínquer + 5%GD	Digestão ácida e ICP-MS		320	17,1	36,8	66,3	20,6	16,8	25	6,9	196,7	3,1	2,8	67,3				
Hartwitch e Vollpracht (2017) Alemanha	CEM I 32,5 R	Digestão ácida e ICP-MS	2,01		50,2	62,5	267	23,1	4,63	88,2	6,14	3,85	0,137	5,21	0,01		1,24	233	0,95
	CEM I 52,5	ICP-MS	2,13		213	26,6	130	35,7	7,36	112	6,29	6,83	0,274	3,28	0,01		0,575	123	7,53

A presença de metais no clínquer pode ocasionar alterações na estabilidade das fases (GINEYS *et al.*, 2011). Já no cimento Portland, alguns metais como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , interagem com os produtos de hidratação do cimento inibindo ou atrasando as reações e consequentemente prejudicando as propriedades do material como a resistência mecânica, principalmente nas idades iniciais (VENANCIO, 2017; ASAVAPISIT, NANTHAMONTRY e POLPRASERT, 2001; GINEYS, AOUAD e DAMIDOT, 2010; LU *et al.*, 2017;). Já outros metais, como o  $\text{Cr}^{6+}$ , tendem a acelerar a hidratação devido a precipitação de  $\text{CaCrO}_4$  (TANTAWY *et al.*, 2012)

Lu *et al.*, (2017) sintetizaram  $\text{C}_3\text{S}$  e adicionaram solução de nitrato metálico ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) nas concentrações de 0, 0,5, 1, 1,5 e 3% em peso em relação ao  $\text{C}_3\text{S}$  (Figura 2). A relação água/sólido foi de 0,4. Os resultados mostraram que o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  encurtaram o período de indução da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , e a presença de  $\text{Pb}^{2+}$  acelerou a hidratação inicial do  $\text{C}_3\text{S}$ .

Figura 2 – Evolução do calor de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  com contaminação artificial de  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b) e  $\text{Cr}^{3+}$  (c).



Fonte: LU *et al* (2017).

Estes resultados vão de encontro aos resultados comumente encontrados na literatura para hidratação do cimento. O autor explica que essa diferença pode estar atrelada a presença de outros compostos do cimento ( $C_3A$ ,  $C_4AF$ ). O efeito do  $Cr^{3+}$  na hidratação precoce do  $C_3S$  variou com a sua dosagem, sendo que a menor dosagem acelera a hidratação precoce, enquanto que uma maior dosagem leva à formação de uma nova fase cristalina rica em Cr e que exibe efeitos de retardamento severo. Os dados de  $^{29}Si$  NMR confirmaram que, a alta dosagem de  $Cr^{3+}$  dificulta a formação de C-S-H e a polimerização do silicato tetraédrico na estrutura do C-S-H. O estudo também revelou que Cr foi mais imobilizado no C-S-H do que no CH. Os autores sugerem que o atraso maior na hidratação do  $C_3S$  para a adição de 3% de Cr pode ser explicado pelo fato de que como os metais foram adicionados em % de peso, e Cd e Pb possuem massa atômica maior que o Cr, em uma mesma dosagem a concentração molar de Cd e Pb é menor que o Cr. Sendo assim, os íons Cr que estão saturados na solução reagem com o  $Ca^{2+}$  e o  $OH^-$  e formam uma camada protetora nas partículas de  $C_3S$  atrasando a hidratação.

Gineys, Aouad e Damidot (2010) analisaram a interação dos metais ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) em pastas de cimento Portland (CEM 1 52,5 N) com uma relação água/cimento de 0,5. Os metais foram adicionados na forma de sais solúveis a uma concentração molar de 0,18 mol/Kg e 0,018 mol/Kg com relação a massa de cimento. A Tabela 5 apresenta os valores de resistência a compressão obtidos para amostras contaminadas com 0,18 mol/Kg e 0,018 mol/Kg de metais nas idades de 2 e 28 dias.

Tabela 5 - Resistência a compressão de argamassas aos 2 e 28 dias de cura.

	Resistencia a compressão (MPa)		
	2 dias	28 dias	
Controle	45,1	69,6	
	0,18 mol/Kg	0,018 mol/Kg	0,18 mol/Kg
$Ni(NO_3)_2$	40,4	64,4	69,2
$Cu(NO_3)_2$	1,2	71,9	72,8
$Zn(NO_3)_2$	1,0	71,1	62,9
$Cd(NO_3)_2$	36,4	65,3	68,4
$Pb(NO_3)_2$	22,5	69	81,2

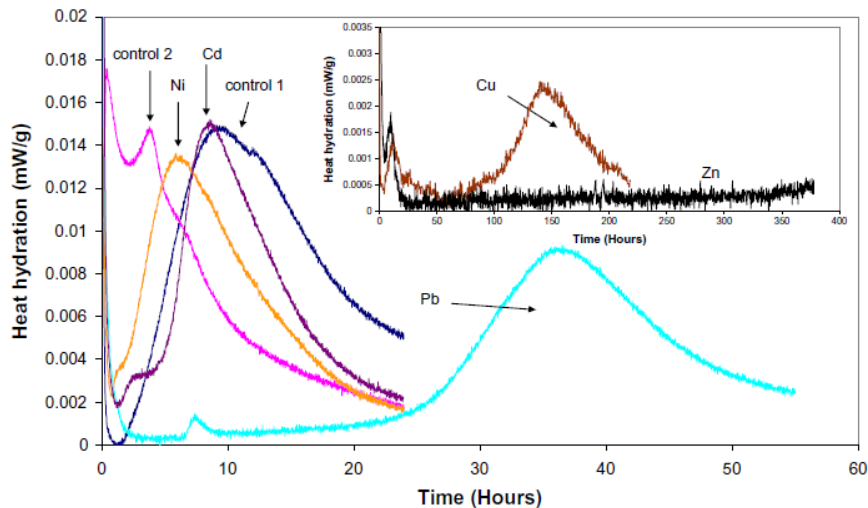
Fonte: GINEYS *et al.*, (2010).

Todas as amostras apresentaram resistência a compressão superior a 60MPa na idade de 28 dias. Cu e Zn atrasaram a hidratação de maneira considerável como pode ser visto na Figura 3, resultando em uma resistência a compressão em idades iniciais (2 dias) muito



inferior às outras amostras. Entretanto, as amostras com esses metais obtiveram os maiores valores de resistência a compressão aos 28 dias quando adicionados na concentração de 0,018 mol/Kg. Os autores concluíram que o aumento na concentração do metal não teve efeito significativo na resistência a compressão.

Figura 3 – Evolução do calor de hidratação em função do tempo em pastas contendo 0,18 mol/kg de metal.



Fonte: Gineys, Aouad e Damidot (2010).

Os autores verificaram que, de forma geral, não se observa um padrão no comportamento da hidratação com o aumento da concentração de metal. O efeito do metal na hidratação do cimento parece variar de acordo com a quantidade e os tipos de produtos da hidratação formados.

### 2.3 IMOBILIZAÇÃO DE METAIS NA MATRIZ CIMENTÍCIA

Materiais cimentícios à base de cimento Portland se mostram promissores na imobilização de metais por possuírem natureza alcalina e conseqüentemente capacidade tampão da maioria dos compostos metálicos com características ácidas (LI *et al.*, 2001; MALVYIA CHAUDHARY *et al.*, 2006).

Características físicas e químicas específicas da estrutura do cimento permitem a imobilização e fixação dos metais neste material. De um modo geral, os metais podem ser imobilizados em matriz cimentícia através de mecanismos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente durante a hidratação, endurecimento e cura do material cimentício. A seguir

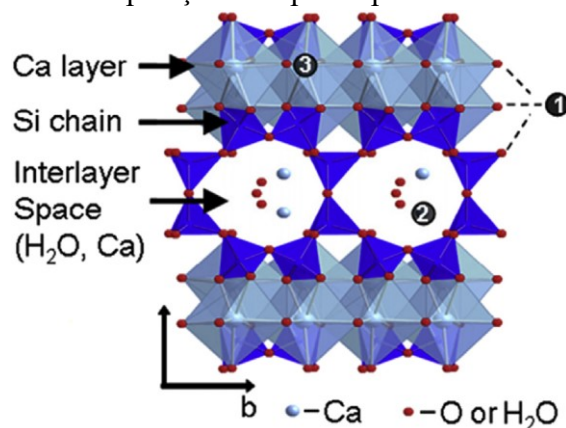
são apresentados mais detalhadamente os mecanismos envolvidos na imobilização dos metais em material de base cimentícia.

### 2.3.1 Mecanismos de imobilização

Há ainda muitas contradições a respeito dos mecanismos de fixação dos metais em matriz cimentícia, principalmente no que diz respeito ao comportamento particular de cada elemento. Sabe-se que os possíveis mecanismos de interação dos metais com a matriz cimentícia podem ser: 1) adsorção (física e química), 2) incorporação química (complexação superficial, precipitação, co-precipitação), e 3) micro ou macro encapsulação. A encapsulação acontece pela simples incorporação do metal na matriz por oclusão durante a formação dos produtos de hidratação diminuindo seu contato com o meio circundante, geralmente água ou solo (GUO *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2009a). Os dois primeiros mecanismos apresentam maior relevância de estudo pois dependem de fatores que podem ser, de certa forma, controlados como a relação Ca/Si e o pH da solução dos poros. A seguir, esses dois mecanismos são abordados mais detalhadamente.

Através de levantamento realizado por Vespa *et al.*, (2014) podem existir três modos de interação dos metais com a estrutura do C-S-H: 1) complexação superficial, se ligando a cadeia tetraédrica de silicato; 2) absorção na intercâmara, entre as camadas de C-S-H; 3) podem substituir os silicatos de ponte dos tetraedros e/ou se ligar ao sítio terminal das cadeias de silicatos. A Figura 4 ilustra essas posições.

Figura 4 - Potenciais posições ocupadas pelos metais na estrutura do C-S-H.



Fonte: Vespa *et al.*, (2014).

De acordo com Kosson *et al.*, (2002) em materiais com elevada concentração de contaminante, a forma como o metal está presente na matriz é determinada pela solubilidade em função do pH, enquanto que em baixas concentrações a condição de equilíbrio é dominada pela adsorção.

Segundo levantamento realizado por Vespa *et al.*, (2014) o mecanismo de fixação é altamente específico com relação às propriedades químicas do elemento (especiação) e essas são influenciadas pela condição do meio.

### 2.3.1.1 Adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. A adsorção física ocorre por uma atração relativamente fraca da superfície com o contaminante que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Enquanto que na adsorção química ocorre compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície e o contaminante resultando em uma nova ligação química e, portanto, mais forte que a adsorção física. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os produtos de hidratação do cimento possuem superfície potencial para adsorção de elementos dissolvidos. O C-S-H, por exemplo, possui não especificidade para adsorção, ou seja, cátions ou ânions podem ser adsorvidos dependendo de características físico-químicas da sua superfície (relação Ca/Si, carga elétrica e pH). A área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) também é um fator determinante para a adsorção, geralmente, quanto maior a área superficial maior a capacidade de adsorção (OCHS, MALLANT e WANG, 2016). Por exemplo, pastas de cimento endurecida possuem área superficial maior que  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , a portlandita possui área superficial em torno de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , enquanto que o C-S-H possui área superficial de  $148 \text{ m}^2/\text{g}$  (TITS *et al.*, 2006).

Os íons de metais podem ser adsorvidos na superfície dos produtos de hidratação precipitados (C-S-H, etringita) ou então entrar na rede estrutural para formar uma solução sólida e alterar características como cristalinidade, tamanho de partícula e solubilidade (CHEN *et al.*, 2009a).

Uma das formas de adsorção é através da troca iônica, a qual é expressa como capacidade de troca iônica, ou seja, a habilidade de substâncias sólidas trocarem cátions ou ânions com cátions ou ânions em solução. A capacidade de troca iônica esta ligada à área

superficial do material e à carga elétrica da superfície. As cargas elétricas podem ser subdivididas em permanentes e variáveis. As cargas superficiais permanentes estão relacionadas à estrutura de conformação do material que podem gerar um déficit de carga positiva ou negativa (por exemplo, o efeito da relação Ca/Si). Já as cargas variáveis possuem relação com o pH do meio como será abordado mais adiante (MARKEL e PLANER-FRIEDRICH, 2012).

O gel de C-S-H formado durante a hidratação do cimento atua como uma barreira entre o resíduo imobilizado e o líquido circundante e controla a adsorção potencial dos íons presentes no líquido (GLASSER, 1997). Esse processo é controlado pelo pH do meio circundante e da relação Ca/Si obtida no produto solidificado (ASAVAPISIT, FOWLER e CHEESMAN, 1997). Quando a relação Ca/Si é próxima a 1,2, a carga do gel de C-S-H é zero o que minimiza as reações químicas e gera uma estabilidade (GLASSER, 1993; MASCHIO *et al.*, 2011).

Sobiecka, Obraniak e Atizar-Ladislao (2014) substituíram o cimento Portland por cinza de incineração de resíduo hospitalar em 10%, 20%, 40%, 50% e 60% e obtiveram relações Ca/Si de 3,0, 2,3, 1,4, 1,1 e 0,9 respectivamente. Os autores sugerem que as três primeiras relações promovem uma superfície positiva do C-S-H favorecendo a adsorção de ânions enquanto que a relação de 0,9 fornece uma superfície negativa e conseqüentemente a adsorção de cátions. Por outro lado, a relação de 1,1 promove uma superfície com baixa atividade química (quase nula).

A formação de Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e uma alta relação Ca/Si do C-S-H ( $> 1,5$ ) promove uma alta capacidade tampão em pH em torno de 12. Quando a Portlandita é consumida na reação pozolânica o C-S-H com baixa relação Ca/Si ( $< 1,5$ ) é o principal produto da hidratação e este pode oferecer capacidade de neutralização de ácido em pH 10 (STEGEMANN e BUENFELD, 2002). Sobiecka, Obraniak e Atizar-Ladislao (2014) sugerem que a Portlandita, atua como tampão na superfície do resíduo incorporado limitando as interações químicas entre os contaminantes e a matriz estabilizada, resultando em uma redução significativa na lixiviação dos metais em uma solução alcalina fraca.

O pH do meio também é um fator fundamental no processo de adsorção pois contribui para a determinação da carga superficial dos compostos e governa as interações eletrostáticas. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH é o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), ou seja, o valor de pH requerido para que a carga da superfície seja nula. Para valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; para valores de pH superiores ao

$\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outro produto de hidratação que contribui para a fixação de metais na matriz cimentícia é a etringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Esta possui uma superfície com carga negativa e por isso, a incorporação de ânions (substituindo compostos da etringita) é mais relevante do que a adsorção superficial dessas espécies (CORNELIS *et al.*, 2008). A etringita possui uma estrutura com muitas possibilidades de incorporação de íons. O sulfato presente nos canais da estrutura pode ser facilmente substituído por oxianions com estrutura e raio atômico similar, enquanto que o alumínio e o cálcio podem ser substituídos por espécies catiônicas. O Quadro 3 relaciona as possíveis substituições na estrutura da etringita por íons metálicos.

Quadro 3 – Possíveis íons substitutos na etringita.

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CO}_3^{2-}$
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Cl}^-$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{OH}^-$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{CrO}_4^{2-}$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{3+}$	$\text{AsO}_4^{3-}$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{NO}_3^-$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{SO}_3^{2-}$

Fonte: Chen *et al.* (2009a).

Park (2000) verificou que a maior formação de sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) no cimento favorece a fixação e imobilização de metais (Cr, Cd, Pb) devido ao incremento na área superficial das espécies hidratadas favorecida por uma hidratação mais rápida e vigorosa.

### 2.3.1.2 Precipitação

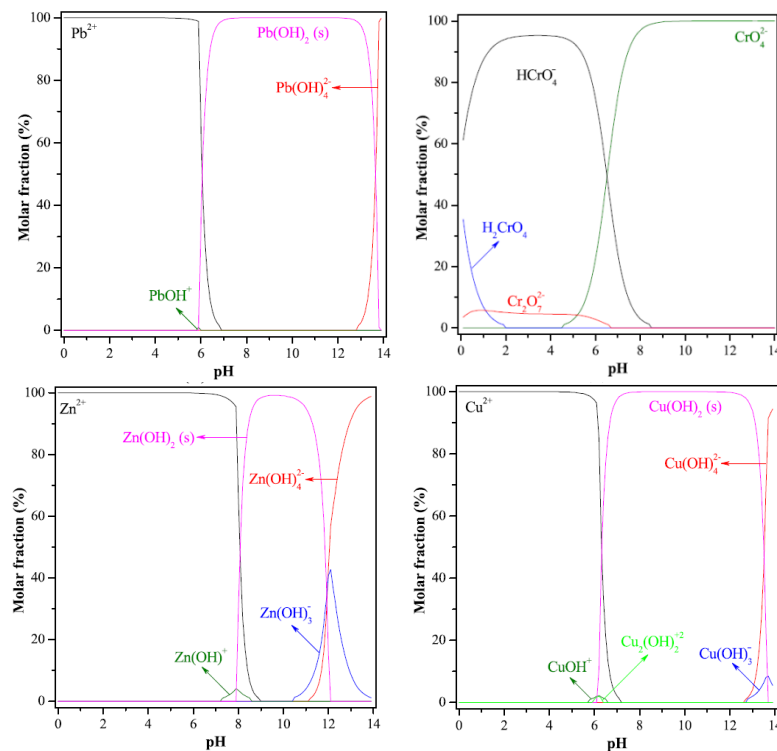
Na maioria dos casos, o mecanismo de fixação dominante é através da precipitação química de espécies pouco solúveis (LI *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2009a). Nos sistemas cimentícios, os metais podem precipitar como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos. Precipitação como hidróxido ocorre quando o pH da solução de íons de metal dissolvido alcança um nível ótimo para um metal específico. Este nível ótimo é diferente para cada elemento e para cada estado de oxidação do elemento. A precipitação dos carbonatos pode ser

mais fácil do que a dos hidróxidos quando os carbonatos de metais são menos solúveis do que os hidróxidos correspondentes (CHEN *et al.*, 2009a).

Na matriz cimentícia, a solubilidade do metal pode variar significativamente dependendo das reações que podem ocorrer entre os compostos do resíduo inserido na matriz e o cimento. Cada elemento químico varia sua especiação de acordo com o pH, concentração, temperatura, entre outros fatores. A Figura 5 apresenta a distribuição de alguns metais na fase líquida relacionando a solubilidade de cada espécie em função do pH para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . Com exceção do íon  $\text{Cr}^{6+}$ , todos tendem a formar hidróxidos em pH maior que 6.

A estabilidade da espécie do metal é fator chave para a sua mobilidade. Se os metais são convertidos em formas menos solúveis, eles são imobilizados com maior eficiência. Em levantamento bibliográfico, Guo *et al.*, (2017) concluíram que há poucos estudos comparando a solubilidade das espécies de um metal. Eles acreditam que, descobrir a espécie efetiva do metal (forte resistência a ácidos e baixa solubilidade) e convertê-lo a esta fase durante o processo de imobilização, pode ser uma forma promissora de melhorar o mecanismo de imobilização de contaminantes.

Figura 5 – Distribuição das espécies de chumbo (a), zinco (b), cromo hexavalente (c) e cobre (d) em meio aquoso em função do pH da solução.



Fonte: adaptado de Mazur et al (2018).

## 2.3.2 Comportamento de alguns íons metálicos

### 2.3.2.1 Chumbo (Pb)

Chumbo pode ocorrer nos estados de oxidação +2 e +4. É um elemento anfótero, o que significa que a solubilidade de PbO e Pb(OH)<sub>2</sub> é aumentada tanto em pH baixo quanto em pH alto. Seu ponto de menor solubilidade é em pH 8,5, ou seja, em torno desse valor de pH chumbo pode precipitar. Alguns autores não observaram essa característica do Pb o que pode indicar adsorção ou retenção estrutural na presença dos produtos de hidratação do cimento, principalmente na estrutura do C-S-H ou etringita. Há ainda a sugestão de que o Pb<sup>2+</sup> pode substituir o Ca<sup>2+</sup> (VOLLPRACHT e BRAMESHUBER, 2016).

Para o chumbo, as espécies dissolvidas em solução são Pb<sup>2+</sup>, PbOH<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> e Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Em condições de pH baixo, PbOH<sup>+</sup> é a espécie Pb(II) dissolvida dominante, mas com o aumento do pH, o Pb pode precipitar como hidróxido e depois se tornar o PbO mais insolúvel. Em concentrações relativamente baixas de Pb no material cimentício, Pb pode ser adsorvido no Ca hidratado ou na fase C-S-H (LI *et al.*, 2001 MALVYIA e CHAUDHARY, 2006).

### 2.3.2.2 Cromo (Cr)

Cromo normalmente é encontrado nos estados de oxidação +3 (pouco solúvel) e +6 (altamente solúvel). No estado +6 pode formar oxianions de estrutura tetraédrica. Cromo é primeiramente incorporado nas fases silicatos durante o processo de queima do clínquer, podendo formar K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Tanto Cr<sup>3+</sup> como Cr<sup>6+</sup> podem ser retidos pela etringita, onde o íon Cr<sup>3+</sup> substitui o alumínio e o íon CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Cr<sup>6+</sup>) substitui o sulfato (VOLLPRACHT e BRAMESHUBER, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

A matriz cimentícia, com pH altamente alcalino, age como um ambiente redutor reduzindo o íon Cr<sup>6+</sup> ao íon Cr<sup>3+</sup>. O Cr<sup>3+</sup> pode incorporar no C-S-H substituindo o elemento Si tendo em vista que os raio iônico do Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> é comparável ao Si(OH)<sub>4</sub> (CHEN *et al.*, 2009).

Halim et al (2004), através da análise de Energia Dispersiva de raios X, identificaram cromo distribuído na superfície do C-S-H a uma concentração de 0,8 ± 0,7%. Os autores também identificaram que Cr<sup>6+</sup> teve a maior solubilidade na faixa de pH entre 6 e 8 dentre os metais estudados por eles (Cd, Pb e As). Cromo pode reagir com o cálcio, formando Ca<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub> ou CaCrO<sub>4</sub>, e precipitar durante o processo de hidratação ou ser adsorvido na matriz do C-S-

H como íon cromato ou substituir  $\text{SiO}_4^{4-}$  do C-S-H. Devido a reação com o cálcio, o cromo pode inibir o processo de hidratação do cimento.

### 2.3.2.3 Zinco (Zn)

O zinco normalmente forma hidróxidos em condições de pH elevado. Devido a sua propriedade catiônica, há a tendência de sua adsorção na superfície negativa do C-S-H (baixa relação Ca/Si). Podem também, reagir com o cálcio e formar o complexo hidratado de zincato de cálcio ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) formando uma camada impermeável na superfície do grão de cimento o que pode retardar a hidratação (LI *et al.*, 2001 e MALVIYA, CHAUDHARY, 2006).

### 2.3.2.4 Cobre (Cu)

Cobre pode existir como fase hidratada ou hidróxido, sendo esta última a espécie dominante como  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , as quais podem reagir com o cálcio para formar compostos complexos na matriz cimentícia solidificada ou precipitar na superfície do C-S-H. (LI *et al.*, 2001; MALVIYA e CHAUDHARY, 2006).

No estudo da especiação realizado por Li *et al.*, (2001), o cobre pode existir como fase hidratada ou hidróxido precipitado na superfície das partículas de CH e C-S-H, sendo a forma de hidróxido a espécie dominante formada no processo de hidratação do cimento.

## 2.4 ADIÇÕES MINERAIS COM POTENCIAL ADSORVENTE NO CIMENTO PORTLAND

Resíduos e sub-produtos industriais e agroindustriais podem ser utilizados como substitutos parciais do cimento Portland como fonte alternativa dos elementos do cimento, principalmente do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{CaO}$ . Essas adições podem ser classificadas em materiais pozolânicos, fillers e cimentantes, são os chamados materiais cimentícios suplementares (SCM). Devido a maior variedade de alternativas destacam-se como adições minerais aqueles com propriedades pozolânicas, que são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, quando finamente moídos, reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades ligantes (NBR 12563:2012).

Essas adições têm objetivo de cunho técnico, econômico e ambiental por conferirem incremento no desempenho do material cimentício, valorizar resíduos e subprodutos, diminuir



a quantidade de cimento clínquer utilizado entre outros (JUENGER e SIDDIQUE, 2015). Dentre os SCM's mais utilizados e estudados podemos citar: cinza volante e cinza pesada, escória de alto forno, cinza de casca de arroz, sílica ativa, calcário, etc.

Alguns estudos mais recentes têm abordado a adição de materiais com propriedades adsorptivas na composição de pastas de cimento e argamassas com o objetivo de diminuir a lixiviação de íons metálicos da matriz cimentícia. Dentre as propriedades do adsorvente que influenciam a capacidade de adsorção tem-se: natureza física do adsorvente, carga superficial, grupos químicos específicos presentes na superfície, área superficial, distribuição de poros, tamanho de poros, entre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Vysvarl e Bayer (2016) verificaram que a zeólita natural pode ser utilizada como substituição do cimento Portland não só por suas propriedades pozolânicas, mas também como um efetivo adsorvente de metais. Os autores verificaram de forma geral um aumento na resistência a compressão e flexão e uma diminuição ou pouca variação da porosidade, das pastas com substituição de 20% de cimento por zeólita em relação à referência. A substituição por zeólita também proporcionou uma redução da lixiviação dos metais Ba, Cd, Cu, Ni e Pb.

Napia *et al.*, (2012) investigaram as propriedades de pastas endurecidas com substituições de 20 e 40% do cimento Portland por zeólita e adição de lodo de galvanoplastia na proporção de 40, 50 e 60% como fonte de metais. A adição de zeólita reduziu a resistência à compressão, mas foi mais efetiva na fixação dos metais Ni, Cr, Cu e Zn. Os autores justificam que a zeólita é composta basicamente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e esses compostos contribuem para as reações de troca iônica, substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  e a  $\text{Si}^{4+}$  pelos íons metálicos.

#### **2.4.1 Capacidade de adsorção da Cinza de Casca de Arroz (CCA)**

Devido às suas características físico-químicas, a cinza da casca de arroz vem sendo estudada como substituto parcial do cimento Portland em materiais cimentícios (PARK *et al.*, 2016; THOMAS, 2018; BIE *et al.*, 2014). Características como insolubilidade em água, estabilidade química, alta resistência estrutural e porosidade também possibilitam sua aplicação como material adsorvente para remoção de metais de efluentes (GEORGIEVA *et al.*, 2015; YE, ZHU e DU, 2010; FRANCO *et al.*, 2017; NAIYA *et al.*, 2009).

A casca de arroz é composta basicamente de lignina, celulose e sílica. Durante a queima de casca de arroz, a lignina e a celulose são eliminadas, restando apenas a sílica que

pode ser amorfa ou cristalina dependendo das condições de queima. A Tabela 6 apresenta a composição química da cinza de casca de arroz obtida por alguns autores.

Tabela 6 - Composição química da cinza da casca de arroz (%).

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>P.F</b>
Feng et al (2004)	98,61	0,10	0,21	0,16	0,21	<0,10	n.d	n.d
Park et al (2016)	87,96	0,30	0,52	3,29	1,14	n.d	0,47	3,81
Naiya (2009)	84,3	0,3	0,6	0,2	1,4	0,5	n.d	12,2

n.d – não determinado

Thomas (2018) em trabalho de revisão levantou algumas características físicas da cinza de casca de arroz que podem ser observadas na Tabela 7. Feng *et al.*, (2004) identificaram poros de tamanho médio (mesoporos) pelo procedimento BET. Naiya *et al.*, (2009) determinaram o ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) da CCA pelo método manual de adição de sólido e obtiveram um valor de 8,5, ou seja, em um meio com pH 8,5 a CCA tende a ficar com carga superficial neutra. Os autores citados acreditam que essas características são favoráveis para uso como material adsorvente.

Tabela 7 - Propriedades físicas cinza de casca de arroz.

<b>Massa específica</b>	<b>Superfície específica - Blaine (m<sup>2</sup>/Kg)</b>	<b>Índice de Atividade pozolânica (%)</b>	<b>Densidade (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamanho de partícula médio (µm)</b>	<b>Superfície específica - BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área superficial (cm<sup>2</sup>/g)</b>
2,06-2,16	240-376,8	81,25-88,90	420-429,1	5-7,41	24,3-28,8	4091-5685

Fonte: Thomas (2018).

Na Tabela 8 são apresentados alguns resultados e as condições experimentais utilizadas por alguns autores durante os ensaios de adsorção.

Tabela 8 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos de adsorção utilizando cinza de casca de arroz.

Metal	Capacidade de adsorção (mg/g)	Remoção do metal (%)	Condições do teste	Autor
Pb(II)	91,74	98,82	Dose de adsorvente: 5 g/L; [metal]: 10 mg/L pH: 5; t : 1h; T: 30 °C	Naiya <i>et al.</i> , (2009)
Pb(NO <sub>3</sub> )	10,86	-	Dose de adsorvente: 2 g/L; [metal]: 40 mg/L; pH: 5,82; t: 10min; T: 15°C	Feng <i>et al.</i> , (2004)
Hg(NO <sub>3</sub> )	3,23	-		
K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> (Cr <sup>6+</sup> )	-	~98%	Dose de adsorvente: 15 – 25 g/L, [metal]: 100 – 150 mg/L, pH: 2, t: 60 – 130 min, T: 10-30 °C	Georgieva <i>et al.</i> , (2015)

Georgieva *et al.*, (2015) avaliaram a cinética de adsorção de íons Cr(VI) de uma solução aquosa pela cinza de casca de arroz alterando diversos parâmetros de teste (pH, tempo de contato, concentração de adsorvente e de metal e temperatura). A cinza foi obtida por pirolise em um reator de leito fluidizado. Os parâmetros ideais encontrados, ou seja, que obtiveram máxima remoção de Cr da solução aquosa estão descritos na Tabela 8. A concentração do metal variou de 25 a 200 mg/L e a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração, entretanto, o tempo de contato necessário também aumentou, 30 min para 25 e 50 mg/L e 120 min para 100, 150 e 200 mg/L. A equação cinética que melhor se ajustou aos dados foi a da pseudo-segunda ordem.

Feng *et al.*, (2004) trataram a casca de arroz com solução 1 N HCl por 4 h e posterior aquecimento a 700 °C por 4 h. Os autores também verificaram a influência das condições de teste na capacidade adsorção dos íons Pb<sup>2+</sup> e Hg<sup>2+</sup>. A Tabela 8 informa as condições ideais de teste encontradas pelos autores para uma maior adsorção dos íons. O modelo de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, obtendo um valor de capacidade máxima de adsorção de 12,34 mg/Kg e 9,32 mg/Kg para Pb e Hg respectivamente. A capacidade máxima de adsorção obtida matematicamente para os dois metais foi maior que a experimentalmente (10,86 e 3,23 mg/Kg) indicando que a adsorção dos metais pela cinza de casca de arroz foi realizada em monocamada e que a superfície não foi totalmente coberta no intervalo de tempo analisado.

A variação na capacidade de adsorção mostrada na Tabela 8 pode ser devido a variação nas condições operacionais no experimento de adsorção como por exemplo

concentração inicial de adsorvato, pH inicial, temperatura, tempo de contato, concentração do adsorvente. Além disso a origem e a forma como a cinza da casca de arroz foi originada (condições de queima) também podem influenciar na sua capacidade de adsorção.

#### 2.4.2 Capacidade de adsorção da Cinza pesada (CZP)

A cinza pesada é um dos resíduos da queima de carvão para produção de energia em termelétricas. São oriundas também da queima de resíduos sólidos urbanos e hospitalares. São assim chamadas, ao contrário da cinza volante, por apresentarem partículas maiores e mais pesadas tendo granulometria semelhante a areias e britas e assim se depositam no fundo dos fornos. Seu uso como substituto parcial do cimento Portland vem sendo muito estudado nos últimos anos por possuir características favoráveis às reações de hidratação do cimento e conferir propriedades satisfatórias ao material endurecido (WANG *et al.*, 2016; PILAR *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2012). A Tabela 9 apresenta a composição química de algumas cinzas pesadas. A composição pode variar bastante em função do tipo de carvão.

Tabela 9 - Composição química das cinzas pesadas (%).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	P.F
Pilar <i>et al</i> (2016) <sup>a</sup>	61,60	22,65	8,80	2,05	1,25	1,30	0,45	0,20	1,70
Tambara (2016) <sup>b</sup>	40,82	37,46	5,71	5,20	1,73	1,90		0,29	6,67

<sup>a</sup> obtida por Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)

<sup>b</sup> obtida por Espectroscopia de dispersão de raios-x (EDX)

É importante salientar, que a CZP possui naturalmente teores de metais pesados consideráveis, como é possível observar na Tabela 12.

Tabela 10 - Presença de metais na cinza pesada e no lixiviado.

Autor	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd	As	Mn	Se
Manfroi (2014) <sup>a</sup>	42,64	213,84	42,71	120,11	n.d	1	21,51	193,65	<0,002
Pimraska <i>et al</i> (2013) <sup>b</sup>	58,60	83,47	<0,01	59,25	72,81	<0,01	8,06	556,75	270,81
Manfroi (2014) <sup>c</sup>	29,35	n.d	16,58	31,24	n.d	n.d	n.d	n.d	11,69
Wang <i>et al</i> (2016) <sup>d</sup>	44,7	80,4	7,6	140	3,2	2,0	n.d	n.d	n.d

<sup>a</sup> Cinza pesada de termelétrica. Método ICP-MS (mg/Kg)

<sup>b</sup> Cinza pesada do carvão lignito. Método Espectrometria de Absorção Atômica (mg/L)

<sup>c</sup> Cinza pesada de termelétrica. Lixiviação método NBR 10005:2004 (mg/L)

<sup>d</sup> Cinza pesada de incineração de resíduos urbanos. Lixiviação método 12457:2005 (µg/L)

n.d – não detectado

Wang *et al.*, (2016) verificaram que os resultados de lixiviação da cinza pesada proveniente da incineração de resíduos sólidos municipais estão dentro do regulamentado pela União Europeia, concluindo que o resíduo pode ser utilizado como adsorvente de metais para tratamento de efluentes. Entretanto, Manfroi (2014) encontrou valores Cr, Pb e Se no líquido lixiviado superiores ao estabelecido pela NBR 10004, caracterizando o resíduo como Classe 1 – Perigoso.

Há poucos estudos sobre a utilização da cinza pesada in natura como material adsorvente, muito provavelmente pelo alto teor de metais encontrados no resíduo. Os estudos que existem realizam tratamento prévio na cinza, normalmente convertendo-a em zeólita com o objetivo de aumentar o número de sítios ativos para a adsorção. A Tabela 10 apresenta os resultados de capacidade de adsorção obtidos por alguns autores e as condições do teste de adsorção utilizadas.

Tabela 11 - Condições experimentais e resultados obtidos em estudos de adsorção utilizando cinza de casca de arroz

Metal	Capacidade de adsorção (mg/g)	Remoção do metal (%)	Condições do teste	Autor
Pb <sup>2+</sup>	67,2	-	Dose de adsorvente: 2 g/L; [metal]: Pb 20-200 mg/L e Cd e Cu 10-100 mg/L; pH:3-4; tempo:24h; agitação:40 rpm	Wang <i>et al</i> (2016)
Cd <sup>2+</sup>	12,3	-		
Cu <sup>2+</sup>	24	-		
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	95	Massa de adsorvente: 100 g; [metal]: 100 mg/L; tempo: 24 h;	Pimraksa <i>et al</i> (2013)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	29		
Cd(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	30		
Pb <sup>2+</sup>	0,05 (q <sub>exp</sub> ) 0,235 (q <sub>langmuir</sub> ) 0,100 (K <sub>f</sub> )	-	Massa de adsorvente: 10 a 100 g; [metal]: 10 mg/L; tempo: 1000 a 4500 min; agitação: 100 rpm	Gomer <i>et al.</i> (2010)

Wang *et al.*, (2016) analisaram a capacidade de adsorção da cinza pesada proveniente da incineração de resíduos urbano. A cinza foi submetida a tratamento alcalino hidrotérmico. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção obtida foi a maior entre os estudos

encontrados. O modelo matemático de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados encontrados foi o de Langmuir, indicando que o processo de adsorção dominante é a quimiossorção em monocamada. O estudo cinético verificou que em 10 h de experimento a adsorção não tinha alcançado o equilíbrio principalmente para o Cd e Cu, entretanto havia alcançado uma excelente remoção dos metais da solução, com valores de 99,4% 90% e 88,5% para Pb, Cd e Cu, respectivamente, considerando uma concentração inicial de metal de 25 mg/L de cada um dos metais. Quanto maior a concentração de metais na solução menor a eficiência de remoção em um mesmo intervalo de tempo e mesma quantidade de material adsorvente.

Gomer *et al.*, 2016 verificaram a influência do tamanho de partícula da CZP oriunda da queima de carvão na adsorção do íon  $Pb^{2+}$ . As condições aplicadas no ensaio de equilíbrio de adsorção podem ser visualizadas na Tabela 11. Os autores obtiveram uma capacidade de adsorção experimental de 0,05 mg/g. Os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich indicaram que a diminuição no tamanho de partícula melhora a capacidade de adsorção da CZP. O modelo de Langmuir melhor se ajustou aos resultados de adsorção da CZP fina (<1,19 mm), obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 0,230 mg/g, enquanto que o modelo de Freundlich melhor descreveu a adsorção em CZP de tamanho médio (1,19 - 2,0 mm), com uma capacidade de adsorção de 0,100 mg/g.

Pimraksa *et al.*, (2013) realizaram a adsorção dos metais em meio líquido nos materiais (cinza pesada, NAT-K e KASH) seguido da filtração, secagem e posterior substituição em 5%, por peso do cimento. Tabela 11 é possível observar as condições experimentais aplicadas no teste de adsorção e a % de remoção obtida pela cinza pesada. A cinza pesada foi obtida da queima do carvão lignito (carvão de baixo poder calorífico) e NAT-K e KASH foram obtidos do tratamento alcalino hidrotérmico da cinza pesada com 7 e 9 M de KOH, respectivamente, obtendo-se uma zeólita sintética. A capacidade de troca catiônica (CTC), em  $cmol^{(+)} / Kg$ , dos materiais foi de 160,91, 1196,68 e 8,87 para NAT-K, KASH e cinza pesada respectivamente. O alto valor de CTC para NAT-K e KASH foi justificado pelos poros moleculares e pela superfície negativa da estrutura. Após a adsorção, os autores produziram argamassas de cimento com adição de 5% da cinza saturada com os metais. A relação água/ligante foi de 0,6 e a relação cimento/areia foi de 1:2,75 por peso. Após 28 dias de cura as amostraram foram submetidas ao teste de lixiviação (TCLP) afim de comparar a eficiência da adsorção dos materiais. Os teores de metais pesados adsorvidos nas argamassas compostas com CZP, NAT-K e NASH antes do teste de lixiviação foram calculados a partir do peso do material usado no teste de adsorção de metais pesados. A capacidade de

encapsulação dos metais foi estimada subtraindo a quantidade de metais lixiviada pela quantidade adsorvida. Na Tabela 12 estão os resultados obtidos pelos autores. A argamassa contendo cinza pesada sem tratamento foi menos eficiente na fixação dos metais, principalmente com relação ao Ni e Cd que foram aprisionados em 88 e 74,5%. Os autores não compararam com uma amostra controle sem adição das cinzas

Tabela 12 - Concentração dos metais lixiviados das argamassas compostas com CZP, NAT-K e KASH.

Material híbrido	Concentração adsorvida em 100 mg de zeólita (mg/L)			Concentração adsorvida na mistura de cimento (mg/L)			Concentração lixiviada (mg/L)			Porcentagem de adsorção (%)		
	Cr	Ni	Cd	Cr	Ni	Cd	Cr	Ni	Cd	Cr	Ni	Cd
NAT-K	72,81	55,68	67,51	3,64	2,78	3,37	0,08	0,06	0,48	97,60	97,90	85,80
KASH	72,82	55,52	67,59	3,64	2,77	3,38	0,08	0,03	0,47	98,00	98,70	86,00
CZP	69,75	16,5	23,55	3,49	0,83	1,18	0,21	0,10	0,30	94,00	88,00	74,50

## 2.5 FATORES QUE AFETAM A LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES EM MATERIAL CIMENTICIO

Fatores físicos e químicos inerentes ao material e ao meio circundante podem influenciar a liberação de contaminantes presentes na matriz cimentícia. O Quadro 4 descreve os principais fatores citados na literatura.

Quadro 4 - Fatores físicos e químicos que influenciam a liberação de contaminantes da matriz cimentícia.

Fatores físicos e químicos	Possíveis influências
Tamanho de partícula	O tamanho de partícula está associado a forma como o material se apresenta no ambiente, bloco sólido (fase de uso) ou triturado (fase de disposição). Quanto menor o tamanho, maior a liberação de metais devido à maior área superficial exposta ( LU <i>et al.</i> , 2016)
Relação líquido/sólido (amostra)	A relação líquido/sólidos (L/S) é entendida como o volume de líquido em contato com o material (amostra) em um teste de lixiviação. Com uma baixa relação L/S a força iônica

	aumenta, o que pode aumentar a solubilidade de algumas espécies e consequentemente sua liberação da matriz (ITRC, 2011; DELL'ORSO <i>et al.</i> , 2012).
Temperatura	A solubilidade é influenciada pela temperatura. A alta temperatura do meio é condutora do movimento difusional, provendo uma maior liberação de metais do material sólido (SONG <i>et al.</i> , 2013).
Porosidade	Uma maior porosidade permite com que o meio lixiviante atravesse o material sólido com mais facilidade, propiciando a lixiviação de seus constituintes. A porosidade está diretamente relacionada a permeabilidade do material. Um aumento na relação água/cimento pode aumentar a porosidade do material.
pH	O pH pode influenciar os mecanismos de fixação e liberação dos metais em processos de dissolução, adsorção e precipitação. A solubilidade de espécies orgânicas e inorgânicas é fortemente afetada pela variação no pH (LI <i>et al.</i> , 2001; MALVYIA CHAUDHARY, 2006). Alguns metais são mais solúveis em meio ácido (metais catiônicos), enquanto outros são mais solúveis em condições alcalinas (metais anfóteros) (YAKUBU <i>et al.</i> , 2018).
Potencial redox do material	A presença de agentes redutores ou oxidantes pode proporcionar modificações no estado de valência de alguns metais. A oxidação de $\text{Cr}^{3+}$ em $\text{Cr}^{6+}$ , por exemplo, favorece sua lixiviação, além de aumentar a toxicidade. A matriz cimentícia normalmente oferece condições redutoras.
Processos de sorção	A interação dos metais com as fases minerais do material (óxidos de ferro, alumínio, manganês e silicato de cálcio) pode reduzir a concentração dos contaminantes na água dos poros. O comportamento dessas interações (se são retidos cátions ou ânions) é dependente da carga superficial. Ligações fortes são rompidas com brusca variação do pH e o do potencial redox. A maneira como os metais são incorporados na matriz pode influenciar o mecanismo de lixiviação (HALIM <i>et al.</i> , 2004).
Formação de complexos	A presença de agentes complexantes pode alterar a solubilidade dos metais.
Lixiviabilidade	Definida como a concentração máxima do contaminante disponível para lixiviação. Este fator promove a força motriz para a lixiviação (KOSSON <i>et al.</i> , 2014).

Fonte: ITRC (2011) adaptado.



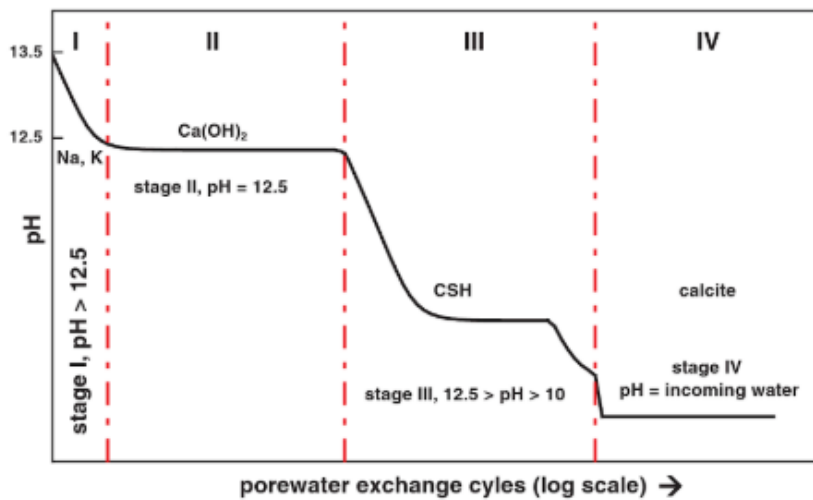
Muitos estudos concluíram que a lixiviação de metais de materiais cimentícios é fortemente dependente do pH do meio devido a influência deste na solubilidade dos compostos – “processo controlado pela solubilidade de hidróxidos de metais dependente do pH” (LI *et al.*, 2001; MALVYIA CHAUDHARY, 2006). Pode-se considerar este (o pH) um dos fatores mais importantes para avaliação da liberação de contaminantes da matriz cimentícia, por estar diretamente relacionado ao comportamento da lixiviação (especação do contaminante) e a performance da estrutura (dissolução das fases minerais atreladas à resistência do material) (ITRC, 2011).

Soluções em equilíbrio com o cimento hidratado são altamente alcalinas, chegando a valores de pH na ordem de 13,2 correspondente a alta concentração de íons de sódio (Na) e potássio (K). A degradação do cimento hidratado normalmente segue um padrão com relação a diminuição progressiva do pH em função do tempo (mais precisamente, dos ciclos de troca do lixiviado em um teste de lixiviação, por exemplo).

A partir do esquema da Figura 6 é possível observar 4 estágios distintos da degradação dos minerais hidratados do cimento conforme Ochs, Mallants e Wang (2016):

- I. ( $13,5 > \text{pH} > 12,5$ ): A dissolução de sulfatos alcalinos acarreta num aumento na concentração de íons metálicos alcalinos livres (Na, K) e OH na solução dos poros do cimento hidratado. Como a solubilidade da portlandita é baixa nesta faixa de pH, apenas pequena quantidade de Ca é liberada e a relação Ca/Si ainda é alta
- II.  $\text{pH} = 12,5$ : Ao final do estágio I, quando todos os íons alcalinos são liberados, o pH dos poros é controlado pela solubilidade da portlandita em pH 12,5 a 25 °C. A duração desse estágio é proporcional a quantidade de portlandita no cimento hidratado.
- III.  $12,5 > \text{pH} > 10$ : Após a dissolução completa da portlandita, o pH do terceiro estágio é regulado pela dissolução das fases C-S-H ocorrendo uma diminuição na relação Ca/Si e no pH.
- IV.  $\text{pH} < 10$ : Neste estágio as fases C-S-H e os outros componentes da hidratação estão completamente dissolvidos e pH cai para abaixo de 10. A composição da solução dos poros é governada por agregados minerais remanescentes (calcita por exemplo) e por possíveis minerais presentes na água.

Figura 6 - Demonstração esquemática do padrão de degradação do cimento hidratado em função do tempo.



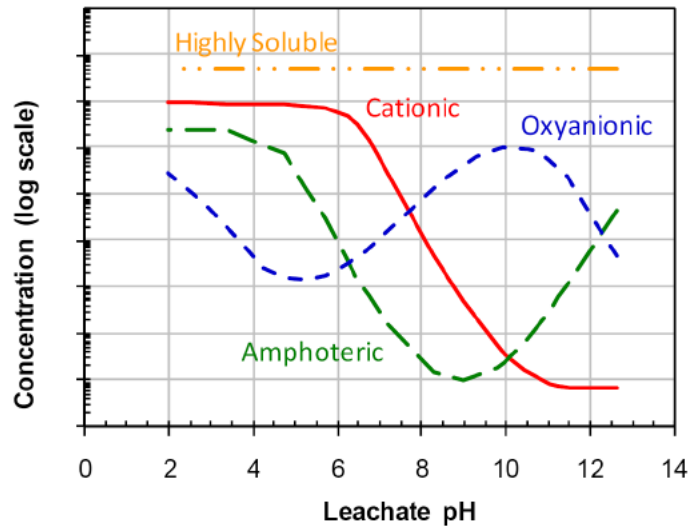
Fonte: Ochs, Mallants e Wang (2016).

O padrão comentado acima refere-se à situação em que o material cimentício é exposto à lixiviação/infiltração por água em condições de pH neutro. Entretanto, o material cimentício pode estar sujeito a condições de contato com a água com valores de pH variados, como é o caso da água do mar, água da chuva, água infiltrada no solo, condição de aterro e outras. Lu *et al.*, (2016) e Hartwich e Vollpracht (2017) observaram variações significativas quando comparado com água deionizada, na liberação de contaminantes da argamassa e do concreto (respectivamente) quando submetidos a testes de lixiviação simulando condições de chuva ácida, água do mar e água subterrânea (LU *et al.*, 2016) e diferentes fontes de água subterrânea e três tipos de água sintetizada (HARTWICH e VOLLPRACHT, 2017). Neste sentido observa-se a importância de realizar testes que se aproximem às condições ambientais com o objetivo de se obter um prognóstico mais realista.

A concentração de íons hidrogênio na solução dos poros ou no meio circundante tem maior influência na dissolução das fases minerais bem como na especiação dos contaminantes na solução aquosa e na extensão da adsorção ou troca iônica com superfícies reativas (conforme visto no item 2.3.1). Isso significa que a lixiviação de praticamente todos os contaminantes que são controlados pela solubilidade ou controlada por sorção, mostram que a liberação é dependente do pH. A forma geral das curvas de liberação em função do pH é representada na Figura 7. Os cátions, os ânions e os sais solúveis têm um padrão de lixiviação

distinto, causados por sua especiação química, e variam as ordens de magnitude em função do pH (VAN DER SLOOT e DIJKSTRA, 2004).

Figura 7 - Comportamento geral de lixiviação de três grupos de constituintes em função do pH.



Fonte: Método 1313 EPA (2013).

A maioria dos metais pesados formam hidróxidos catiônicos na água dos poros. De acordo com o gráfico, metais na forma catiônica são mais afetados por pequenas alterações no pH, tendo sua solubilidade reduzida drasticamente em meios com pH acima de 7. Já os metais na forma oxianiónica, como os arsenatos, cromatos e molibdatos, são menos influenciados pelo pH (ITRC, 2011).

Kogbara et al. (2012) verificaram que pequenas alterações no pH do meio causam grande variação na lixiviabilidade dos metais. O pH do sistema influencia na lixiviação, fixação e especiação dos metais em matriz solidificada/estabilizada (MALVYIA CHAUDHARY, 2006; SONG *et al.*, 2013)

Segundo Kosson et al (2014) os métodos mais indicados para avaliação da lixiviação para materiais cimentícios são o Método 1313 o qual estima o equilíbrio químico local e fornece informação a respeito da força motriz termodinâmica para o transporte de massa; e o Método 1315 que esclarece a natureza física do material sólido por fornecer informação sobre a taxa de lixiviação devido ao transporte de massa.

Sendo assim, tendo em vista a importância da influência do pH na liberação de metais conforme discutido nos tópicos 2.3 e 2.5, neste trabalho daremos ênfase à avaliação da

imobilização de metais na matriz cimentícia através da lixiviação com base na variação do pH do meio (teste dependente do pH).

## 2.6 MÉTODO 1313 EPA – INFLUÊNCIA DO PH NA LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES

### 2.6.1 Escopo do método

Criado pela USEPA em parceria com a *Vanderbilt University*, o Método 1313 ou também chamado de teste de extração, é um método utilizado para fornecer valores de parâmetros intrínsecos ao material que controlam a lixiviação de espécies inorgânicas sob condições de equilíbrio. Este método de ensaio destina-se a obter uma série de extratos de um material sólido (isto é, os eluatos), que podem ser usados para estimar a distribuição dos metais nas fases líquido-sólido (por exemplo, solubilidade, liberação, precipitação) em função do pH sob as condições laboratoriais descritas. Este método também fornece a capacidade de titulação ácido/base e tamponamento do material testado.

O uso conjunto das informações obtidas neste método com a modelagem da especiação geoquímica dos elementos pode contribuir para inferir as fases minerais que controlam a distribuição do contaminante nas fases líquida e sólida (*LSP – Liquid Solid Partiotining*) na estrutura dos poros do material sólido.

A concentração (mg/L por exemplo) dos eluatos obtidas é um indicativo de lixiviados em condições de campo em faixas comparáveis de pH para o caso em que o LSP é controlado pela saturação da fase aquosa do constituinte de interesse. Quando o LSP é controlado pela quantidade do constituinte presente no sólido que pode se dissolver (ou seja, para espécies altamente solúveis), a massa liberada (mg/kg), em vez da concentração, é indicativa das condições de campo (KOSSON *et al.*, 2002).

### 2.6.2 Interpretação do método

A concentração do constituinte no eluato (lixiviado) é plotada em função do pH final extraído, resultando em uma curva que representa a influência do pH na distribuição do metal nas fases líquida e sólida do material em uma ampla gama de pH. A forma da curva (relativo

ao ponto de concentração máxima e mínima) pode indicar a especiação geoquímica do constituinte na fase sólida em uma faixa de pH. A partir do resultado, ainda é possível estimar a fração de metais disponível para lixiviação a qual corresponde à concentração máxima liberada

A curva obtida pode representar uma das seguintes características do constituinte:

*Espécie catiônica:* normalmente possui máxima concentração na faixa de pH ácido e diminui em pH alcalino.

*Espécie anfotérica:* Possui comportamento semelhante a espécie catiônica, entretanto o decréscimo na concentração ocorre próximo a faixa de pH neutro e posteriormente ocorre um aumento na concentração com o aumento do pH. Pb, Cr(III) e Cu, por exemplo, são espécies que apresentam comportamento anfotérico.

*Espécie aniônica:* Normalmente apresenta uma variação mais discreta na concentração, tendo seu ponto máximo na faixa de pH neutro para levemente alcalino e diminuindo novamente em pH altamente alcalino.  $\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  são exemplos de espécies aniônicas.

*Espécies altamente solúveis:* Não apresenta variação em função do pH.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  são espécies altamente solúveis encontradas no cimento.

Modelos de especiação geoquímica podem ser utilizados para confirmar os dados obtidos neste teste e complementar com informações sobre as fases minerais, reações de adsorção e complexos solúveis que controlam a liberação dos constituintes (MARTENS et al., 2010). Além disso, uma análise da composição e estrutura mineralógica através de DRX e MEV contribuem para interpretação e incremento na discussão dos resultados obtidos.

Outra discussão que pode ser levantada a partir da aplicação do teste de dependência do pH, é a capacidade do material em neutralizar ácidos (ANC- Acid Neutralization Capacity), ou seja, a capacidade do material em resistir a mudança de pH ocasionada pela lixiviação ácida. Assim, quanto mais equivalentes ácidos um material neutraliza, mais eficaz ele é para a redução da mobilidade dos metais, já que a maioria das espécies metálicas se torna mais solúvel à medida que o pH diminui. Entretanto, um pH muito alcalino pode favorecer a liberação de metais anfóteros (CHEN *et al.*, 2009b)

### 2.6.3 Aplicação do Método 1313

A seguir serão abordados alguns trabalhos que avaliaram a influência do pH na liberação de metais presentes em matriz cimentícia. O Quadro 5 apresenta um resumo das condições experimentais utilizadas por alguns autores em estudos de influência do pH na liberação de contaminantes de matriz cimentícia.

Quadro 5 – Condições experimentais utilizadas em ensaios de avaliação da influência do pH na liberação de contaminantes. Continua

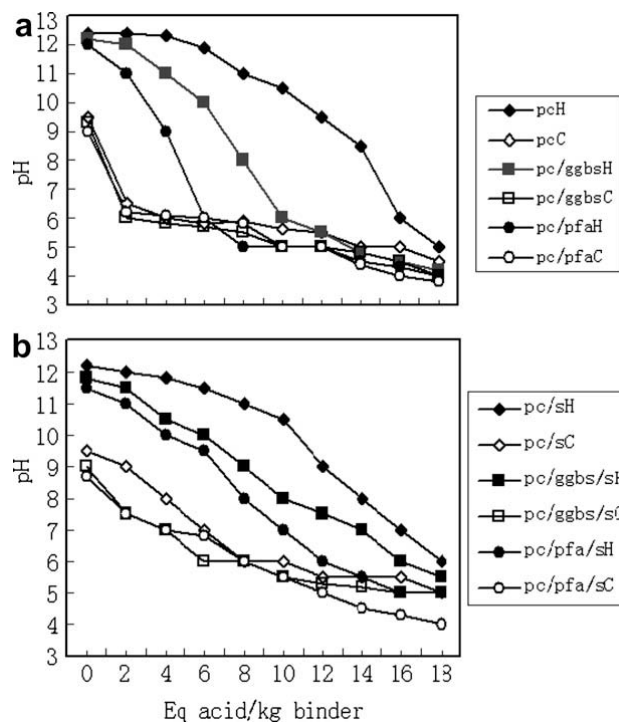
<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>Metais analisados</b>	<b>Análise ANC</b>	<b>Método</b>	<b>Dimensão partícula</b>	<b>L/S</b>	<b>Ácido</b>	<b>Tempo de contato e agitação</b>
Kosson <i>et al.</i> (2002)	-	-	-	Protocolo pH001.0 (pré teste)	< 2 mm	100 mL/g	HNO <sub>3</sub> 2N	20-30 min – agitação magnética
	-	-	-	Protocolo SR002.1 (pH dependet)	< 2 mm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 2N	48 h – câmara rotacional
Chen <i>et al.</i> (2009)	CP CP+FA80% CP+GGBS80%	-	Sim	Stegemann and Cote, 1990, 1996	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub>	48h - câmara rotacional
Peyronnard <i>et al.</i> (2009)	CP CP+FA50%	Ca, Si, Al, Fe, SO <sub>4</sub> , Cr, Cl, Zn	Sim	-	1 mm	4 mL/g	HNO <sub>3</sub> ( 0 a 3,8 M)	8 dias em shaker rotativo
Engelsen <i>et al.</i> (2010)	Agregado de concreto reciclado	Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V	Não	CEN 14429	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 1,8 a 3,6 M	48h – câmara rotacional
Martens <i>et al.</i> , (2010)	CP+CZP50 (pasta) a/c=0,5 CZP d=0 a 2 mm	Ca, Al, Pb, Mg, Na, K	Não	-	125 µm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> concentrado	24h
Chen <i>et al.</i> , (2012b)	Agregado de concreto reciclado	Cu, Cr, Zn	Sim	Kosson <i>et al</i> (2002)	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub>	48h - câmara rotacional
US EPA (2012)	-	-	-	Método 1313	<0,3 mm <2,0 mm <5,0 mm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 2N	24h - 48h -72h câmara rotacional

Sobiecka <i>et al.</i> , (2014)	CP CP+FA(10 a 60%)	Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Cr	Não	EN 14429 (2005)	-	-	-	48h
Chatain <i>et al.</i> , (2014)	Sedimento +10%cal +10%CP	Cu, Pb e Zn	Sim	Kosson et al (2002)	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub>	48h
Argane <i>et al.</i> , (2015)	Argamassa:CP + rejeito de mineração	Ca, Si, Mg, Al, K, Fe, Pb e Zn	Sim	Peyronnard (2009)	< 1mm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 0 a 0,2 M	8 dias – shaker
Hayes <i>et al.</i> , (2015)	Concreto: CP+ pó de filtro de fornos de cimento	Cr, V, Se e Hg	Não	Método 1313	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 2N	-
Mullauer <i>et al.</i> , (2015)	Concreto: CP+FA; CP+GGBS	Ca, Na, S, K, Al, Cr, Zn, V	Não	NEN 7341	< 125 µM	100 mL/g	HNO <sub>3</sub> 1M	-
Jarosikova <i>et al.</i> , (2017)	Escória de fundição de cobre	-	-	CEN 14997 (2006)	-	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 14M, 1M ou 0,1 M	48 h
Du <i>et al.</i> , (2018)	CP+FA (6 anos)	Na, K, Ca, Cl, SO <sub>4</sub> , Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	Sim	Método 1313	< 2mm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 2N	48h – Vibração
Keulen <i>et al.</i> , (2018)	Cimento AA com escória e FA	As, Mo, Se, V e Cr	Não	CEN 14997 (2006)	< 4 mm	10 mL/g	HNO <sub>3</sub> 1 N	48h – agitação contínua
Ladesma <i>et al.</i> , (2018)	-	-	-	EN 14429 (2015)	< 10mm	9 mL/g	HNO <sub>3</sub> 4M	48h – agitador magnético



Chen *et al.*, (2009b) estudaram a solidificação e estabilização do resíduo de galvanoplastia (lodo) em cimento Portland (PC) contendo diferentes frações de cinza volante pulverizada (PFA) ou escória granulada de alto forno (GGBS). A metodologia utilizada pelos autores para avaliar a capacidade de neutralização ácida (ANC) consistiu em uma adaptação do procedimento proposto por Stegemann e Côté (1991, 1996) onde 7 amostras trituradas de 21 g cada foram inseridas em garrafas de polietileno e submetidas a extrações paralelas com adições crescentes de ácido nítrico em uma relação líquido/sólido 10:1 g/mL. A Figura 8 mostra a capacidade de neutralização de ácido do material. A Figura 8a apresenta o resultado para as pastas de cimento Portland e com adições de escória granulada de alto forno ou cinza volante pulverizada comparando amostras hidratadas (H) e carbonatadas (C). A Figura 8b apresenta o resultado para as pastas com acréscimo do lodo (S).

Figura 8 - Curva de capacidade de neutralização ácida de pastas de cimento portland com adições de cinza volante pulverizada (PFA) e escória de alto forno (GGBS).



Fonte: CHEN *et al.*, (2009b).

É possível verificar que pastas de cimento Portland comum (pcH) possui maior capacidade de neutralização de ácidos e a carbonatação diminui este comportamento. A adição de escória e cinza volante diminuiu em 30 a 50% a capacidade de neutralização devido à maior produção de C-S-H e consumo de portlandita. A escória demonstrou melhor resistência do que a cinza volante pois apresenta maior quantidade de CaO em sua composição química.

A adição de lodo melhorou a ANC das pastas com adição de escória ou cinza volante e aumentou levemente a ANC do cimento Portland sozinho em adições de ácido maior que 14 eq/Kg em comparação com a pasta de cimento do gráfico (a). Com relação a liberação dos metais na faixa de pH entre 4 e 10, os cimentos com adições foram mais efetivos para imobilização de Ni, Cr e Cu, enquanto que o cimento Portland mostrou melhor resultado para fixação do Zn. Os metais Ni, Zn e Cu apresentaram comportamento catiônico enquanto Cr mostrou-se anfotérico apresentando grande liberações em pH em pH alcalino (>7) e pH ácido (<5).

Peyronnard *et al.*, (2009) utilizaram análise de neutralização ácida diferencial (dANC), análise química do lixiviado e estudo mineralógico (DRX e MEV-EDS) para investigar a relação entre a mineralogia e o comportamento da lixiviação de um lodo de galvanoplastia (neutralizado com hidróxido de sódio) contaminado artificialmente com zinco e cromo e estabilizado e solidificado com cimento Portland e cinza volante pulverizada (PFA). As formulações utilizadas neste estudo estão indicadas na Tabela 13. As amostras foram curadas durante 28 dias e após este tempo as reações de hidratação foram interrompidas através da imersão da amostra em acetona por um período de 24 h.

Tabela 13 - Formulações das amostras estudadas por Peyronnard et al. (2009).

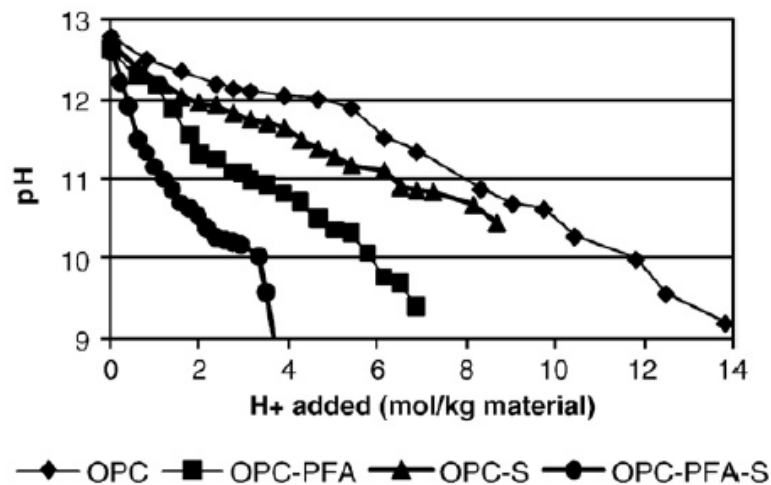
Nomenclatura	OPC (g)	PFA (g)	Lodo seco (g)	Água (mL)
OPC	100	0	0	40
OPC-PFA	50	50	0	40
OPC-S	86,8	0	13,2	46
OPC-PFA-S	43,4	43,4	13,2	48

Fonte: Peyronnard et al (2009).

A análise diferencial de neutralização ácida consistiu inicialmente em um teste ANC comum com 20 extrações, uma relação líquido/sólido de 4 L/kg, com adições de ácido de 0 a 3,8 mol/L, com um tempo de contato de 8 dias. A análise diferencial ( $dH^+/dpH$ ) foi baseada no método proposto por Glass e Buenfeld (1999). A derivada da curva de titulação ( $dH^+/dpH$ ) gera um espectro de picos discretos resultantes da dissolução de um mineral específico da matriz, permitindo uma interpretação mineralógica do comportamento da lixiviação. Ou seja, é uma análise semi-quantitativa que pode auxiliar na identificação das fases de hidratação do cimento que governam o comportamento da lixiviação. A área abaixo de cada pico representa a quantidade de ácido necessária para dissolução da fase relatada. Observando a Figura 9, que apresenta os resultados do procedimento de titulação de ácido, é possível concluir que as

amostras de cimento Portland puro possuem maior resistência ao ácido assim como foi obtido por Chen *et al.*, (2009b). A perda de capacidade de neutralização ácida das amostras com adição de PFA e lodo pode ser explicada, no caso da PFA pelo aumento das reações pozolânicas consumindo portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), a qual é responsável por neutralizar o ataque ácido e, no caso do lodo pela inibição das reações de hidratação causado pelo zinco presente no lodo.

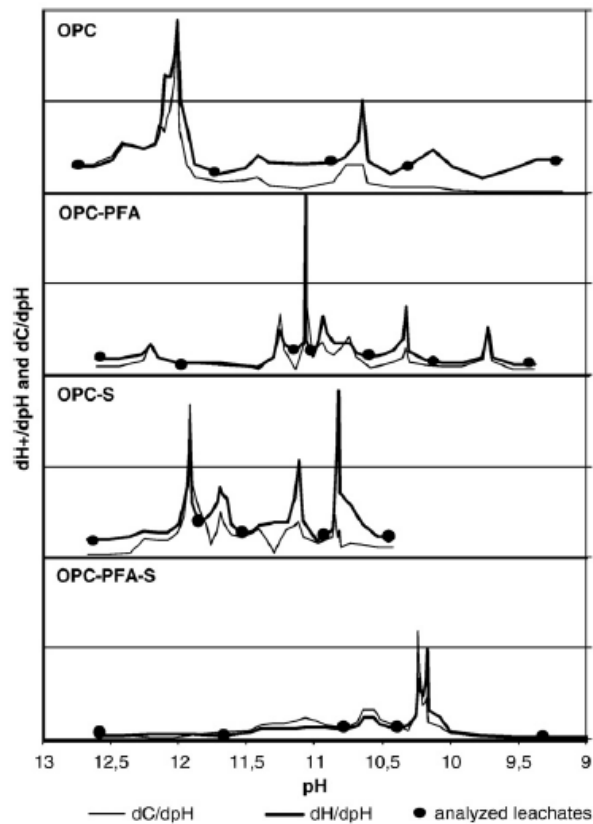
Figura 9 - Curva de titulação das amostras analisadas por Peyronnard *et al.*, 2009.



Fonte: Peyronnard *et al.*, (2009).

A partir da Figura 10 é possível observar os resultados da dANC obtidos para as quatro composições (OPC, OPC-PFA, OPC-S, OPC-PFA-S) e confirmar o padrão de perda da capacidade de neutralização ácida identificado na Figura 9. O espectro do OPC consiste em cinco picos de pH em torno de 12,4, 12,1, 11,4, 10,6 e 10,1 que representam a dissolução de 5 hidratos principais: portlandita em pH em torno de 12,1, etringita em pH entre 11 e 10 e C-S-H em pH menor que 10.

Figura 10 - Espectro da análise diferencial em termos de pH e condutividade.

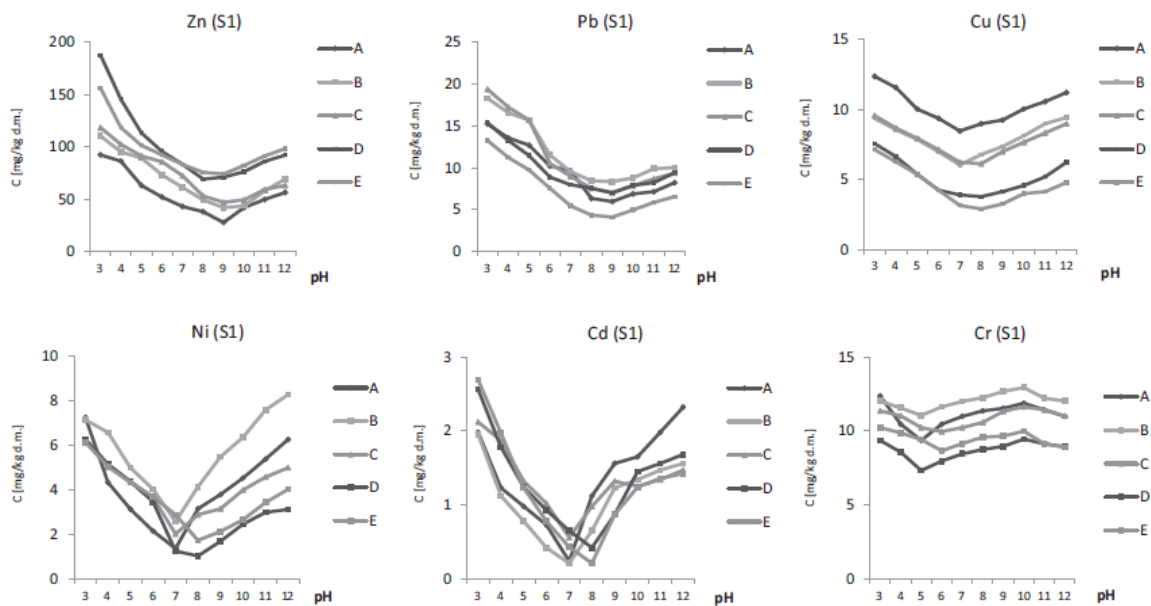


Fonte: Peyronnard *et al.*, (2009).

Sobiecka, Obraniak e Atizar-Ladislaio (2014) avaliaram a influência do pH na imobilização de metais em pastas de cimento (água/ligante = 0,5) com diferentes concentrações de cinza volante obtida da incineração de resíduo hospitalares (HSWI). As substituições de cimento por cinza foram de 10% (A), 20% (B), 40% (C), 50% (D) e 60% (E). O teste de lixiviação com variação do pH foi conduzido conforme a norma europeia EN 14429 (2005) com tempo de contato de 48h, utilizando água natural e variando o pH de 3 a 12. Os resultados obtidos pelos autores, apresentados na Figura 11, indicam que um alto teor de substituição do cimento Portland (60% em peso) resultou na maior imobilização de  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , enquanto que um baixo teor de cinzas na mistura (10% em peso) resultou em menor lixiviabilidade de modo geral, principalmente do  $Zn^{2+}$ . Quando as cinzas e o cimento Portland foram misturados em proporções iguais (50% em peso), uma maior imobilização foi observada para  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ . Valores de pH neutro a fracamente alcalino, dentro do intervalo de pH 7 a 8, resultaram na menor lixiviabilidade dos metais pesados devido a formação de hidróxidos insolúveis. Em pH altamente alcalino, os metais podem formar íons

complexos solubilizar e lixiviar do material sólido. Amostras com alto teor de cinza apresentaram baixa relação Ca/Si (0,9) o que torna a superfície do C-S-H negativa promovendo a fixação de cátions (íons metálicos positivos). Nessa situação, em meio alcalino, os metais são lixiviados como hidróxidos, enquanto que em meio ácido ocorre a dissolução da superfície do C-S-H, liberando os cátions fixados e solubilizando ânions.

Figura 11 – Liberação dos íons Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Cr de amostras cimentícias contendo diferentes teores de cinza volante HSWI.



Fonte: Sobiecka, Obraniak e Atizar-Ladislaw (2014).

## 2.7 SÍNTESE

A matriz cimentícia se mostra uma boa alternativa para imobilização da maioria dos íons metálicos devido sua natureza alcalina, gerando compostos metálicos pouco solúveis. Os íons metálicos podem ser imobilizados na matriz cimentícia por diferentes mecanismos, sendo eles, adsorção, precipitação e micro ou macro encapsulação e até mesmo podem substituir alguns elementos dos compostos formados durante a hidratação do cimento.

A relação Ca/Si da matriz cimentícia influencia na carga superficial do C-S-H formando durante a hidratação do cimento. Um baixa relação Ca/Si ( $< 1,0$ ) apresenta carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions. Já o C-S-H com elevada relação

Ca/Si (>1,2) possui carga superficial positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Essa relação Ca/Si pode ser alterada substituindo o cimento Portland por adições minerais com diferentes teores de SiO<sub>2</sub> e CaO.

Ainda, alguns autores vêm estudando a contribuição de adições minerais com potencial adsorptivo na redução da lixiviação de contaminantes da matriz cimentícia. A cinza de casca de arroz (CCA) já é reconhecida como um bom adsorvente de íons metálicos devido a sua elevada área superficial específica e porosidade. Já a cinza pesada in natura (CZP), oriunda da queima de carvão, é pouco estudada como adsorvente de metais, apesar da sua composição química apresentar aluminas e silicatos.

Para avaliação da lixiviação dos íons metálicos, alguns autores acreditam que métodos que estudam apenas uma condição do meio lixiviante (um valor de pH, por exemplo), não abrangem as diversas condições em que o material cimentício pode ser submetido, como por exemplo, chuva ácida, deposição em aterros, exposição ao tempo, entre outros. Dessa forma o Método 1313 (US EPA, 2012) é recomendado para estimar a concentração de contaminantes liberada em uma faixa de pH (2 a 13) a qual é suficiente para abranger condições ambientais necessárias para uma avaliação ambiental mais completa.

Desta forma foram utilizadas duas porcentagens de substituição do cimento Portland pela CCA e CZP, 20 e 40%, a fim de produzir pastas cimentícia contendo C-S-H com diferentes relações Ca/Si e conseqüentemente, diferentes cargas superficiais. Para contaminação das pastas, foram escolhidos íons metálicos Zn<sup>2+</sup> e Cr<sup>6+</sup>, por apresentaram comportamento catiônico e aniônico, respectivamente e assim, ser observado efeitos diferentes de retenção na matriz cimentícia com diferentes cargas superficiais. A capacidade de adsorção das cinzas também foi avaliada com o intuito de verificar o seu potencial adsorptivo para os metais estudados e se essas cinzas atuam como adsorventes dentro da matriz cimentícia.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada nesta pesquisa consistiu em 5 etapas principais, conforme mostrado na Figura 12:

1) Caracterização dos materiais com relação a sua microestrutura e composição, visando identificar características importantes dos materiais que possam influenciar nas reações de hidratação do cimento e na adsorção e imobilização dos metais.;

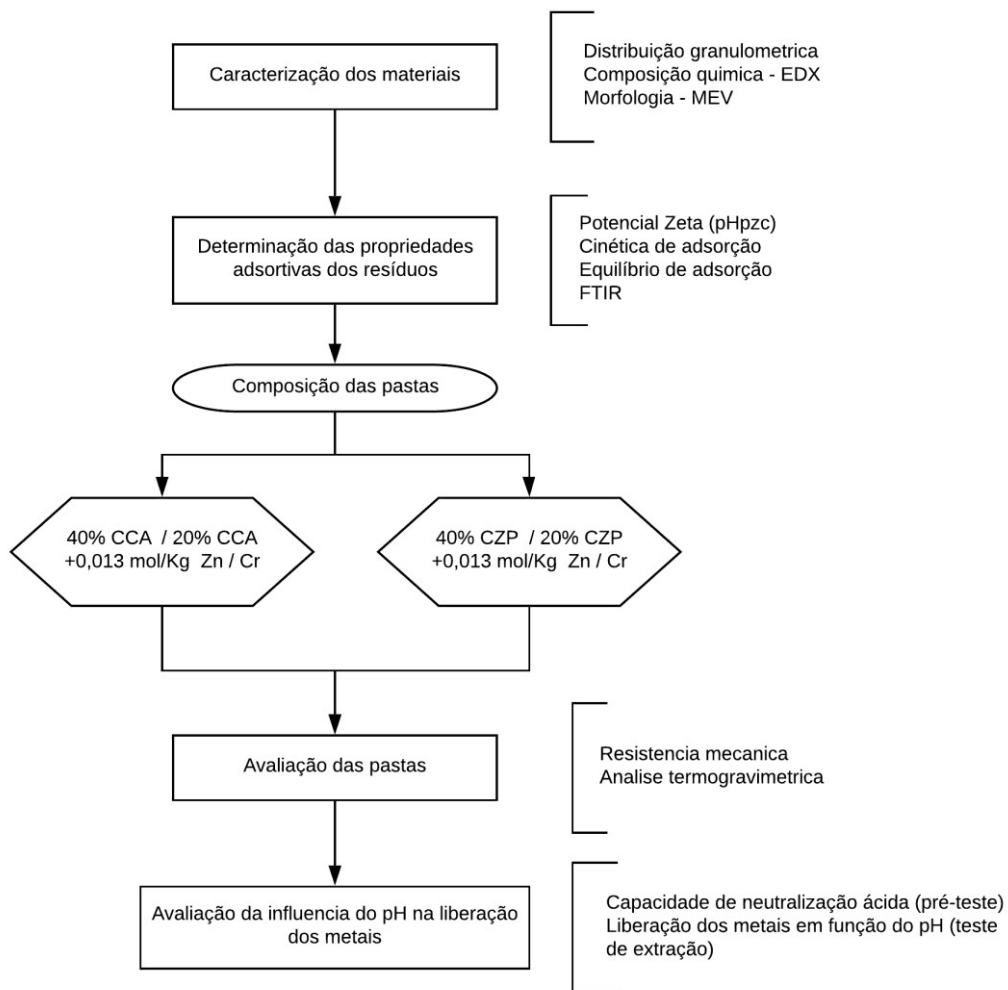
2) Determinação das propriedades adsorptivas das cinzas com o intuito de identificar uma possível relação da capacidade de adsorção com a imobilização dos metais na matriz cimentícia;

3) Produção das amostras;

4) Avaliação das pastas no estado endurecido quanto a verificação dos produtos de hidratação formados e a resistência mecânica.

5) A influência do pH no comportamento da liberação de metais e a capacidade tampão do material.

Figura 12 – Fluxograma do programa experimental.



Fonte: a autora (2019).

## 3.1 MATERIAIS

### 3.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado foi o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) por não apresentar adições minerais que poderiam influenciar nos resultados, apenas um teor máximo de 5% de material carbonáceo.



### 3.1.2 Cinza de Casca de Arroz

A cinza de casca de arroz (CCA) utilizada é proveniente do município de Alegrete, Rio Grande do Sul, obtida após queima controlada em leito fluidizado. O material foi utilizado in natura, apenas seco em estufa durante 24 horas a  $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  e armazenado em saco plástico e acondicionado em recipiente vedado.

### 3.1.3 Cinza Pesada

A cinza pesada (CZP) utilizada foi fornecida pelo Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, situado na cidade de Capivari de Baixo em Santa Catarina.

Este material foi submetido a secagem por 24 horas a  $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  e posteriormente moído em moinho de bolas AMEF, modelo AMBI 480x400, em processos de cinco ciclos sucessivos de 90 minutos cada, em rotação de 100 rpm, conforme estabelecido por Tambara (2016). Após a moagem o material foi armazenado em saco plástico e acondicionado em recipiente vedado.

### 3.1.4 Metais

Nesta pesquisa foram utilizados dois sais metálicos reagentes de padrão analítico (P.A) para simular o efeito dos contaminantes  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nas pastas cimentícias e na capacidade de adsorção das cinzas (Cinza de Casca de Arroz – CCA e Cinza Pesada – CZP), sendo utilizado os sais cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) e nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), respectivamente.

#### 3.1.4.1 Solução metálica para produção das pastas cimentícia

Nas pastas cimentícias, os metais foram adicionados na concentração de 0,013 mol/Kg de ligante (cimento+cinza). A título de comparação, a concentração de 0,013 mol/Kg equivale a 850 mg/Kg de Zn e 676 mg/Kg de Cr. A solução metálica foi preparada no mesmo dia da moldagem seguindo o seguinte procedimento: pesou-se o sal metálico conforme a massa calculada com base quantidade total de ligante do traço, na massa molar e pureza do sal metálico (Quadro 6); misturou-se o sal com água destilada e deionizada calculada com base na relação água/ligante do traço da amostra, mantendo em agitação por cerca de 15 min em agitador magnético.

Quadro 6 – Características dos sais metálicos utilizados.

	<b>Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>
Massa molar do elemento (g/mol)	52	65,38
Massa molar do sal (g/mol)	234,03	297,47
Pureza (%)	99,8	98

Optou-se por usar a concentração em mol/Kg para que fosse inserida a mesma quantidade de mols de cada metal, visto que o elemento com maior massa molar seria menos concentrado em número de mols. Por exemplo, o zinco, com massa molar igual a 65,38 g/mol, estaria presente na amostra em uma quantidade menor em número de mols do que o cromo com 52 g/mol. O Quadro 7 apresenta a comparação do número de mols dos traços se fossem calculados em mg/Kg. A base de comparação foi a concentração de 700 mg/Kg a qual foi definida inicialmente para ser a concentração estudada nesta pesquisa.

Quadro 7 – Comparação do número de mols dos metais nos traços calculados para concentração de 700 mg/Kg.

<b>Traço</b>	<b>n° de mols – 700 mg/Kg</b>	
	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>
CCA40%	0,025102	0,031217
CZP40%	0,025102	0,031217
CCA20%	0,027195	0,03382
CZP20%	0,027003	0,03382
REFCPV	0,029827	0,036424

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Caracterização das materiais primas

Os materiais utilizados foram caracterizados quanto a sua massa específica, granulometria, composição química em teor de óxidos área superficial específica e morfologia superficial. O Quadro 8 apresenta um resumo dos ensaios realizados com a finalidade do uso de cada procedimento e ensaio. Os procedimentos são detalhados adiante.

Quadro 8- Procedimentos para caracterização dos materiais estudados.

Ensaio	Procedimento/Equipamento	Objetivo
Massa específica	Cimento Portland: ABNT NBR 16605:2017 – Método Le Chatellier CCA e CZP - Método Picnômetro.	Determinar a massa específica dos materiais estudados.
Granulometria	Analizador de difração à laser Microtrac s3500.	Obter a distribuição granulométrica das cinzas estudadas.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Realizado no equipamento HITACHI TM_1000, na amostra recoberta com ouro (Au), voltagem 15kV.	Observar a morfologia superficial das cinzas estudadas.
Espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX)	Equipamento marca Shimadzu modelo 700 HS.	Obter a composição química das cinzas em teor de óxidos.

### 3.2.1.1 Massa específica

A massa específica do Cimento Portland CPV-ARI foi determinada pelo frasco volumétrico de *Le Chatellier* com base no procedimento da norma ABNT NBR 16605:2017. Para a CCA e CZP utilizou-se o Picnômetro para determinação da massa específica pela Equação 1.

$$D = \frac{m}{P_{H_2O} - [(P_{H_2O} + m) - m]} \quad (1)$$

Onde,  $m$  é a massa da amostra seca em gramas,  $P_{H_2O}$  é o peso do picnômetro com água e  $P_{H_2O} + m$  é a massa do picnômetro com água e a amostra.

### 3.2.1.2 Composição química

A composição química em teor de óxidos do CPV-ARI, CCA e da CZP foi obtida por Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo 700 HS, da marca Shimadzu do laboratório ValoRes.

A Perda de Massa ao Fogo (P.F) foi determinada em mufla disponibilizada pelo Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da UFSC. A taxa de aquecimento da

mufla foi de 100 °C por minuto até 900 °C, permanecendo nessa temperatura por o período de 1 h.

### **3.2.1.3 Distribuição Granulométrica**

A distribuição granulométrica das cinzas foi obtida por meio de um analisador de difração à laser Microtrac modelo s3500 do Laboratório Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC. O intervalo de detecção foi compreendido entre 0,28 e 1.408 µm e realizado em triplicata.

### **3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das cinzas estudadas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento HITACHI\_TM\_1000 na amostra em pó (<150µm) recoberta com ouro (Au), voltagem 15kV.

## **3.2.2 Determinação do potencial de adsorção das cinzas**

O potencial adsorptivo das cinzas foi determinado com o intuito de identificar uma possível relação da capacidade de adsorção das cinzas com a imobilização dos metais nas matrizes cimentícias estudadas, obtida pelo teste de influência do pH.

Para isso foram conduzidos experimentos de adsorção em meio líquido com a finalidade de definir o tempo para atingir o equilíbrio (cinética de adsorção) e a capacidade de adsorção (ponto de equilíbrio de adsorção). Também foi determinado e analisado o potencial zeta, ponto de carga zero e grupos funcionais das cinzas antes e após a adsorção.

### **3.2.2.1 Cinética de Adsorção**

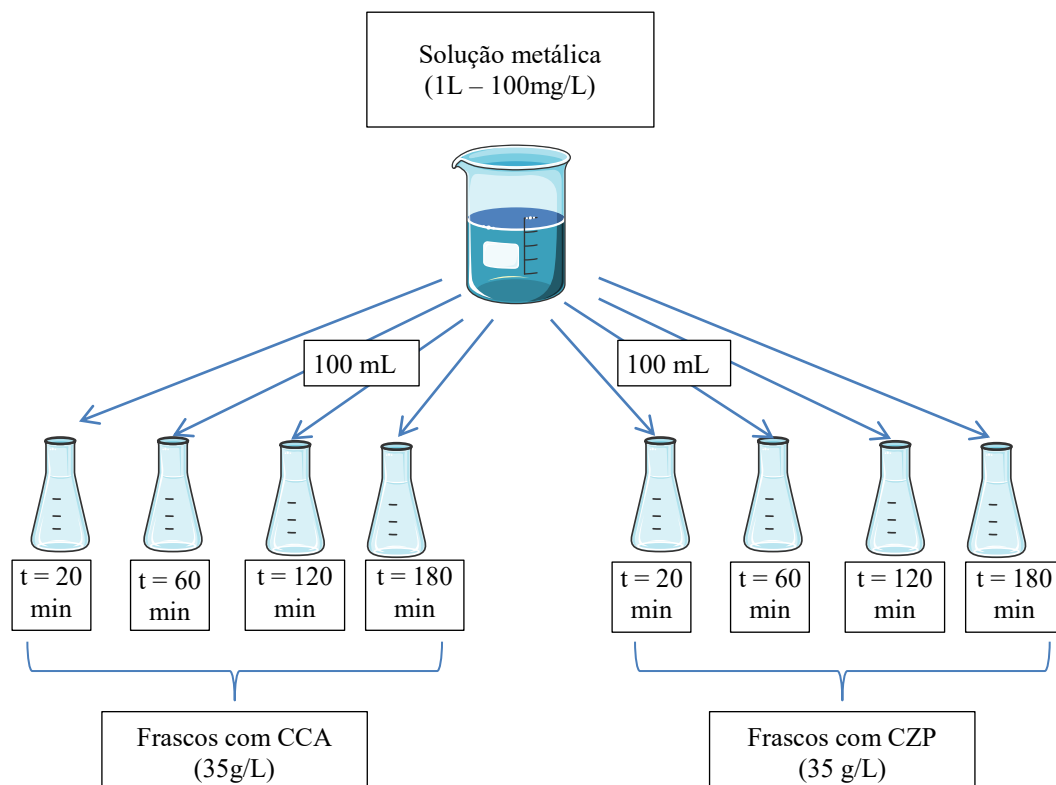
A partir do estudo da cinética foi possível determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio da reação, ou seja, o tempo em que a taxa de remoção ou % adsorvida passou a ser constante. Para a realização do experimento de cinética foram verificados quatro intervalos de tempo: 20, 60, 120 e 180 min. A concentração inicial do metal foi de 100 mg/L (adsorvato) e 35 g/L de cinza (adsorvente). O pH da solução metálica inicial foi ajustado para 2 na solução de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e para 5,5 na solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> visto que estes são os valores de pH ideal para adsorção desses íons metálicos nas cinzas estudadas, conforme apontado na revisão bibliográfica. Foi adicionado 100 mL da solução metálica inicial e 3,5 g de cinza em cada

frasco Erlenmeyer correspondente a cada intervalo de tempo. Os frascos foram vedados e mantidos em agitação em um agitador de mesa em sala climatizada a 23 °C durante o tempo necessário. Ao final de cada tempo, o frasco correspondente a cada tempo foi retirado da agitação e o líquido separado do sólido por filtração a vácuo em filtro com abertura de 8 µm para determinação da concentração do metal por EDX ( $C_e$ ). A % adsorvida foi calculada pela Equação 2 e gerado o gráfico tempo *versus* % adsorvida.

$$\% \text{ Adsorvida} = \frac{(C_o - C_e) \cdot 100}{C_o} \quad (2)$$

Onde,  $C_o$  é a concentração inicial da solução metálica em mg/L e  $C_e$  a concentração final no equilíbrio em mg/L obtida após a adsorção e filtração. A Figura 13 ilustra o procedimento empregado para determinação da cinética de adsorção da CCA e CZP para os metais  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$ .

Figura 13 - Esquema do procedimento empregado para determinação da cinética de adsorção da CCA e CZP.



Fonte: a autora (2019).

Para investigar o processo de adsorção dos íons metálicos pela CCA e CZP, foram utilizados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) os quais são amplamente estudados e abordados na literatura.

#### 3.2.2.1.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo matemático de pseudo-primeira ordem é descrito pela Equação 3. Este modelo desenvolvido por Lagergren (1898) considera que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e o número de sítios ativos de sólidos.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Após a integração da Equação 3 e aplicando-se condições de contorno:  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_t, t = t$  obtém-se a equação 4.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Onde,  $q_e$  e  $q_t$  são a quantidade adsorvida (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente; e  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Com o ajuste linear de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  obteve-se os valores de  $k_1$  e  $q_e$  pela inclinação e intersecção da reta, respectivamente.

#### 3.2.2.1.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo matemático de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação 5. Este modelo desenvolvido por Ho e McKay (1999) considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade adsorvida no equilíbrio e da quantidade do soluto adsorvida na superfície do adsorvente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Integrando a Equação 5 do mesmo modo que a Equação 3, obtém-se a equação 6.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Onde,  $q_e$  e  $q_t$  são a quantidade adsorvida (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente; e  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Com o ajuste linear de  $1/q_t$  versus  $t$  obteve-se os valores de  $k_2$  e  $q_e$  pela intersecção e inclinação da reta, respectivamente.

### 3.2.2.2 Ponto de equilíbrio de adsorção

Foi verificada a capacidade de adsorção da cinzas estudadas em um ponto de equilíbrio de adsorção, utilizando um tempo maior do que o definido no experimento de cinética e na concentração de 200 mg/L. Assim, para cada cinza foi adicionado 100 mL da solução metálica a 200 mg/L, com o pH ajustado para 5,5 na solução de zinco e pH 2 na solução de cromo, e 3,5 g de cinza (35 g/L). Os frascos ficaram sob agitação constante (120 rpm) em agitador de mesa em sala climatizada (23°C). Após o tempo de contato de 240 min, separou-se o líquido do sólido por filtração a vácuo utilizando filtro com abertura 0,8 µm e determinou-se a concentração residual do metal no meio líquido ( $C_e$ ) por EDX. A quantidade de metal adsorvido foi determinada pela Equação 7.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g);  $C_o$  e  $C_e$  a concentração inicial e no equilíbrio do metal no meio líquido (mg/L), respectivamente;  $V$  o volume da solução (L), e  $m$  a massa de adsorvente (g).

### **3.2.2.3 Potencial Zeta em função do pH**

O Potencial Zeta é uma propriedade física que exhibe uma partícula em suspensão. É uma propriedade muito importante em trabalhos de adsorção, pois, a partir dele, é possível determinar a carga superficial do adsorvente em função do pH do meio e assim identificar os tipos de íons (cátions ou ânions) que são adsorvidos com maior facilidade em determinado valor de pH. Ou seja, um potencial zeta igual a zero em pH 6 - ponto isoelétrico (IEP) ou ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) - quer dizer que, em um meio onde o pH é maior que 6, a carga do material é negativa e assim tende a atrair cátions, abaixo de 6 a carga superficial é positiva e tende a atrair ânions.

Neste trabalho, o Potencial Zeta foi analisado em função do pH (2 a 12) em equipamento Zetasizer Nanosizer da marca Malvern acoplado a um titulador MPT-2 da mesma marca no laboratório LINDEM metro. Foram preparadas suspensões em água destilada e deionizada com uma concentração de sólidos de 0,1% contendo CCA e CZP antes e depois do procedimento de ponto de equilíbrio de adsorção com os metais (CCA+Zn e CZP+Cr), As mostras apresentaram pH inicial na faixa de 7 a 8 e foi utilizado HCl (1, 0,5 e 0,1 M) e NaOH (1 M) para alcançar todos os valores de pH.

Este ensaio teve como objetivo obter o ponto isoelétrico (IEP), ou seja, o pH em que a carga superficial da partícula é zero ( $pH_{PZC}$ ) e confirmar a especificidade da adsorção pela mudança da curva de potencial zeta da amostra antes e após a adsorção.

### **3.2.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR**

A análise de FTIR foi realizada nas cinzas in natura e no material sólido, seco em estufa a 100 °C por 24 h, obtido após o procedimento de ponto de equilíbrio de adsorção a fim de verificar os grupos funcionais responsáveis pela adsorção do metal comparando com o espectro das cinzas in natura. As amostras foram pastilhadas com KBr de alta pureza e analisadas no espectrômetro FTIR, Agilent, modelo Carry660 na Central de Análises da Engenharia Química. Para cada amostra foi realizado a média de 28 varreduras no intervalo 4000 - 400  $cm^{-1}$  e resolução de 4  $cm^{-1}$ .

### **3.2.3 Produção das pastas cimentícias**

Foram produzidas pastas de cimento com substituições de 20 e 40% em volume de cimento por cinza de casca de arroz (CCA) ou cinza pesada (CZP) com uma relação



água/ligante (cimento+cinza) de 0,35 para todos os traços. Para determinação da relação água/ligante foi realizado estudo para obtenção da pasta de consistência normal de acordo com a NBR 16606 e optou-se por uma relação a/l intermediária já que a pasta referência necessitou de a/l=0,3 e a pasta com 40% CCA demandou maior quantidade de água chegando a uma relação a/l = 0,41. No Apêndice A é possível verificar a quantidade de material utilizada em cada traço. O Quadro 9 apresenta a nomenclatura utilizada nas amostras produzidas.

Quadro 9 – Nomenclatura das amostras produzidas com relação água/ligante 0,35.

Metal	Conc. (mol/Kg)	CCA		CZP		CP V - Referência 0%
		20%	40%	20%	40%	
Zn	0,013	CCA20Zn	CCA40Zn	CZP20Zn	CZP40Zn	REFZn
Cr	0,013	CCA20Cr	CCA40Cr	CZP20Cr	CZP40Cr	REFCr
Sem metais						
		REF CCA 20%      40%		REF CZP 20%      40%		REF CP V 100%
		REFCCA20	REFCCA40	REFCZP20	REFCZP40	REFCPV

As misturas foram realizadas em misturador mecânico com rotação planetária seguindo o procedimento de mistura da NBR 16606. Primeiramente adicionou-se a água na cuba e depois os materiais secos. Para os traços com 40% de CCA, foi necessário ao final, 1 min a mais de mistura mecânica em velocidade rápida. Nos traços com contaminação, com o intuito de simular o processo de adsorção, o procedimento de mistura seguiu a seguinte ordem: 1) adicionou-se a solução metálica à cuba, 2) adicionou-se a cinza, 3) agitou-se por 20 min em velocidade baixa, 4) adicionou-se o cimento e seguiu o procedimento normal de agitação.

Os corpos de provas foram moldados em moldes de acrílico em 3 conjuntos com 6 cilindros com dimensões 2Ø x 4 cm cada, totalizando 18 corpos de prova. Os moldes permaneceram em caixa térmica de isopor durante os 28 dias de cura.

### 3.2.4 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em um prensa universal da marca Instron modelo 5569 do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Engenharia Civil da UFSC. A escala de velocidade foi de 0,005 a 5 mm/min. Com uma taxa de carregamento de 0,50 MPa/s. O ensaio foi realizado em corpos de prova cilíndricos com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura utilizando 9 corpos de prova com 28 dias.

### 3.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) tiveram por objetivo estimar o teor de hidratos (água quimicamente combinada), de hidróxido de cálcio (portlandita remanescente) e de carbonato de cálcio nas pastas REFPCV, REFCr, REFZn, CCA40Zn, CZP40Zn, CCA40Cr e CZP40Cr com 28 dias, moídas a uma dimensão inferior a 0,75  $\mu\text{m}$  em almofariz e pistilo de cerâmica. O ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Engenharia Civil da UFSC, utilizado foi um analisador térmico simultâneo TG/DSC (SDT Q600- TA Instruments) com uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  numa faixa de temperatura de 20 a 1000  $^{\circ}\text{C}$  e massa inicial de amostra de 18 a 20 mg.

Para o cálculo dos teores, os percentuais de perda de massa correspondentes a faixa de temperatura de degradação dos compostos foram multiplicados pelas respectivas relações molares conforme apresenta o Quadro 10.

Quadro 10 – Relação molar e faixa de temperatura de degradação dos compostos analisados por análise termogravimétrica.

Composto degradado	Relação molar	Faixa de degradação ( $^{\circ}\text{C}$ )
Água quimicamente combinada (AQC): C-S-H, fases aluminato, compostos de magnésio	-	35 a 400
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandita)	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O} = 4,11$	400 a 500
$\text{CaCO}_3$ – Composto carbonáceos, carbonatação	$\text{CaCO}_3/\text{CO}_2 = 2,27$	500 a 900

Conforme recomendado por Taylor (1997), as perdas de massa foram também corrigidas para a mesma base de não voláteis como forma de adequar os resultados para a

análise comparativa. Sendo assim, a massa residual de cada amostra foi normalizada para 100% e gerado o fator de normalização, o qual multiplicou os teores obtidos.

### 3.2.6 Avaliação da influência do pH na liberação dos metais

A influência do pH na liberação dos metais da matriz cimentícia foi avaliada utilizando o procedimento do Método 1313 do protocolo LEAF- *Leaching Environmental Assessment Framework* elaborado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 2012) em parceria com a Vanderbilt University e outros colaboradores. Foi utilizado o programa *LeachXS Lite* fornecido pela *Vanderbilt University* para registrar os dados e realizar o planejamento dos ensaios.

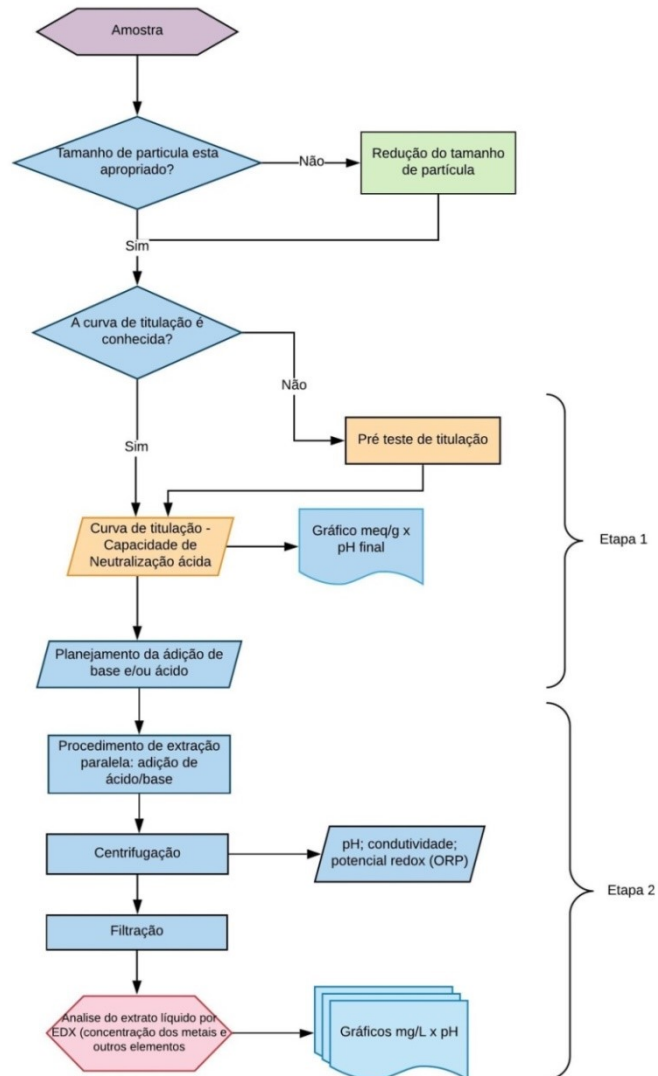
A Figura 14 ilustra o esquema do teste. O procedimento consistiu em duas etapas principais: 1) Pré teste onde se determinou a quantidade de ácido necessária para alcançar os valores de pH alvo em que as amostras foram submetidas e; 2) Teste de extração onde se obteve a Capacidade de Neutralização Ácida (ANC) das amostras e foi avaliada a influência do pH na liberação de íons metálicos das amostras. A faixa de pH avaliado foi de 2 a 13 onde cada valor representa uma condição ou comportamento do elemento analisado conforme descreve o Quadro 11.

Quadro 11 – Condição ou comportamento avaliado em cada pH alvo.

pH alvo	Descrição
13,0	Limite superior (condições de campo) para elementos anfotéricos.
12,0	Alcance máximo na faixa alcalina para elementos anfóteros / pH natural da amostra cimentícia.
10,5	Substituto caso o pH natural caia em um dos pH's alvo.
9,0	Menor concentração para a maioria dos elementos catiônicos e anfotéricos.
8,0	pH final de materiais alcalinos carbonatados.
7,0	Região de pH neutro; elevada liberação de elementos oxiânicos.
5,5	Faixa típica inferior de aterros sanitários industriais.
4,0	Limite inferior de pH típico de cenário de aterro sanitário.
2,0	Fornecer o teor total ou disponível dos elementos analisados.

Fonte: Método 1313 (US EPA, 2012).

Figura 14 – Procedimento do ensaio de influência do pH.



Fonte: Método 1313 (US EPA, 2012) adaptado.

### 3.2.6.1 Pré teste

O pré teste determina a quantidade de ácido que se deve adicionar para que se atinja cada valor de pH descrito no Quadro 11. A quantidade de ácido determinada (meq/g) foi utilizada para realizar a etapa seguinte, de extração dos elementos.

O Pré teste foi realizado apenas nas amostras referência sem adição de metal com base na hipótese de que o metal não causaria alteração significativa no comportamento do material às diferentes adições de ácido. Foram conduzidas 6 extrações paralelas em frascos Erlemmeyer de PEAD com tampa. Em cada frasco foram colocadas 8 g de amostra de pasta

moída (< 0,3 mm) e seca, e quantidades variadas de HNO<sub>3</sub> 2,5 N (0 a 14 meq/g) ou KOH 1 N e água destilada e deionizada, mantendo uma relação líquido/sólido de 10 mL/g. O volume de ácido adicionado foi calculado utilizando a Equação 8.

$$V = \frac{meq}{N} \quad (8)$$

Onde,  $V$  é o volume de ácido ou base a ser adicionado em mL;  $meq$  (miliequivalente) é a quantidade em grama de ácido; e  $N$  é a normalidade do ácido ou base utilizado.

Os frascos foram mantidos sob agitação em agitador de mesa por um período de 20 h a 128 rpm. Ao final do tempo, a solução foi filtrada a vácuo com papel filtro 0,8 µm e mensurado o pH. Plotou-se o gráfico quantidade de ácido *versus* pH final (meq/g x pH) na planilha de cálculo disponibilizada pelo Programa LeachXs onde pôde-se determinar a quantidade de ácido que deve-se adicionar para atingir cada valor de pH indicado no Quadro 11, para avaliar a liberação dos metais (Zn<sup>+2</sup> e Cr<sup>+6</sup>) e outros íons em função do pH. O Quadro 12 apresenta as condições utilizadas para realização do Pré teste.

Quadro 12 – Condições experimentais do ensaio pré teste.

Quantidade de amostra	8 g
Tamanho de partícula da amostra	85% < 0,3 mm
Ácido utilizado	2,5 N HNO <sub>3</sub>
Base utilizada	1 N KOH
Quantidade de ácido	0 a 14 meq/g
Tempo de contato	20 h
Agitação	128 rpm – Shaker de mesa
Relação Líquido/Sólido	10 mL/g
Traços avaliados	REFCPV, CCA40%, CZP40%, CCA20%, CZP20%

### 3.2.6.2 Teste de extração

O teste de extração, o qual avalia a influência do pH na liberação dos íons metálicos e outros elementos, foi realizado apenas nos traços com adição dos metais Zn e Cr. O ensaio consistiu em adicionar quantidades de ácido e base estabelecidas pelo Pré teste em uma quantidade fixa de amostra de pasta moída (< 0,3 mm), mantendo uma relação líquido/sólido

de 10 mL/g. Foram utilizados 9 frascos Erlenmeyer de PEAD que ficaram em agitação por 20h a 120 rpm. Após o tempo o conteúdo de cada frasco foi centrifugado (3000 rpm por 20 min.) e mensurado pH e condutividade. O líquido ainda passou por filtração a vácuo em papel filtro com abertura de 0,8  $\mu\text{m}$  para então realizar análise química do líquido em equipamento de EDX. O Quadro 14 apresenta as condições aplicadas no ensaio de extração. Além do perfil de liberação dos elementos em função do pH, plotando o gráfico quantidade de ácido (meq/g) *versus* pH foi possível obter a Capacidade de Neutralização Ácida (ANC) do material.

Quadro 13 - Condições do ensaio extração.

Quantidade de amostra	12 g
Tamanho da amostra	85% < 0,3 mm
Ácido utilizado	2,5 N HNO <sub>3</sub>
Base utilizada	1 N KOH
Quantidade de ácido	0 a 14 meq/g
Tempo de contato	20 h
Agitação	128 rpm – Shaker de mesa
Relação Líquido/Sólido	10 mL/g
Traços avaliados	REFCPVZn, CCA40Zn, CZP40Zn, CCA20Zn, CZP20Zn, REFPCVCr, CCA40Cr, CZP40Cr, CCA20Cr, CZP20Cr

### 3.2.6.1.1 Análise diferencial de Neutralização Ácida (dANC)

Foi realizada a análise diferencial da curva meq/g x pH. A dANC permite uma interpretação mineralógica do comportamento da lixiviação. A derivada da curva de titulação ( $dH^+/dpH$ ) gera um espectro de picos discretos resultantes da dissolução de um mineral específico da matriz. Ou seja, é uma análise semi-quantitativa que pode auxiliar na identificação das fases de hidratação do cimento que governam o comportamento da lixiviação.

## 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

São apresentados na Tabela 14 os resultados de composição química, massa específica e área superficial específica da Cinza Pesada (CZP), da Cinza de Casca de Arroz (CCA) e do Cimento Portland CP V-ARI (CPV).

Tabela 14- Composição química em teor de óxidos (%), massa específica e área superficial específica (Blaine) das matérias primas utilizada.

	<b>CZP</b>	<b>CCA</b>	<b>CPV</b>
SiO <sub>2</sub>	58,81	92,95	22,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,21	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,81	0,04	3,04
K <sub>2</sub> O	2,87	1,49	1,27
CaO	1,23	0,51	66,28
TiO <sub>2</sub>	1,14	0,01	0,28
SO <sub>3</sub>	0,36	-	5,23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	-	0,02
MnO	0,04	0,27	0,04
ZnO	0,02	0,01	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	-	-
CuO	0,02	0,01	0,02
SrO	0,02	-	0,29
Rb <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,25	-
P.F (%)	6,24	5,34	1,42
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,859	1,958	3,05
Área superficial específica Blaine (m <sup>2</sup> /Kg)	541,70	975,88	500,50

Com relação a composição química, observa-se que a CCA é composta basicamente de sílica (92,95%) enquanto que a CZP é constituída em grande parte por sílica (58,8%) e alumina (24,2%) e pouca quantidade de ferrita (4,8%), perfazendo cerca de 83% da sua composição química. Tanto a CCA como a CZP se enquadram como material pozolânico no

que diz respeito ao teor dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que juntos apresentaram somatório maior que 70% (NBR 12653). O óxido de cálcio é o composto em maior quantidade no CPV, com 66,28%, seguido da sílica com 22,05%. Esses dois compostos totalizam 88,33% da composição química do cimento.

As duas cinzas apresentaram massa específica semelhantes entre si e inferiores à massa específica do cimento. Sendo por isso, realizada a substituição do CPV pelas cinzas em percentual de volume. A CCA apresentou área superficial específica muito maior que a CZP e o CPV, indicando uma maior finura, rugosidade e porosidade deste material.

De acordo com a composição química dos aglomerantes utilizados, os traços apresentaram diferentes relações Ca/Si e, segundo levantado na revisão bibliográfica, a relação Ca/Si da matriz cimentícia pode alterar a carga superficial do C-S-H formado durante a hidratação. Os valores de relação Ca/Si e carga superficial estão apresentados no Quadro 14. Considerou-se que a contaminação das amostras com os metais não altera a relação Ca/Si.

Quadro 14 – Relação Ca/Si e carga superficial

<b>Traço</b>	<b>Relação Ca/Si</b>	<b>Potencial de carga superficial</b>
REFCPV	3,58	Positiva
CCA40%	0,94	Negativa
CZP40%	1,30	Positiva
CCA20%	1,75	Positiva
CZP20%	2,16	Positiva

A distribuição granulométrica da CCA e da CZP pode ser visualizada nas Figuras 15 e 16, respectivamente. Na Tabela 15 estão apresentadas algumas faixas de tamanho de partícula da CCA e CZP. A cinza de casca de arroz apresentou 100% das suas partículas com tamanho inferior a 209,3  $\mu\text{m}$ , 50% das suas partículas com tamanho inferior a 12,25  $\mu\text{m}$  e 10% das suas partículas com tamanho inferior a 2,05  $\mu\text{m}$ . Enquanto que a cinza pesada possui 100% das partículas com tamanho inferior a 88  $\mu\text{m}$ , 50% com tamanho inferior a 12,29 e 10% das partículas com tamanho inferior a 2,17. Nota-se que a CZP possui distribuição de tamanho de partícula mais homogênea que a CCA. Isso se deve ao fato de a CZP ter sido moída previamente com base em ciclos de moagem estabelecidos por Tambara (2016). Ressalta-se que as cinzas não foram peneiradas, apenas secas em estufa por 24 h a 100 °C.



Tabela 15 – Parâmetros de distribuição do tamanho de partícula da cinza de casca de arroz e cinza pesada moída, obtidos por granulometria a laser ( $\mu\text{m}$ ).

%	CCA	CZP
D <sub>10</sub>	2,05	2,17
D <sub>50</sub>	15,28	12,29
D <sub>90</sub>	59,34	24,26
D <sub>95</sub>	83,03	30,68

Figura 15 – Curva granulométrica da Cinza de Casca de Arroz.

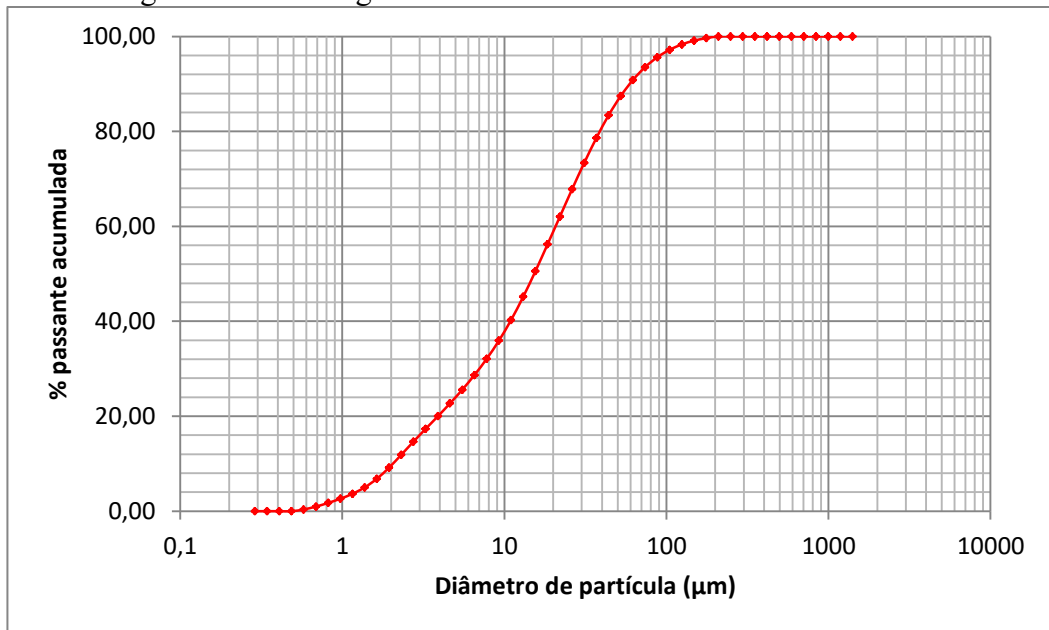
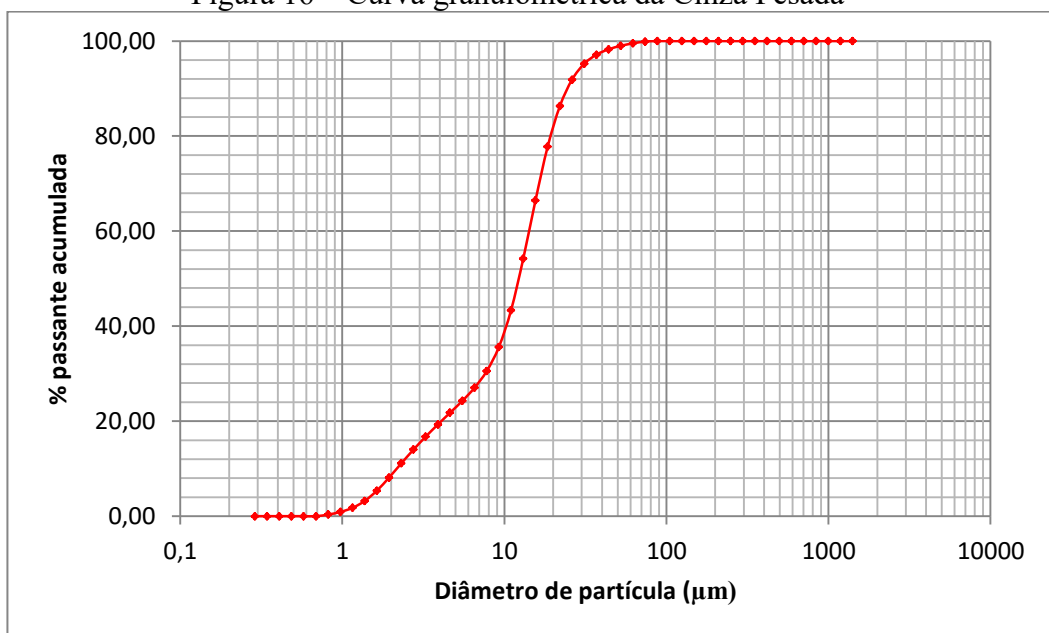


Figura 16 – Curva granulométrica da Cinza Pesada



Através das micrografias da CCA e da CZP, apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente, observa-se a morfologia das cinzas com predominância de formato irregular, principalmente para a CCA. A CZP apresenta algumas partículas com formato arredondado, característico de material que foi moído, além de algumas cenosferas indicando a presença de sílica e alumina.

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da Cinza de Casca de Arroz com aumento em 500 vezes.

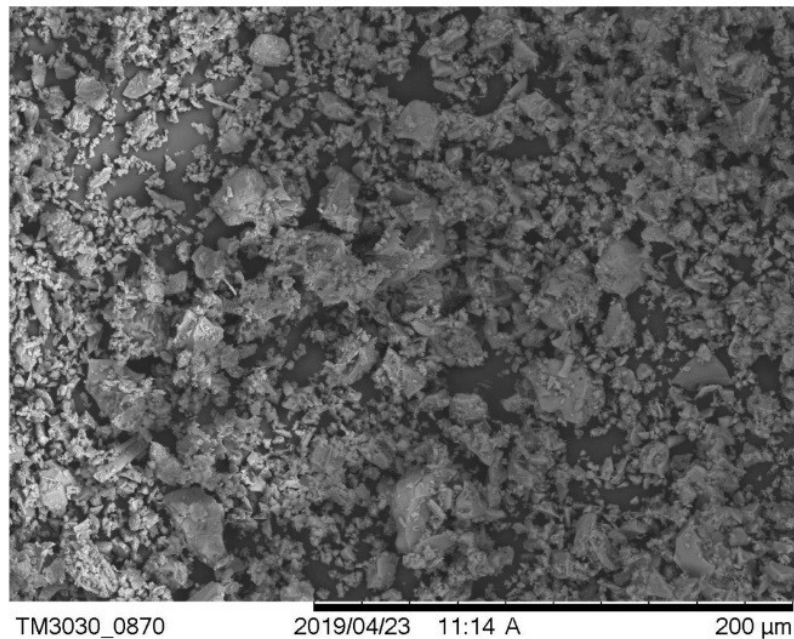
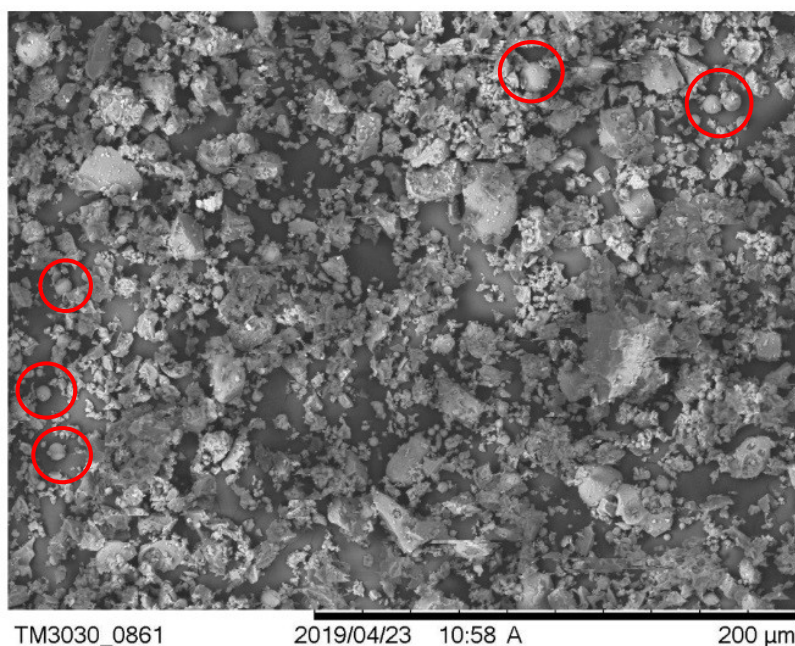


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura da Cinza Pesada com aumento de 500 vezes.



## 4.2 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DAS CINZAS

### 4.2.1 Potencial Zeta antes da adsorção

As Figuras 19 e 20 apresentam a variação do potencial zeta e do tamanho de partícula em função do pH do meio. O aumento do tamanho de partícula com a diminuição do pH acontece devido a redução das cargas elétricas superficiais das partículas de cinza fazendo com que se atraiam e aglomerem. Observa-se que o comportamento da curva de distribuição do tamanho de partícula (DTP) acompanha o comportamento do potencial zeta.

Com relação ao potencial zeta é possível verificar que a CCA in natura possui carga superficial nula em pH de 2,83 ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), sendo assim, em pH acima desse valor a superfície da partícula é negativa favorecendo a adsorção de cátions e, abaixo de pH 2,83 a carga superficial da partícula é positiva, o que favorece a adsorção de ânions. A mesma interpretação é dada para a CZP, que possui  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  3,24.

Os resultados de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  encontrados em literatura para CCA variaram de 8,3 a 10,1 (SRIVASTAVA *et al.*, 2006; NAIYA *et al.*, 2009; TAVLIEVA *et al.*, 2015). A grande diferença dos resultados encontrados em literatura para o obtido nesta pesquisa pode ser explicada pela forma como a CCA foi obtida (condições de queima) e, principalmente, pelo método para determinação do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  em que os autores supracitados realizaram pelo método manual (sem equipamento específico). Não foram encontrados em literatura valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para CZP in natura, apenas modificada (zeólita) que foi obtido por Alcântara (2016) valores entre 7 e 8.

Figura 19 – Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula da cinza de casca de arroz.

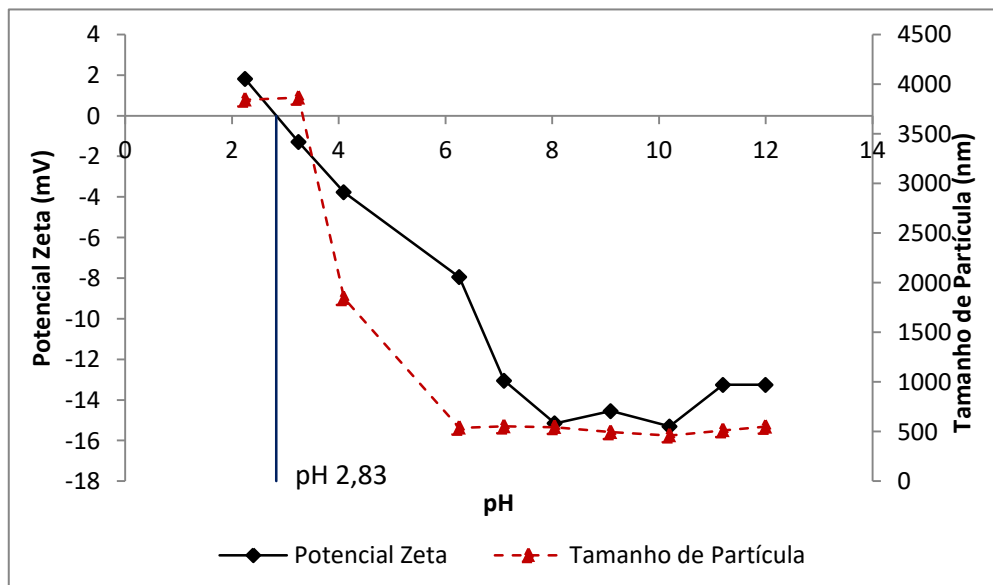
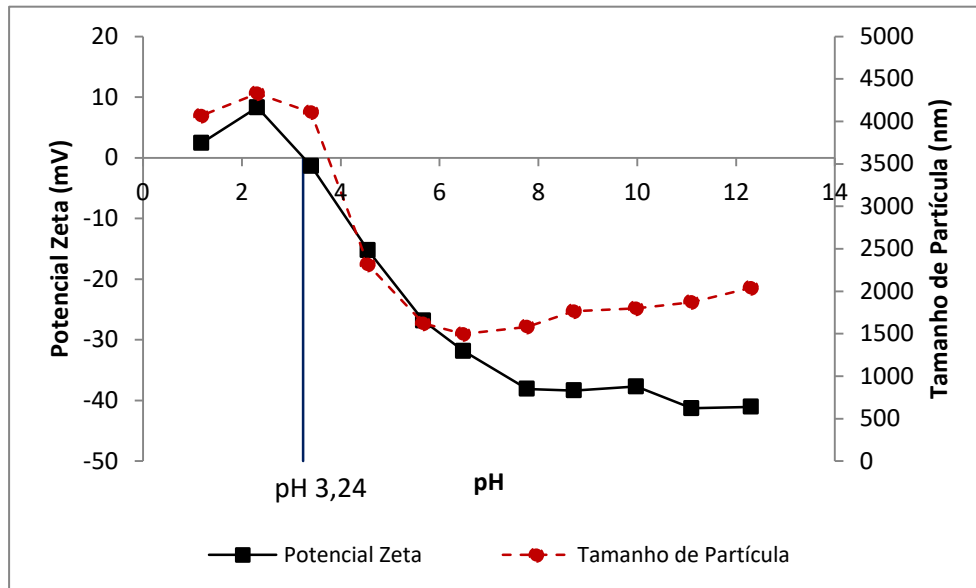


Figura 20 - Potencial Zeta e distribuição de tamanho de partícula da cinza pesada.



Neste trabalho íon  $\text{Cr}^{6+}$  foi adicionado na forma do sal  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  que, quando se dissocia em meio neutro a alcalino, forma o ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Em pH ácido ( $<6$ ), a formação predominante é do ânion  $\text{HCrO}_4^-$ , tendo também uma formação da espécie solúvel neutra  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  em pH menor que 2 (MAZUR *et al.*, 2018). Dessa forma, a adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  é favorecida em pH baixo, pois o aumento na concentração do íon  $\text{H}^+$  neutraliza a superfície negativa do adsorvente, possibilitando a adsorção do ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$  (KHAN *et al.*, 2009). Já o íon  $\text{Zn}^{2+}$  foi adicionado na forma do sal  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  que, em pH menor que 8 forma predominantemente o cátion  $\text{Zn}^{2+}$ . Em pH 8 há formação do hidróxido solúvel ( $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ) e insolúvel ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Em pH maior que 9 a solubilidade aumenta, formando os hidróxidos  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  (MAZUR *et al.*, 2018). Sendo assim, nos experimentos de adsorção (cinética e equilíbrio) o pH da solução metálica foi ajustado para 2 na solução de  $\text{Cr}^{6+}$  e para 5,5 na solução de  $\text{Zn}^{2+}$  a fim de favorecer a adsorção devido a carga superficial das partículas de cinza nos respectivos pH's, além de evitar precipitação do zinco na forma de hidróxido.

#### 4.2.2 Cinética de adsorção

Os resultados de concentração final ( $C_f$ ) e % adsorvida do estudo da cinética de adsorção da CCA e CZP para os metais cromo e zinco estão apresentados na Tabela 16. A concentração final ( $C_f$ ) do metal no líquido sobrenadante foi analisada por EDX e realizado o cálculo de %adsorvida. Não se observa uma variação expressiva na % adsorvida com o

aumento do tempo. Em geral, houve um aumento de 6 a 7% na adsorção dos metais no intervalo tempo de 20 para 180 min, com exceção da amostra CZP+Cr que teve um aumento de 1%.

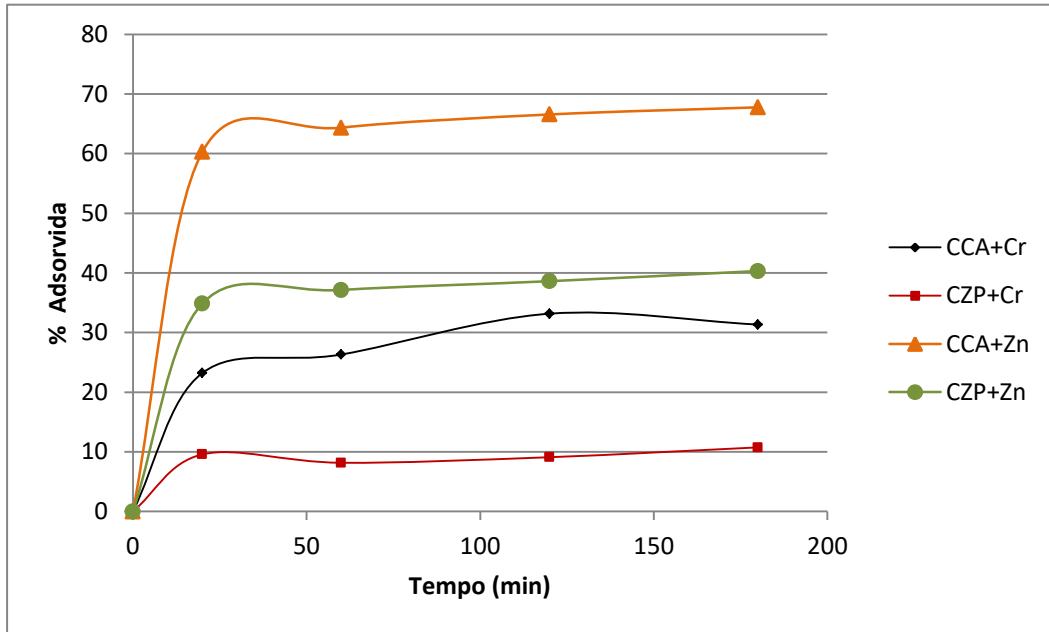
Tabela 16 – Resultados da cinética de adsorção de  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$  utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais:  $C_{ads}$ : 35 g/L;  $C_o$ : 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min.

Tempo (min)	CCA+Zn		CZP+Zn		CCA+Cr		CZP+Cr	
	$C_f$	% ads	$C_f$	% ads	$C_f$	% ads	$C_f$	% ads
0	108,40	0,00	108,40	0,00	105,85	0,00	105,85	0,00
20	43,05	60,29	70,60	34,87	81,85	23,22	96,40	9,57
60	38,65	64,34	68,15	37,13	78,55	26,31	97,90	8,16
120	36,25	66,56	66,55	38,60	71,25	33,16	96,90	9,10
180	34,95	67,76	64,7	40,31	73,2	31,33	95,15	10,74

A Figura 21 apresenta o comportamento da cinética de adsorção dos metais zinco e cromo. Conforme comentado anteriormente, não se observa evolução expressiva da % adsorvida com o aumento do tempo, o que vai de encontro com os resultados encontrados em bibliografia, onde normalmente há um aumento brusco da % adsorvida na primeira hora de contato (KARANAC *et al.*, 2018; GEORGIEVA *et al.*, 2015; NAIYA *et al.*, 2009; CHAVES *et al.*, 2009). Em experimento realizado por Georgieva *et al.*, (2015), adsorvendo  $Cr^{6+}$  em cinza de casca de arroz, os autores obtiveram tempo de equilíbrio em 60 min, alcançando um percentual de remoção de 99,5% em uma solução de 50 mg/L de adsorvato com pH ajustado para 2 e uma dosagem de adsorvente de 15 g/L e temperatura de 25°C.

Levando em consideração a disponibilidade de tempo para realização dos ensaios, não foi possível investigar a cinética de adsorção para maiores intervalos de tempo e considerou-se que em 180 min ocorre o equilíbrio. Dessa forma, para o ensaio de ponto de equilíbrio de adsorção, optou-se por utilizar um tempo maior, 240 min, a fim de garantir a eficiência no processo.

Figura 21- Cinética de adsorção dos metais zinco e cromo utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais:  $C_{ads}$ : 35 g/L;  $C_o$ : 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min.



Aos resultados do ensaio de cinética foram aplicados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e os parâmetros obtidos de cada modelo, bem como o coeficiente de regressão ( $R^2$ ), e a quantidade adsorvida no equilíbrio obtida experimentalmente ( $q_e$ ) estão apresentados na Tabela 17. Os gráficos gerados das equações linearizadas dos modelos matemáticos analisados podem ser visualizados nas Figuras 22 e 23.

De acordo com o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) verifica-se que o processo de cinética de adsorção foi mais bem descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem para todas as amostras estudadas, indicando que a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. Este modelo também indica quimiossorção e adsorção intrapartícula (ZHAO *et al.*, 2013; NAIYA *et al.*, 2009, MATSINHE, 2017). Esta constatação também pode ser confirmada pelo parâmetro  $q_e$  calculado pelo modelo de segunda ordem, o qual se aproxima ao valor de  $q_e$  experimental, ao contrário do modelo de primeira ordem.

Tabela 17 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de Zn<sup>2+</sup> e Cr<sup>6+</sup> utilizando CCA e CZP como adsorvente. Condições experimentais: C<sub>ads</sub>: 35 g/L; C<sub>o</sub>: 100 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 0 a 180 min.

	q <sub>e</sub> experimental (mg/g)	Modelo de pseudo-primeira ordem			Modelo de pseudo-segunda ordem		
		R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg min)	q <sub>e</sub> (mg/g)
CCA+Zn	2,10	0,8214	0,029	0,904	0,9999	0,131	2,134
CZP+Zn	1,25	0,7382	0,022	0,553	0,9991	0,148	1,273
CCA+Cr	0,93	0,8073	0,028	0,684	0,9911	0,089	1,010
CZP+Cr	0,306	0,2571	0,009	0,127	0,9702	0,225	0,313

Como pode ser observado na Tabela 18, dentre os dois modelos cinéticos avaliados neste trabalho, o modelo de pseudo-segunda ordem tem se mostrado mais adequado para descrever a cinética de adsorção, corroborando com o resultado obtido. Os parâmetros quantidade adsorvida e taxa de adsorção apresentam variação de acordo com as condições experimentais aplicadas em cada ensaio.

Tabela 18 – Resultados de cinética de adsorção encontrados em literatura para os adsorventes e metais avaliados neste trabalho.

Autor	Adsorvente/ metal	Modelo	Taxa de adsorção (g/mg min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	T (°C)	C <sub>o</sub> (mg/L)
Georgieva <i>et al</i> (2015)	Cinza de casca de arroz /Cr(IV)	Pseudo- segunda ordem	0,015	5,94	25	100
Zhao <i>et al</i> (2013)	Argila Akadama/ Cr(VI)	Pseudo- segunda ordem	3,42	1,15	25	53,4
Srivastava <i>et al</i> (2006)	Cinza de casca de arroz / Zn(II)	Pseudo- segunda ordem	0,064	6,130	30	100
Gomer <i>et al</i> (2010)	Cinza Pesada / Pb(II)	Pseudo- segunda ordem	0,250	0,050	20	10

Figura 22 – Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  (a) e  $Cr^{6+}$  (b) utilizando CCA e CZP como adsorvente.

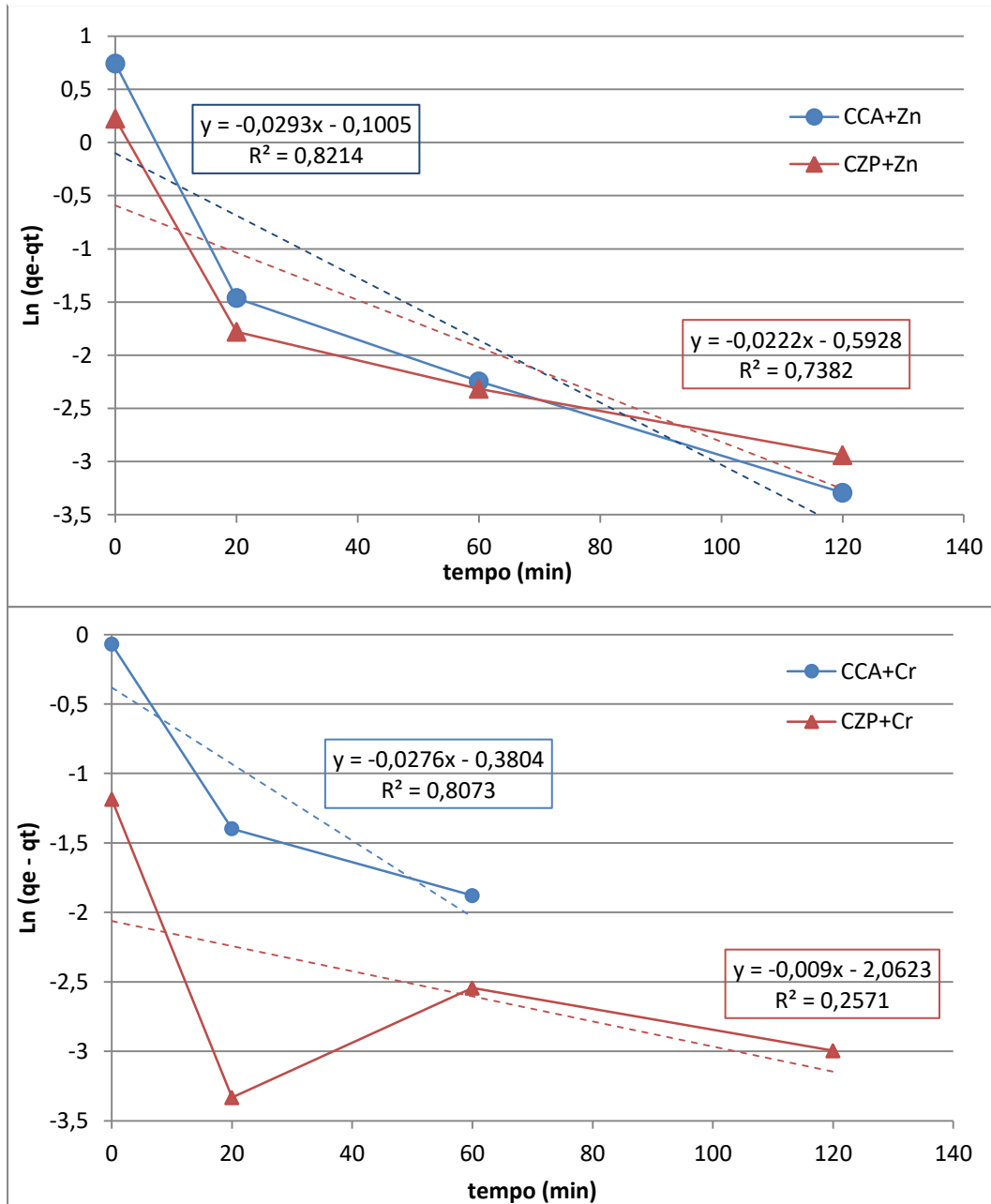
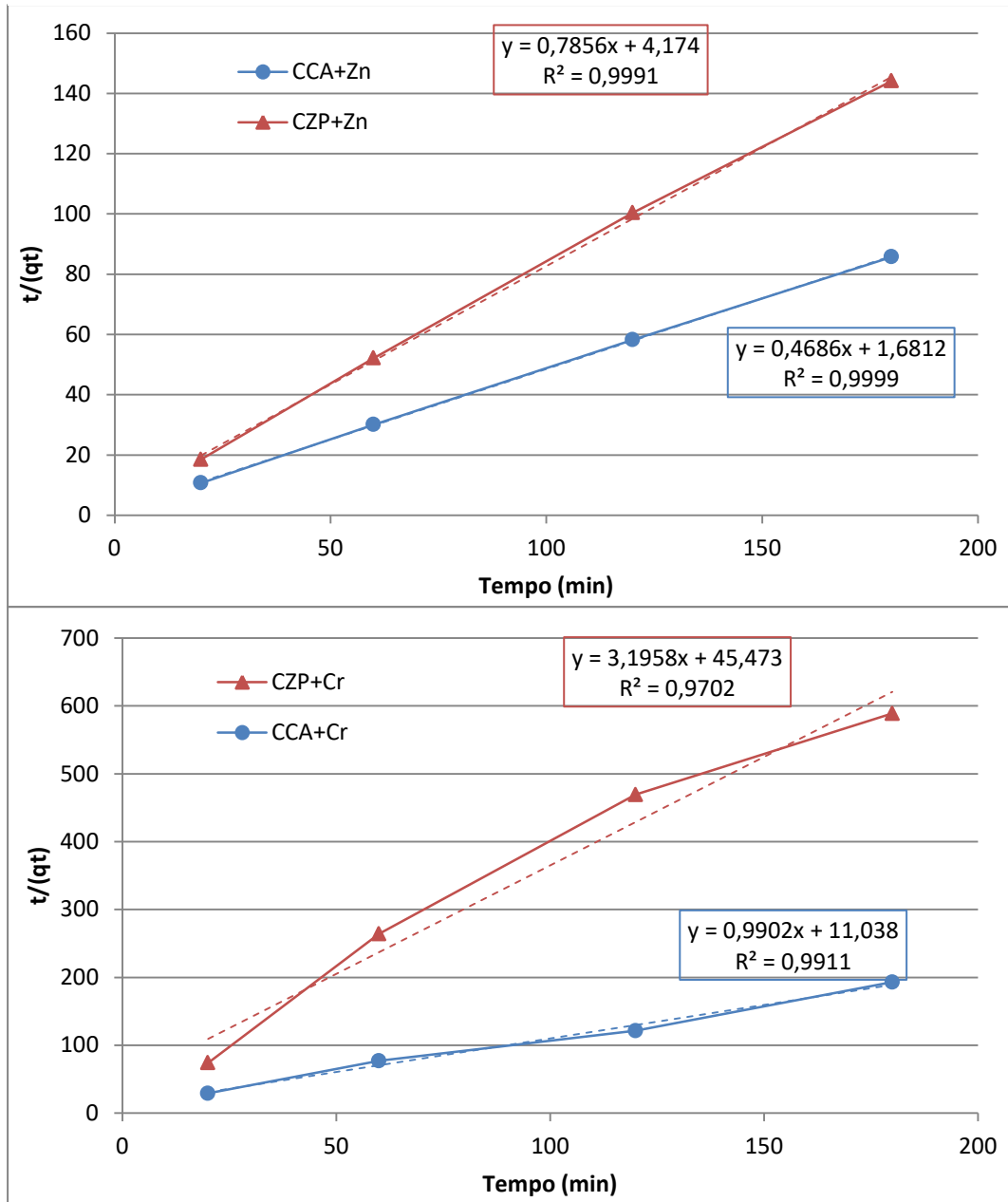




Figura 23 - Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  (a) e  $Cr^{6+}$  (b) utilizando CCA e CZP como adsorvente.



### 4.2.3 Ponto de equilíbrio de adsorção

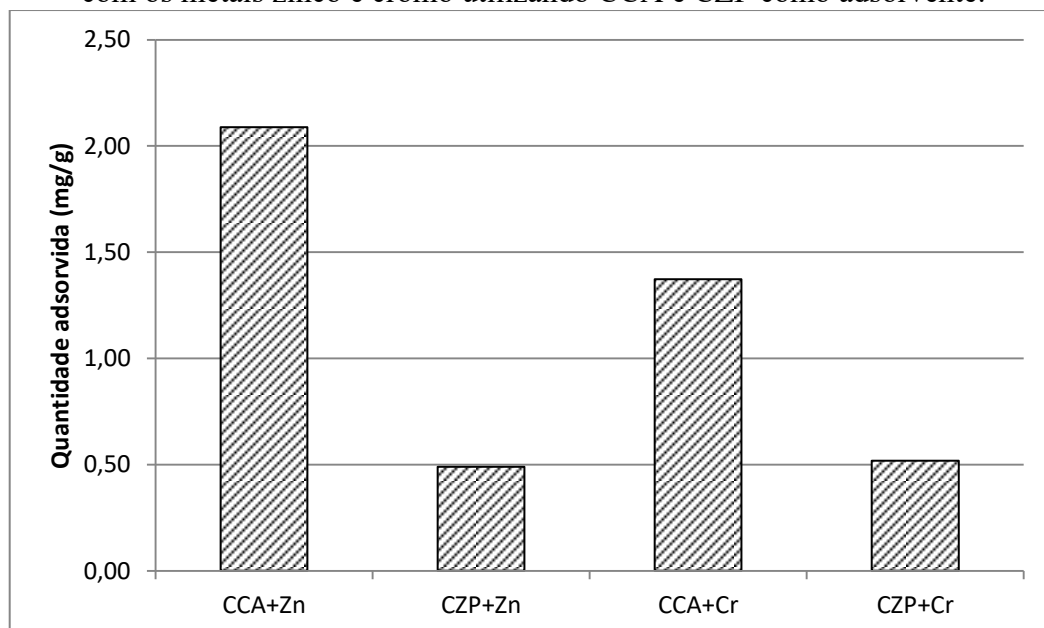
Os resultados de concentração do metal no equilíbrio ( $C_e$ ) e quantidade adsorvida ( $q_e$ ) dos metais zinco e cromo obtidos no ensaio de ponto de equilíbrio de adsorção para a CCA e CZP estão apresentados na Tabela 19. A concentração final ( $C_f$ ) do metal no líquido sobrenadante foi analisada por EDX e a quantidade adsorvida foi calculada utilizando a Equação 7.

Tabela 19 – Resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção dos metais Zn e Cr utilizando CCA e CZP. Condições experimentais:  $C_{ads}$ : 35 g/L;  $C_o$ : 200 mg/L; T: 23 °C; pH Zn: 5,5; pH Cr: 2; t: 240 min.

Concentração inicial ( $C_o$ )	Concentração no equilíbrio – $C_e$ (mg/L)				Quantidade adsorvida - $q_e$ (mg/g)			
	CCA+Zn	CZP+Zn	CCA+Cr	CZP+Cr	CCA+Zn	CZP+Zn	CCA+Cr	CZP+Cr
200	133	189	145,6	175,5	2,09	0,49	1,37	0,52

Verifica-se através da Figura 24 que a CCA apresentou maiores valores de quantidade adsorvida para os metais zinco e cromo (2,09 e 1,37 mg/g, respectivamente) do que a CZP, ao contrário do que foi observado no experimento de cinética, onde a CZP apresentou uma boa taxa de remoção para o metal zinco.

Figura 24 – Quantidade adsorvida obtida no experimento de ponto de equilíbrio de adsorção com os metais zinco e cromo utilizando CCA e CZP como adsorvente.



#### 4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A estrutura química do adsorvente é de vital importância na compreensão do processo de adsorção. A técnica de FTIR é uma ferramenta importante para identificar os grupos funcionais característicos, que são fundamentais na adsorção de íons metálicos. Os espectros de FTIR da CCA e da CZP in natura e após a adsorção são mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

O espectro FTIR da CCA obtido neste estudo, e apresentado na Figura 25, é similar aos obtidos por Srivastava *et al.*, (2006), Tavlieva *et al.*, (2015) e Costa e Paranhos (2018), os quais utilizaram CCA's com 92 a 96% da composição por  $\text{SiO}_2$  e ainda, os autores Costa e Paranhos (2018) realizaram o estudo com casca de arroz proveniente do Brasil e calcinada em mufla. O espectro FTIR da CZP obtido neste estudo, e apresentado na Figura 26, é similar aos obtidos por Boca Santa (2012), Matsinhe (2017) e Alcântara (2016), sendo que os dois primeiros autores utilizaram cinza pesada proveniente da queima de carvão da Usina Termelétrica Jorge Lacerda, a mesma utilizada neste trabalho. O autor Alcântara (2016) também realizou estudo em cinza pesada proveniente da queima de carvão de usina termelétrica, porém, da região de Rondônia (Presidente Médici). O Quadro 15 apresenta um resumo das bandas encontradas no espectro.

Figura 25- Espectro de FTIR da CCA in natura e após adsorção dos metais Cr e Zn nas concentrações de 200 mg/L.

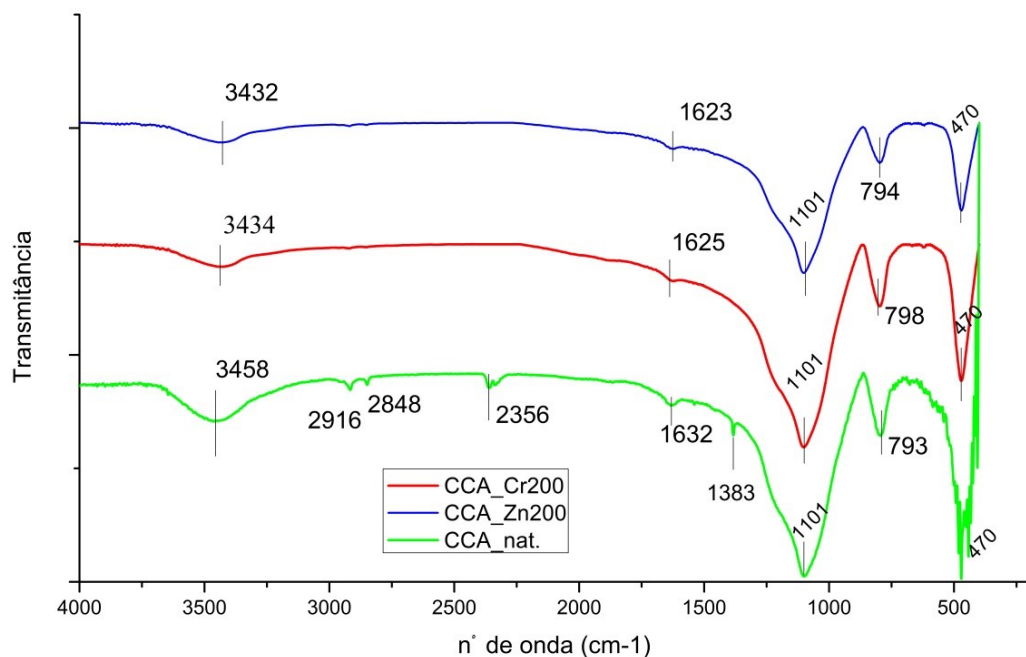
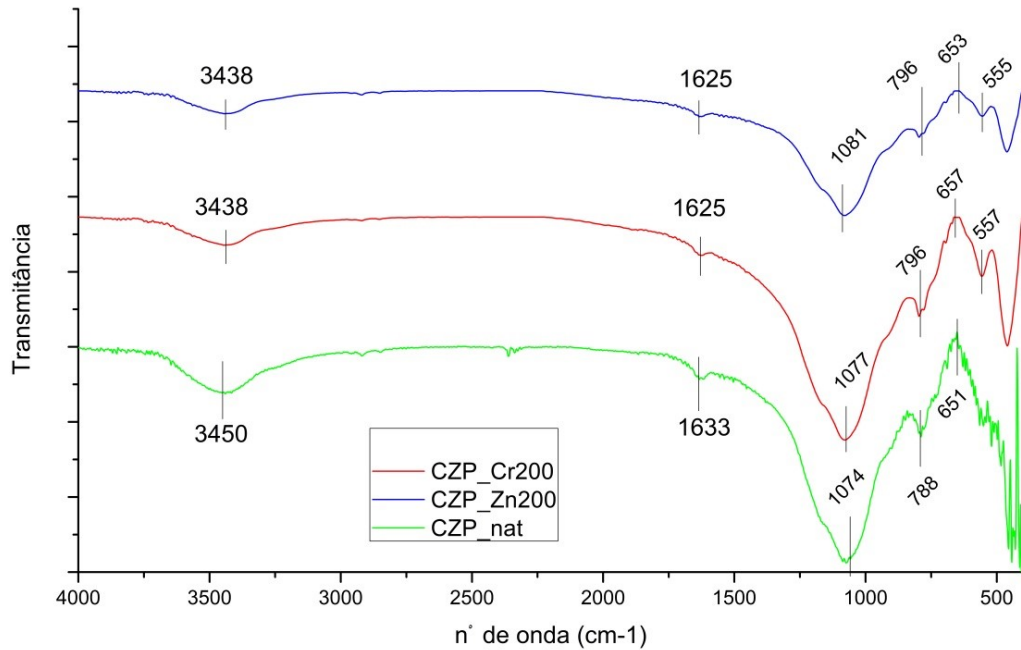


Figura 26 - Espectro de FTIR da CZP in natura e após adsorção dos metais Cr e Zn nas concentrações de 90 e 200 mg/L.



Quadro 15 – Bandas de comprimento de onda obtidos na análise de FTIR característicos da CCA e CZP.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Característica
3430-3460	Banda larga atribuída a vibração de estiramento da ligação O-H no grupo Si-O-H o que mostra a presença de um material de silicato amorfo ou silicato de alumínio hidratado e da vibração HO-H de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica.
2840-2920	Vibração assimétrica e simétrica das ligações C-H alifáticas nos grupos CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub> na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.
1620-1640	Banda curta e larga atribuída a vibração de dobramento da molécula de água presa na matriz da sílica e às ligações O-H do grupo silanol (Si-O-H). Banda também atribuída ao estiramento dos grupos -C=O e -C-OH (aldeídos e cetonas).
1000-1100	Banda larga e intensa devido às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al.
780-800	Vibração de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si atribuído ao quartzo.
470	Modos de vibração e dobramento da ligação Si-O-Si atribuído à sílica.

Com relação às amostras de CCA, houve diminuição na intensidade de todos os picos na amostra com zinco adsorvido (CCA+Zn200). A amostra CCA+Cr200 apresentou intensidade semelhante à amostra CCA in natura apenas nos picos de 1100 e 470  $\text{cm}^{-1}$ . Essa redução na intensidade dos picos pode estar relacionada com a interação dos metais com os grupos característicos. Houve deslocamento para número de ondas maiores e menores nos picos em torno de 3458, 1632 e 793  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que este último a diferença foi próxima ao valor de resolução do espectro FTIR de 4  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser relatado como erro experimental. Nas amostras com o metal adsorvido, há o desaparecimento dos picos em torno de 2880, 2350 e 1383  $\text{cm}^{-1}$ . Esses dois picos, de baixa intensidade, podem estar relacionados a resquícios de matéria orgânica presentes na cinza in natura que, quando submetidas ao procedimento de adsorção o contato com a solução metálica com pH ácido pode ter removido esses traços. Dessa forma, a adsorção dos metais Zn e Cr pela CCA provocou deslocamento de alguns picos para números de onda mais baixos ou mais altos e diminuiu a intensidade dos picos, caracterizando interação dos metais com a superfície da CCA e participação dos grupos –OH, Si-O-Si, Si-O-H –C=O e –C-OH no processo de adsorção. A presença de grupos polares na superfície provavelmente dará uma considerável capacidade de troca catiônica ao adsorvente (SRIVASTAVA *et al.*, 2006)

Já para as amostras de CZP houve diminuição da intensidade dos picos com relação a amostra in natura em 1620, 1074, 790, 555 e 470  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra com zinco adsorvido (CZP+Zn200), e redução na intensidade do pico 3460  $\text{cm}^{-1}$  para as duas amostras. Para as duas amostras houve deslocamento para números de onda mais baixos e mais altos nos picos em torno de 3450, 1633 e 1074  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que neste último o deslocamento foi próximo à resolução na amostra adsorvida com cromo. Sendo assim, verifica-se que o metal Zn teve uma maior interação com a superfície da CZP do que o metal Cr e que houve participação dos grupos, Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O-H no processo de adsorção.

#### **4.2.5 Potencial Zeta após adsorção**

Afim de entender o mecanismo de adsorção, faz-se necessário a análise do Potencial Zeta em função do pH das amostras de CCA e CZP com os metais adsorvidos. Após o procedimento de adsorção dos metais Zn e Cr na CCA e CZP, caso haja interação dos cátions e ânions com a superfície das cinzas, a curva de Potencial de Zeta em função do pH deve

sofrer alteração. Esta variação ocorre devido à formação de um novo composto entre a superfície do material e os íons metálicos.

A Figura 27 apresenta as curvas de Potencial Zeta em função do pH para a Cinza de Casca de Arroz (CCA) e Cinza Pesada (CZP), in natura e após o procedimento de ponto de equilíbrio de adsorção. A Tabela 20 mostra o pH de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de cada amostra.

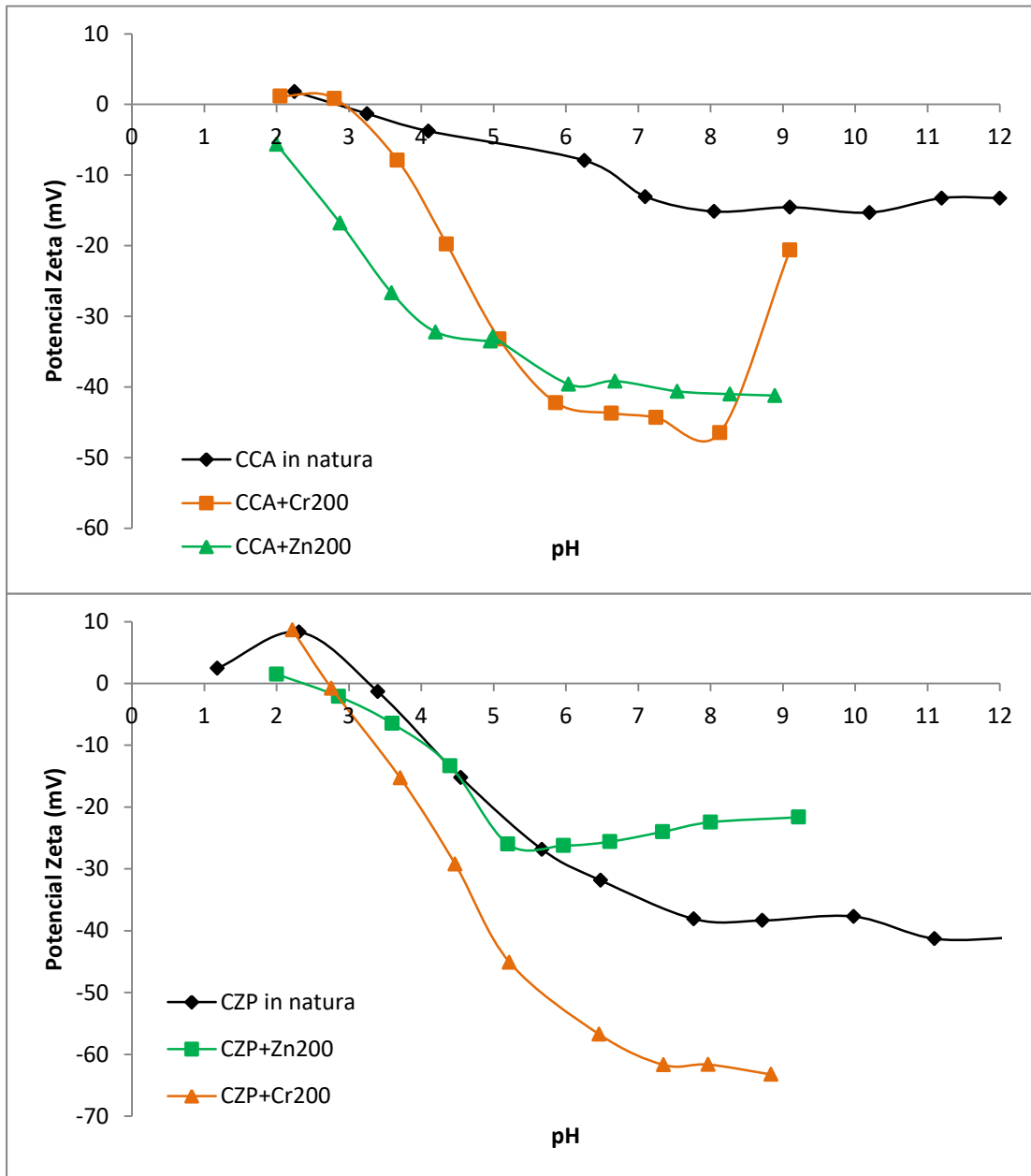
Tabela 20 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) das amostras de CCA e CZP in natura e após o procedimento de adsorção

Amostra	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Amostra	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
CCA in natura	2,83	CZP in natura	3,24
CCA+Cr200	2,88	CZP +Cr200	2,71
CCA+Zn200	<2	CZP +Zn200	2,36

É possível verificar que a adsorção de Cr em CCA não alterou o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  comparado com a CCA in natura, ao contrário da adsorção de Zn, que teve uma redução no  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para valores menores que 2. O Potencial Zeta em função do pH sofreu grande variação em relação a CCA in natura, Figura 25(a), demonstrando que as amostras com o metal adsorvido ficaram com superfície com alta carga negativa, chegando a valores de -40 mV para as amostras com cromo e zinco adsorvido em pH maior que 5, sendo que a CCA in natura apresentou valores de Potencial Zeta menores que -15 mV. Estes resultados indicam que houve interação dos metais Cr e Zn com a superfície da CCA, seja por atração eletrostática (adsorção não específica) ou por ligação química (adsorção específica), o que corrobora com os resultados do ensaio de equilíbrio de adsorção onde houve 35,47 e 24,81% de remoção dos metais Zn e Cr, respectivamente.

Analisando  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da CZP in natura e com os metais adsorvidos (Tabela 20) observa-se que houve diminuição no  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  das duas amostras com relação a CZP in natura. Através da Figura 27(b) verifica-se que a CZP possui uma superfície mais carregada negativamente que a CCA, chegando a valores de Potencial Zeta na ordem de -40 mV em pH maior que 5. As curvas de Potencial Zeta em função do pH da CZP adsorvida com os metais Zn e Cr apresentaram comportamento próximo ao da CZP in natura, principalmente a amostra CZP+Zn200, indicando que não houve grande interação dos metais com a superfície da CZP, apesar de o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ter sofrido alteração. Os resultados do ensaio de equilíbrio de adsorção não foram satisfatórios para a CZP visto que houve menos de 10% de remoção do metal do meio líquido.

Figura 27 – Curva de Potencial Zeta em função do pH para as amostras CCA (a) e CZP(b) in natura e com os metais Zn e Cr adsorvidos.



#### 4.2.6 Conclusões parciais

A CCA e CZP apresentaram  $pH_{PZC}$  em 2,83 e 3,24 respectivamente. Quando submetidas a um pH maior que o  $pH_{PZC}$ , a carga superficial da partícula é negativa, favorecendo a adsorção de ânions, quando o pH é menor que o  $pH_{PZC}$ , a adsorção de cátions é

favorecida. Dessa forma, no ensaio de cinética de adsorção foi utilizado o pH 5,5 para adsorção de  $Zn^{2+}$  e pH 2 para adsorção de  $Cr^{6+}$ .

O ensaio de cinética de adsorção mostrou que o processo é governado por reações de pseudo-segunda ordem que indica quimiossorção e adsorção intrapartícula. Maiores valores de quantidade adsorvida foram observados para o metal zinco (para CCA e CZP), ao contrário do que demonstrou o ensaio de ponto de equilíbrio de adsorção em que a CCA obteve maiores valores de  $q_e$  tanto para o zinco quanto para o cromo.

A análise dos espectros de FTIR mostrou poucas alterações nos picos para a CZP, com maiores interações para as amostras com zinco adsorvido. Já para a CCA, verificou-se alteração nas bandas de quase todos os picos, indicando a participação de grupos polares na adsorção. Apesar disso, as amostras CCA+Cr não apresentaram alteração no  $pH_{PZC}$  após a adsorção, entretanto as curvas de Potencial Zeta em função do pH apresentaram maior amplitude para as amostras de CCA com os metais adsorvido do que as amostras de CZP.

Os resultados mostram a tendência da CCA como um melhor adsorvente que a CZP, principalmente para o metal zinco. Tanto a CCA quanto a CZP não se mostraram bons adsorventes para o metal cromo, apresentando baixa capacidade de adsorção.

#### 4.3 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

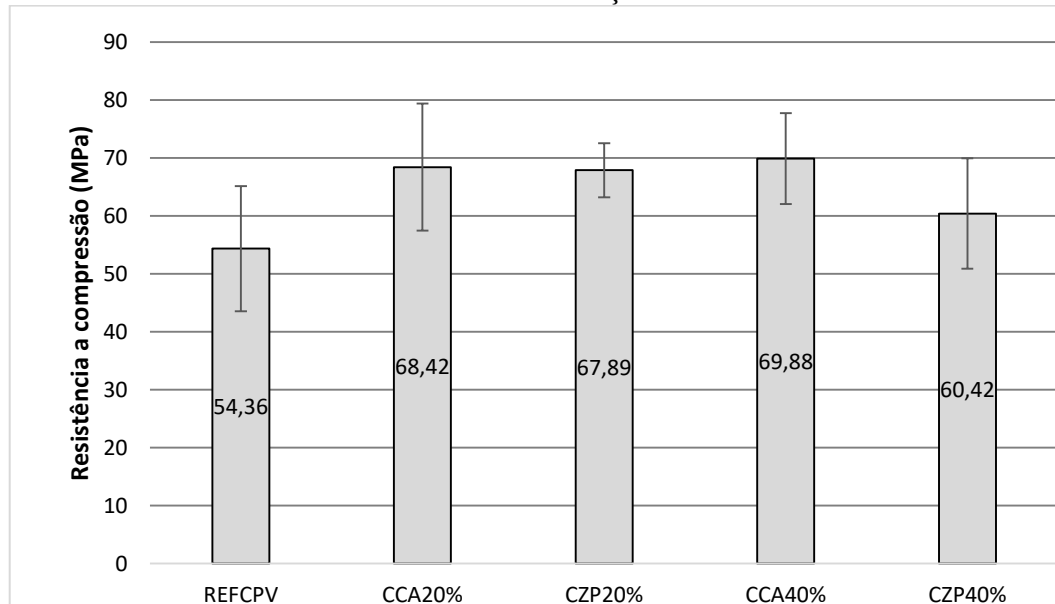
Os resultados do ensaio de resistência à compressão das amostras com cinza de casca de arroz e cinza pesada sem contaminação com 28 dias de cura podem ser verificados na Figura 28. Os dados obtidos durante o ensaio bem como algumas variáveis estatísticas estão apresentados no Apêndice B. Observa-se que a adição das cinzas nos dois teores de substituição aumentou a resistência à compressão em relação à amostra referência REFCPV com ganhos de 26, 25, 28 e 11% para CCA20%, CZP20%, CCA40% e CZP40%, respectivamente. A adição de CCA teve um ganho de resistência maior que a CZP principalmente na substituição de 40%. O aumento no teor de CCA de 20% para 40% não alterou de forma expressiva a resistência, divergindo dos apontamentos encontrados em literatura onde autores observam que teores acima de 15% de CCA diminuem a resistência a compressão (FARZADNIA *et al.*, 2018). Farzadnia *et al.* (2018) comentam que as inconsistências no teor ideal de CCA é devido às diferentes fontes da cinza bem como do tamanho de partícula.



O aumento no teor de CZP de 20% para 40% diminui a resistência a compressão de 68 MPa para 59 MPa, resultado este que corrobora com os valores de resistência obtidos por Pilar et al., (2016) de aproximadamente 50, 60 e 70 MPa para teores de substituição por cinza pesada ( $d_{50} = 12,29 \mu\text{m}$ ) de 10%, 30% e 50% (respectivamente) em pastas de cimento (CP-V) com relação água/ligante de 0,35. Os autores ainda verificaram que aos 91 dias de cura a resistência a compressão aumenta expressivamente chegando a mais de 80 MPa com um teor de substituição de 10%, indicando, possivelmente, reação pozolânica da cinza pesada quando finamente moída.

Os ganhos de resistência das amostras com as adições de CCA e CZP em relação a referência se devem à reação pozolânica das cinzas, onde o  $\text{Ca(OH)}_2$  remanescente reage com a sílica presente nas cinzas formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional. O composto C-S-H é responsável pelo incremento da resistência mecânica das amostras. Além disso, as cinzas também podem contribuir como filler, melhorando o empacotamento dos grãos e diminuindo o volume de poros.

Figura 28 – Resistência à compressão das amostras referência com 20 e 40% de CCA e CZP sem contaminação.



Os resultados da resistência à compressão das amostras com cinza pesada e cinza de casca de arroz com e sem contaminação com os íons  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  estão apresentados nas Figuras 29 e 30. Com relação às amostras referências com 100% de CP não se observou efeito dos metais  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na resistência à compressão a qual atingiu uma média de 55 MPa. Nas amostras com 40% de CCA também não foi observado efeito expressivo dos metais

na resistência à compressão. Entretanto, nas amostras CCA20%, CZP20% e CZP40%, a adição dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  provocou uma pequena diminuição na resistência a compressão levando a resistências próximas ao da amostra referência. Inúmeros estudos verificaram que íons metálicos adicionados à matriz cimentícia causam efeito negativo na resistência a compressão (ASAVAPISIT *et al.*, 2001; TANTAWY *et al.*, 2012; ZAK e DEJA, 2015; VYŠVŘIL e BAYER, 2016). Os hidróxidos metálicos são incorporados no gel de C-S-H causando alteração em sua estrutura organizacional e inibem a formação de produtos de hidratação diminuindo a resistência das amostras (ASAVAPISIT *et al.*, 2001; ZAK e DEJA, 2015).

Figura 29 – Resistência à compressão das amostras com Cinza de Casca de Arroz (CCA) contaminadas com  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

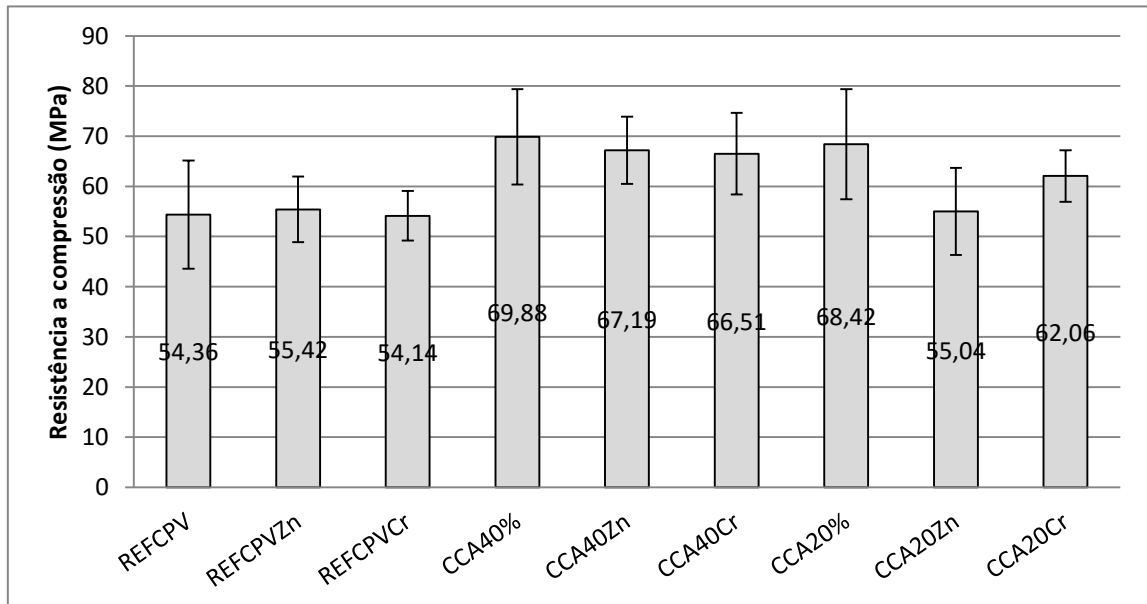
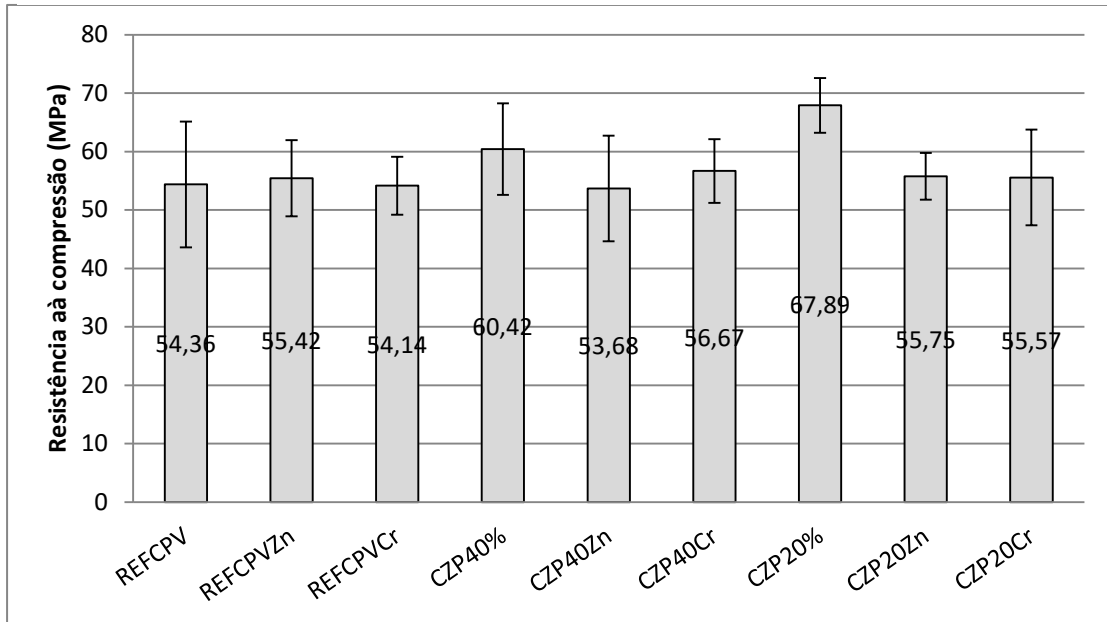


Figura 30 – Resistência à compressão das amostras com Cinza Pesada (CZP) contaminadas com  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .



#### 4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

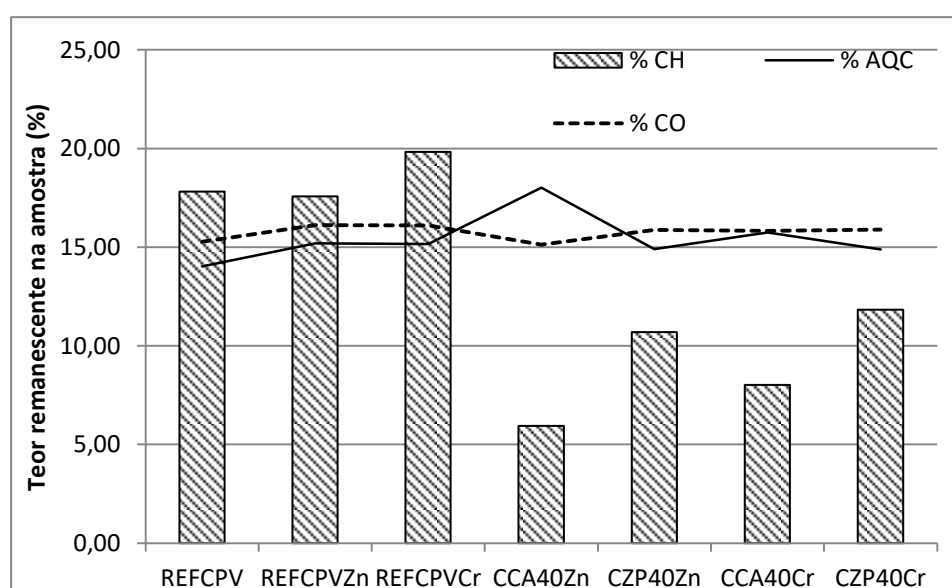
Nas pastas estudadas, de maneira geral, a água quimicamente combinada (AQC) presente na formação de C-S-H e/ou aluminatos hidratados volatiliza até a temperatura de 410 °C, aproximadamente, seguido da volatilização da água de composição do hidróxido de cálcio (410 °C ~ 500 °C) e do dióxido de carbono decorrente da dissociação do carbonato de cálcio (500 °C ~ 1000 °C). Para obtenção dos teores aproximados de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) as perdas de massa referentes a cada fase de decomposição foi multiplicada pelas respectivas relações molares dos compostos. Ainda, conforme recomendado por Taylor (1997), as perdas de massa foram corrigidas para a mesma base de não voláteis como forma de adequar os resultados para a análise comparativa. A Tabela 21 e a Figura 31 apresentam o resumo dos resultados dos teores obtidos. No Apêndice C é possível visualizar as curvas termogravimétricas das amostras ensaiadas.

Tabela 21 - Teores de hidróxido de cálcio, água quimicamente ligada e carbonato de cálcio presentes nas amostras referência e com 40% de CCA e CZP contaminadas com  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$ .

	Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	AQC (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)
REFCPV	17,82	14,02	15,27
REFZn	17,58	15,19	16,12
REFCr	19,82	15,15	16,10
CCA40Zn	5,94	18,01	15,13
CZP40Zn	10,70	14,89	15,88
CCA40Cr	8,02	15,75	15,83
CZP40Cr	11,84	14,88	15,89

Verifica-se que tanto a CCA como a CZP reduziram o teor de hidróxido de cálcio com relação às amostras referências, sendo que a CCA provocou uma maior redução no teor de portlandita passando de 17,82% (REFCPV) para 5,94% e 8,02% nas amostras contaminadas com Zn e Cr, respectivamente, o que indica o seu potencial como pozolana. Entretanto, o teor de AQC, relacionada a formação de C-S-H e produtos aluminatos, não teve alteração em todas as amostras, com exceção da amostra CCA40Zn que apresentou um teor mais elevado de AQC. A equivalência no teor de AQC para as amostras com CCA e CZP pode ser explicada pelo fato de a CZP possuir em sua composição química cerca de 24% e 5% de  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  (respectivamente) favorecendo a formação de produtos aluminatos, contribuindo assim para o incremento no teor de AQC.

Figura 31 - Teores de hidróxido de cálcio, água quimicamente ligada e carbonato de cálcio presentes nas amostras referência e com 40% de CCA e CZP contaminadas com  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{6+}$ .



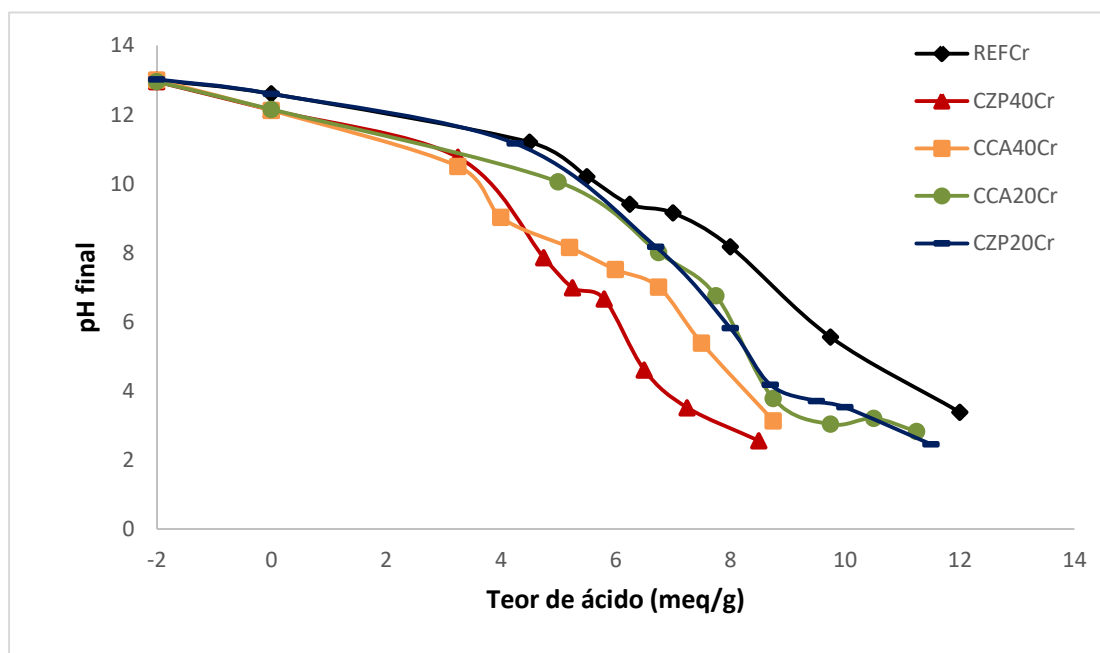
## 4.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH NA LIBERAÇÃO DE ELEMENTOS

### 4.5.1 Capacidade de Neutralização Ácida (ANC)

A Capacidade de Neutralização Ácida de um material, avalia a habilidade deste material em resistir ao ataque ácido e o seu desempenho na imobilização de contaminantes em cenários de ambientes com diferentes valores de pH. As Figuras 32 e 33 apresentam o pH do líquido lixiviante após 20 horas de contato da amostra com o líquido, em função do teor de ácido adicionado (definido com base nos 9 valores de pH necessários para avaliação da liberação dos metais, conforme descrito na metodologia). O valor negativo do teor de ácido (meq/g) é referente ao teor de base (KOH) adicionado no líquido lixiviante para alcançar pH 13.

Nas Figuras 32 e 33, que apresentam a ANC das amostras contaminadas com cromo e zinco respectivamente, é possível verificar um comportamento semelhante entre as amostras, podendo ser dividido em 2 etapas. A primeira etapa é caracterizada por uma pequena diminuição no pH com o aumento da adição de ácido. Já na segunda etapa há uma diminuição mais acentuada do pH em uma pequena faixa de adição de ácido o que demonstra a perda da ANC ocasionada pela esgotamento da portlandita. O pH natural (pH com apenas água destilada e deionizada) de todas as amostras ficou entre 12 e 13. A lixiviação de pastas de cimento Portland podem ocorrer em três estágios, começando com a dissolução da portlandita em pH 12 até que seja totalmente consumida. Após a dissolução da portlandita, essa capacidade de neutralização é perdida e ocorre uma maior lixiviação com a degradação do C-S-H a partir de pH 11 e uma redução na razão molar Ca/Si. Por fim, quando a maior parte do cálcio é removido do C-S-H as fases restantes de baixa solubilidade que contêm cálcio, como ettringita e hidrotalcita, se tornam instáveis e se dissolvem, deixando para trás um remanescente de sílica amorfa do C-S-H original como a única fase sólida (PEYRONNARD *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2014; OCHS, MALLANTS E WANG, 2016).

Figura 32 – Variação do pH do líquido lixiviante em função da adição de ácido/base para as amostras contaminadas com cromo.

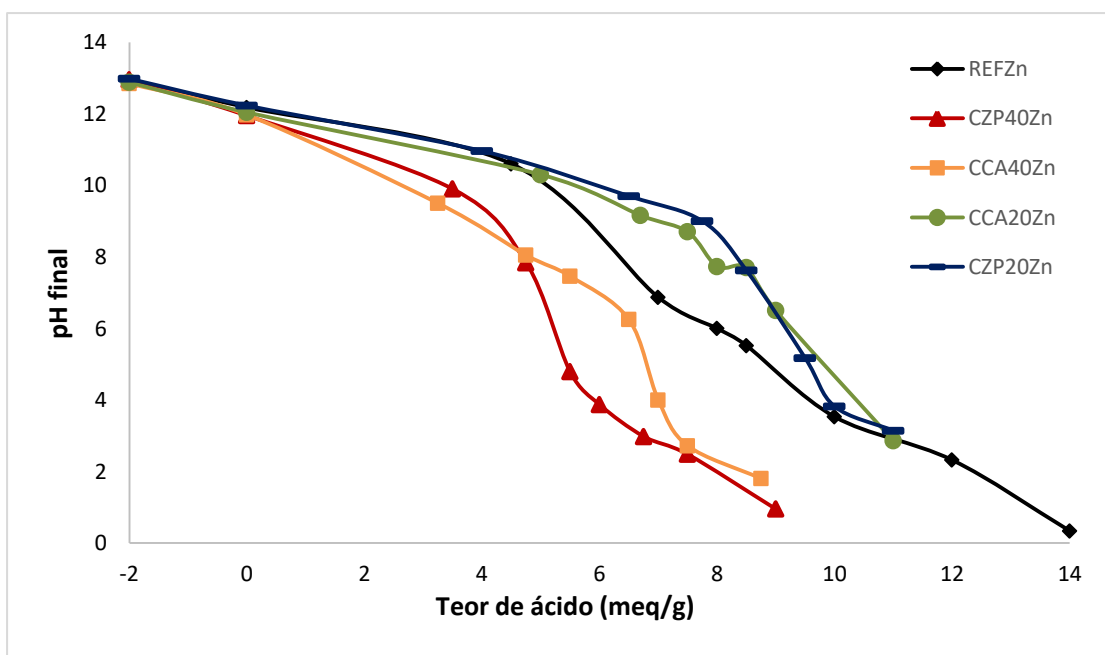


Na Figura 32, observa-se que a amostra REFCr teve uma maior ANC tendo em vista que foram necessárias maiores adições de ácido para diminuição do pH quando comparado com as outras amostras. Por exemplo, para que a amostra chegasse em pH 6, foi necessário adicionar aproximadamente 5,8, 7,2, 8, 7,8 e 9,5 meq/g nas amostras CZP40Cr, CCA40Cr, CCA20Cr, CZP20Cr e REFCr, respectivamente. Ou seja, quanto maior a quantidade de ácido a ser adicionada para se atingir um determinado pH, maior a ANC do amostra. As amostras com 40% de substituição do CP por CCA e CZP apresentaram menor ANC enquanto que as amostras com 20% de substituição apresentaram ANC intermediária. Isso sugere que a substituição do CP por CCA e CZP reduziu a ANC das amostras devido a menor formação de produtos de hidratação contendo cálcio (principalmente portlandita), conforme constatado no ensaio de análise termogravimétrica, corroborando com os resultados obtidos por Chen et al.(2009), Peyronnard et al. (2009) e Argane et al. (2015). Para as amostras com substituição, a portlandita foi consumida na reação pozolânica e o C-S-H com baixa relação Ca/Si (<1,5) foi o principal produto de hidratação. Este produto pode oferecer capacidade de neutralização ácida em pH 10 (STEGEMANN e BUENFELD, 2002). Verifica-se na curva de ANC da amostra REFCr, dois platôs, um entre pH 13 e 11, correspondente à capacidade tampão da portlandita e outro, entre pH 10 e 9, correspondente à capacidade tampão do cálcio presente no C-S-H. As amostras com 20% de substituição não mostraram o platô referente ao cálcio do C-S-H, provavelmente devido a pouca formação deste produto ou ainda devido ao intervalo

das adições de ácido, sendo necessário um maior número de pontos para melhor representar o comportamento. Já nas amostras com 40% é possível verificar novamente os dois platôs, com o primeiro entre pH 13 e 10,5 para as duas amostras e o segundo platô, mais visível e longo na amostra CCA40Cr, entre pH 9 e 7, indicando maior formação do produto C-S-H. Na amostra CZP40Cr, o segundo platô ficou entre 7 e 6 indicando provavelmente maior formação de produtos aluminatos, os quais possuem maior capacidade tampão.

A Figura 33 apresenta a ANC das amostras contaminadas com zinco. Verifica-se que o comportamento da curva de ANC é semelhante ao das amostras contaminadas com cromo no que diz respeito às etapas. Entretanto, as amostras com 20% de substituição do CP por CCA e CZP apresentaram maior ANC que a amostra REFZn. Não foi encontrado em bibliografia, resultado semelhante ou que justifique este comportamento, acredita-se que possa ter ocorrido erro experimental tendo em vista que a amostra REFZn apresentou menor ANC do que o previsto no Pré teste. Os platôs, representados nas amostras com cromo, não ficaram bem definidos nas amostras contaminadas com zinco o que pode ser explicado pela inibição da formação dos produtos de hidratação ocasionada por este metal, sendo que, com exceção das amostras com 20% de CCA e CZP, as amostras contaminadas com zinco apresentaram menor ANC que as amostras contaminadas com cromo.

Figura 33 - Variação do pH do líquido lixiviante em função da adição de ácido/base para as amostras contaminadas com zinco.



#### **4.5.1.1 *Análise diferencial de Neutralização Ácida***

Não foi possível realizar a análise diferencial da ANC ( $dH^+/dpH$ ), conforme proposta por Peyronnard *et al.* (2009) e abordada na revisão bibliográfica, devido a pequena quantidade de pontos de adição de ácido. Os autores realizaram a análise com 20 pontos entre o pH 13 e 9, já nesta esta pesquisa foram analisados 9 pontos entre o pH 13 e 2. Por mais que fosse realizada a interpolação para obter mais pontos, os dados obtidos por tratamento matemático não refletem a real resposta das amostras para as adições de ácido, visto que não se trata de um comportamento uniforme e as variações no pH são sensíveis. Os gráficos dos espectros obtidos da análise de diferencial podem ser visualizados no APENDICE E.

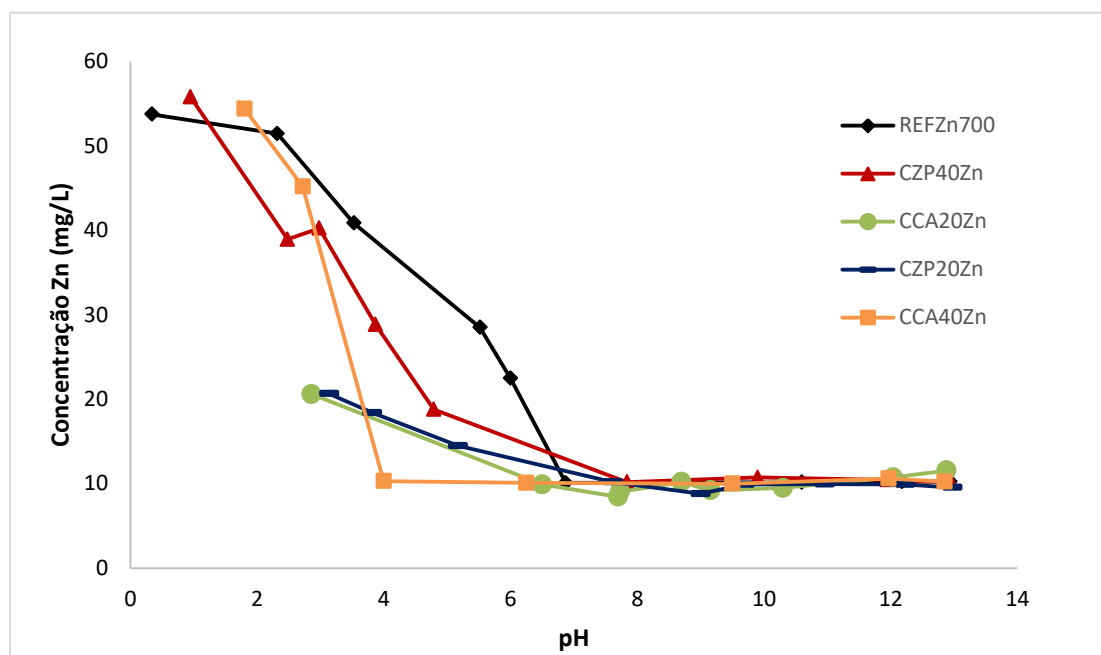
#### **4.5.2 Liberação de elementos em função do pH**

##### **4.5.2.1 *Liberação de Zinco***

O efeito do pH da solução na liberação do metal zinco pode ser observado na Figura 34. Não existe limite máximo para lixiviação de zinco estabelecido pela NBR 10004. Em todas as amostras a liberação de zinco em função do pH apresentou comportamento catiônico conforme o previsto, onde há uma maior liberação do metal em pH ácido e diminuindo com o aumento do pH para alcalino, tendendo a uma estabilização da liberação em pH maior que 5. Devido a natureza altamente alcalina do material cimentício, o zinco tende a formar hidróxidos como pro exemplo o complexo hidratado com cálcio  $CaZn_2(OH).6 H_2O$  (zincato de cálcio), insolúvel em pH acima de 7 (LI *et al.*, 2000). A liberação de Zn ocorre principalmente pela dissolução superficial controlado por hidróxidos, silicatos ou C-S-H com zinco incorporado (MULLAUER *et al.*, 2015).



Figura 34 – Liberação de Zinco em função do pH.



A concentração máxima do metal, obtida em toda a faixa de pH analisada, é dita como o conteúdo disponível que pode lixiviar e normalmente é menor do que o conteúdo total do metal na amostra (KOSSON *et al.* 2014). O conteúdo disponível para lixiviação (mg/Kg) foi calculado multiplicando a concentração máxima liberada (mg/L) pela relação líquido/sólido utilizada no ensaio (10 mL/g). A Tabela 22 apresenta o pH em que houve a máxima liberação do metal, a concentração liberada neste pH e os respectivos percentuais retidos em cada amostra, considerando um conteúdo total adicionado de 850 mg/Kg (850 mg de zinco por Kg de material ligante).

Tabela 22 – Conteúdo de Zinco disponível para lixiviação.

	REFZn	CCA40Zn	CZP40Zn	CCA20Zn	CZP20Zn
pH	0,32	1,8	0,95	2,86	3,14
Concentração (mg/L)	53,75	54,4	55,8	20,6	20,65
Conteúdo disponível para Lixiviação (mg/Kg)	537,5	544,0	558,0	206,0	206,5
metal retido (%)	36,76	36,0	34,35	75,76	75,7

Todas as amostras apresentaram máxima liberação em pH entre 0 e 3 sendo que as amostras REFZn, CCA40Zn e CZP40Zn liberaram uma concentração em torno de 55 mg/L o que é equivalente a um conteúdo disponível de 550 mg/kg (550 mg de Zn/ Kg de amostra). Tendo em vista que as amostras foram contaminadas com 850 mg/Kg de zinco,

aproximadamente 65% desta quantidade está disponível para lixiviação (considerando que tanto a CCA quanto o CP não possuem zinco em sua composição ou a quantidade presente é insignificante) e apenas 35% ficou retido na matriz cimentícia. Manfroi (2014) verificou que a CZP apresenta cerca 213 mg/Kg de zinco, detectado por ICP-MS no mesmo tipo de CZP utilizada nesta pesquisa. Entretanto, não foi observado aumento no conteúdo lixiviado nas amostras com CZP em relação às amostras com CCA. As amostras CCA20Zn e CZP20Zn apresentaram menor conteúdo disponível, cerca de 206 mg/Kg, representando aproximadamente 24% do total adicionado, ou seja, aproximadamente 75% do metal ficou retido na matriz cimentícia.

Outra avaliação importante do comportamento do pH, é a faixa entre 7 e 13, a qual corresponde a faixa de pH aplicável durante a vida útil do material cimentício (TOSTI *et al.*, 2018; KOSSON *et al.*, 2014). A Tabela 23 apresenta o pH em que houve a máxima liberação de zinco dentro da faixa aplicável e os respectivos percentuais retidos na matriz cimentícia.

Tabela 23 – Máxima liberação de zinco dentro da faixa de pH aplicável durante vida útil.

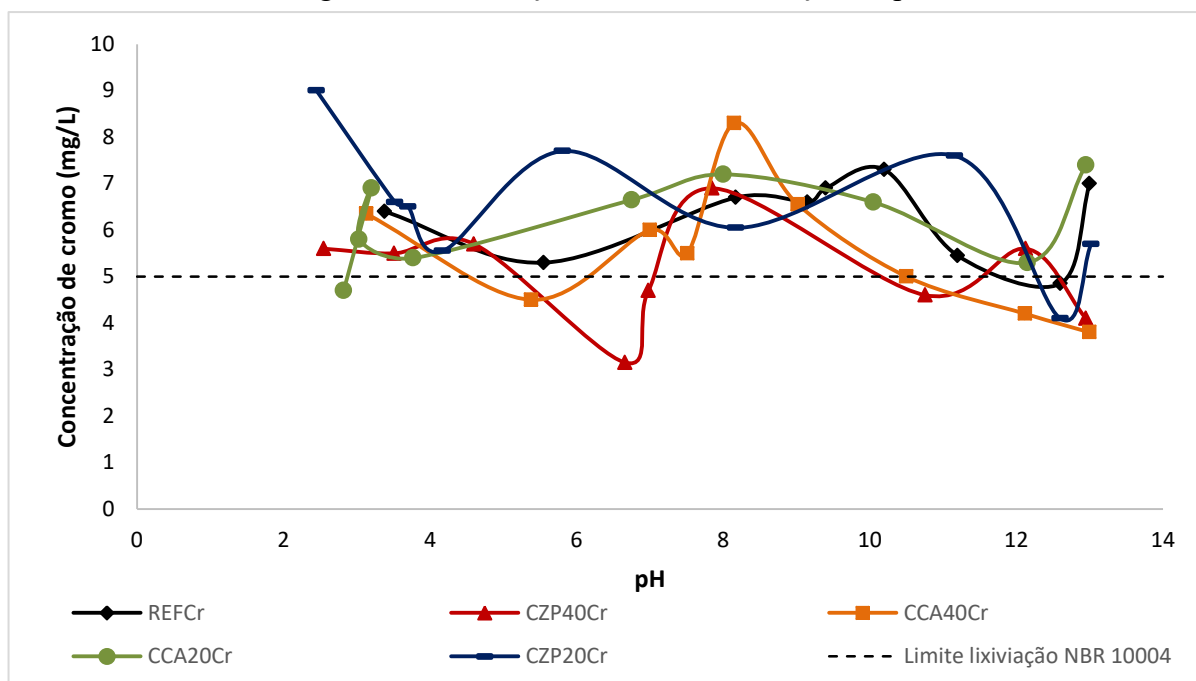
	<b>REFZn</b>	<b>CCA40Zn</b>	<b>CZP40Zn</b>	<b>CCA20Zn</b>	<b>CZP20Zn</b>
pH	12,18	7,46	9,90	12,88	7,62
Concentração (mg/L)	10,25	36,8	10,75	11,55	10,2
Conteúdo disponível para Lixiviação (mg/Kg)	102,5	368,0	107,5	115,5	102,0
Metal retido (%)	87,94	56,70	87,35	86,41	88,0

Com exceção da amostra CCA40Zn, todas as amostras apresentaram liberação de zinco entre 8 e 11 mg/L dentro da faixa de pH 7 e 13, o que corresponde a 80-110 mg/Kg e a menor liberação de zinco em toda faixa de pH estudada. Do total adicionado às amostras, cerca de 850 mg/Kg, a quantidade liberada nesta faixa de pH representa 9,4 a 13% aproximadamente. Ou seja, cerca de 90% do metal zinco ficou retido na matriz cimentícia quando considerado um ambiente de exposição do material entre pH 7 a 13.

#### 4.5.2.2 Liberação de Cromo

A Figura 35 mostra a liberação de cromo em função do pH de todas as amostras contaminadas com o metal e indica o limite máximo de lixiviação para resíduos de acordo com a NBR 10.004.

Figura 35 – Liberação de cromo em função do pH.



Verifica-se que a liberação do metal cromo ocorreu em uma pequena faixa de concentração, variando de 4 a 9 mg/L. A baixa liberação de cromo pode ser explicada pelo ambiente redutor da matriz cimentícia altamente alcalina, onde o  $\text{Cr}^{6+}$  (altamente solúvel e tóxico) é reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$  (pouco solúvel e menos tóxico). Apesar disso, basicamente todas as amostras apresentaram lixiviação maior que o limite estabelecido pela NBR citada em toda a faixa de pH, com exceção das amostras CCA40Cr e CZP40Cr que ficaram abaixo do limite entre os pH's 5 e 6,5 e pH 12 e 13. Comparado ao perfil de liberação de zinco, apresentado na Figura 32, característico de metal catiônico, o comportamento do cromo foi bastante diferente. Apesar do comportamento da curva de liberação das amostras apresentarem pequena semelhança com a curva característica de um elemento oxianion (Figura 7 da revisão bibliográfica), não foi possível identificar um padrão para as amostras. Geralmente, os elementos oxianions, apresentam menor liberação em pH entre 4 e 6 e máxima liberação em pH entre 8 e 10, voltando a diminuir em pH altamente alcalino ( $\text{pH} > 11$ ). Este comportamento esta bem representado pela amostra CCA40Cr e CZP40Cr.

Os padrões de lixiviação para elementos que formam oxianions são, em princípio, diferentes dos padrões de lixiviação dos cátions metálicos, devido à carga negativa dos oxianions. Nos oxianions, a ligação química entre o metal e o oxigênio é covalente. Elementos próximos ao oxigênio na eletronegatividade tendem a formar oxianions, como é o

caso do metal cromo que pode formar  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ENGELSAN *et al.*, 2010). Espécies oxianiónicas, como o  $\text{CrO}_4^{2-}$  podem ser incorporadas na etringita e no monossulfato, pela substituição do  $\text{SO}_4^{2-}$  (CORNELIS *et al.*, 2008; ENGELSAN *et al.*, 2010; DU *et al.*, 2018 ZHANG *et al.*, 2018). Leisinger *et al.* (2014), verificaram que o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  teve menor liberação entre pH 11 e 13 em pastas de cimento contaminadas com 0 a 0,8 mol  $\text{CaCrO}_4$  /Kg de cimento. Os autores também sugerem que, além de substituir o sulfato nas fases Aft/Afm, o cromato pode ser adsorvido pelo C-S-H, especialmente em uma alta relação Ca/Si e alta concentração de  $\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_4/\text{Si} > 0,03$ ).

Com relação ao conteúdo disponível para lixiviação, a Tabela 24 apresenta o pH em que houve a maior liberação do metal e os respectivos percentuais retidos, considerando um conteúdo total adicionado de 676 mg/Kg.

Tabela 24 – Conteúdo de cromo disponível para lixiviação.

	REFCr	CCA40Cr	CZP40Cr	CCA20Cr	CZP20Cr
pH	10,2	8,15	7,85	12,95	2,45
Concentração (mg/L)	7,3	8,3	6,9	7,4	9,0
Conteúdo disponível para lixiviação (mg/Kg)	73	83	69	74	90
Metal retido (%)	89,2	87,72	89,8	89	86,7

Todas as amostras apresentaram conteúdo disponível para lixiviação inferior a 90 mg/Kg, o que representa cerca de 13,3% do conteúdo total adicionado, demonstrando que o cromo possui ótima retenção na matriz cimentícia, maior que 85%. As amostras REFCr, CZP40Cr e CCA20Cr apresentam maiores percentuais de retenção do metal. Manfroi (2016) detectou uma concentração de cromo de 120 mg/Kg no mesmo tipo de CZP utilizada neste trabalho. A presença de cromo na CZP não influenciou a quantidade liberada pelas amostras com substituição do CP pela CZP com relação às amostras com CCA, pelo contrário, a amostra com 40% de CZP apresentou menor liberação do metal cromo em toda a faixa de pH quando comparada a amostra com 20% de CZP. Isso pode ser explicado pela maior formação de monossulfoaluminato durante a hidratação do material, em decorrência do teor de alumina presente na CZP, cerca de 24,21% da composição química, sendo assim um sítio para alocação do íon cromato. A alta retenção obtida nas amostras REFCr pode ser explicada pela alta relação Ca/Si dessa amostra (3,14), contribuindo para a adsorção do cromato na estrutura do C-S-H (LEISINGER *et al.*, 2014).

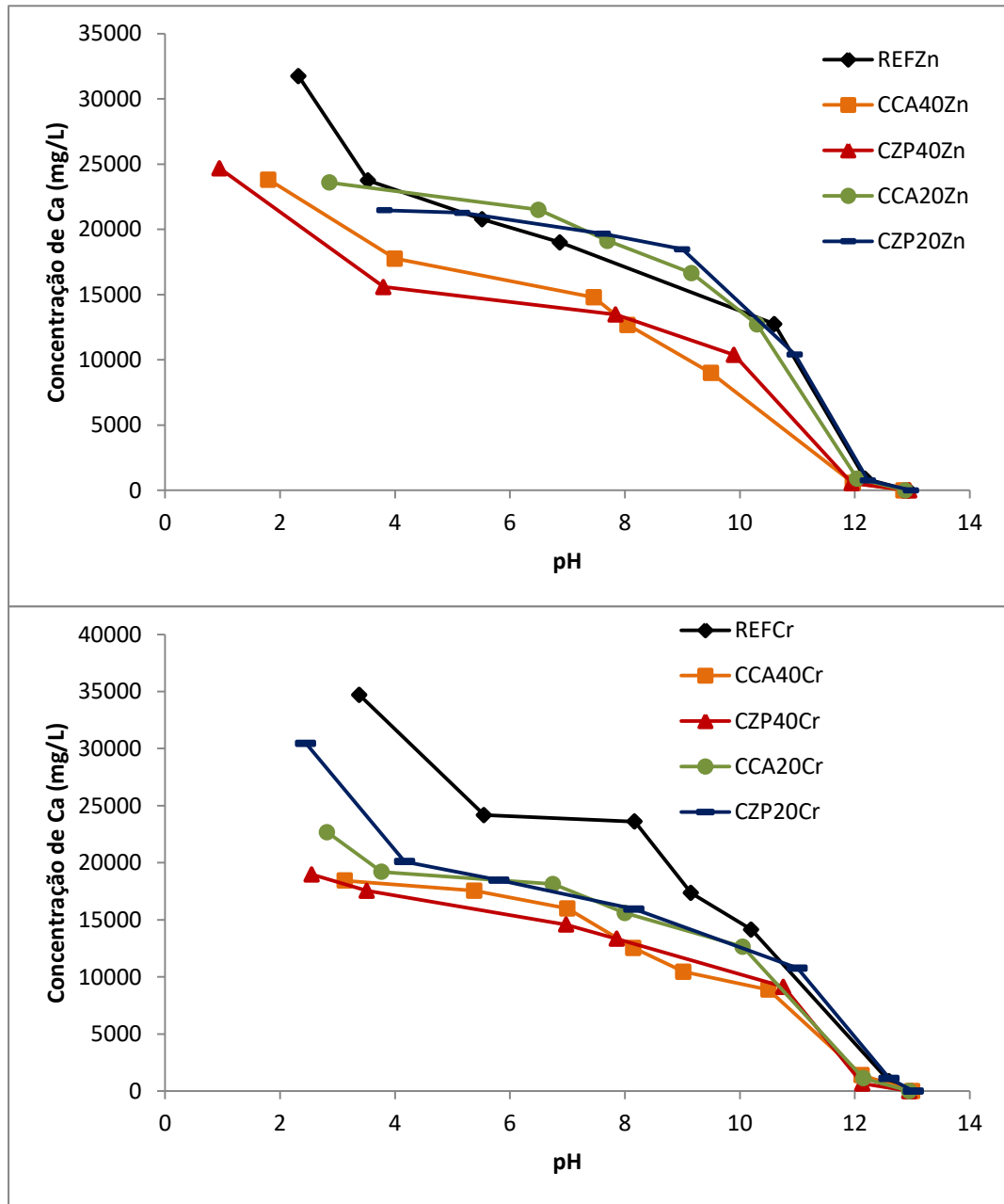
Com exceção da amostra CZP20Cr, a faixa de pH em que ocorreu a máxima liberação (conteúdo disponível para lixiviação) corresponde a faixa aplicável a vida útil do material (7 a 13). A maior liberação dentro da faixa de pH aplicável para a amostra CZP20Cr foi em pH 11,6 liberando 6,05 mg/L, equivalente a 60,5 mg/Kg, o que representa cerca de 91% de retenção.

#### **4.5.2.3 Liberação de outros elementos**

Ao entrar em contato com um meio lixiviante, a matriz cimentícia se degrada e ocorre a dissolução dos seus compostos hidratados liberando elementos como Ca, Si, Al, Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$ . No presente estudo, após 20 h de contato da amostra com o meio lixiviante, foram detectados os elementos Ca e S (relacionado ao  $\text{SO}_4^{2-}$ ) em todas as amostras, os elementos Si e Fe foram detectados em apenas algumas amostras e em uma pequena faixa de pH. Não foi detectada a liberação de Al. As Figuras 36 a 39 apresentam a liberação desses elementos em função do pH.

A Figura 36 apresenta a liberação de cálcio (Ca) em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b). Para todas as amostras estudadas, a concentração de cálcio aumenta ao longo da diminuição do pH devido à presença de Ca na maioria dos hidratos cimentícios (portlandita, AFt/AFm, C-S-H e outros). Em pH 13 não houve liberação de Ca, podendo ser observada apenas a partir de pH 12. De pH 12 para 10, houve aumento expressivo na liberação de Ca, correspondente ao esgotamento da portlandita e dissolução do C-S-H. A diminuição da quantidade de portlandita observada com a adição da CCA ou CZP reflete na liberação de Ca e corrobora com o gráfico de ANC apresentado nas Figuras 32 e 33.

Figura 36 – Liberação de cálcio em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b).



As Figuras 37 e 38 apresentam a liberação de sílica (Si) e ferro (Fe), respectivamente, em função do pH. Ao contrário do observado em literatura, esses elementos só foram liberados em valores de pH abaixo de 3, em apenas algumas amostras e em concentrações bastante elevadas. Salienta-se que a sílica é insolúvel em pH ácido e, portanto, sugere-se que tenha havido dissolução quando o pH era baixo nos primeiros minutos de contato com a solução e posteriormente precipitado, o que formou um gel de coloração amarelada na amostra sólida obtida após a filtração. Peyronnard et al. (2009) verificaram a presença de

Silício e Ferro nas concentrações entre 0-30 mg/L e 0-0,6 mg/L, respectivamente, na faixa de pH analisado entre 9 e 13. Não foi possível determinar um padrão para a liberação desses elementos relacionando à adição dos metais ou à adição das cinzas.

Figura 37 – Liberação de silício em função do pH para as amostras contaminadas com zinco e cromo.

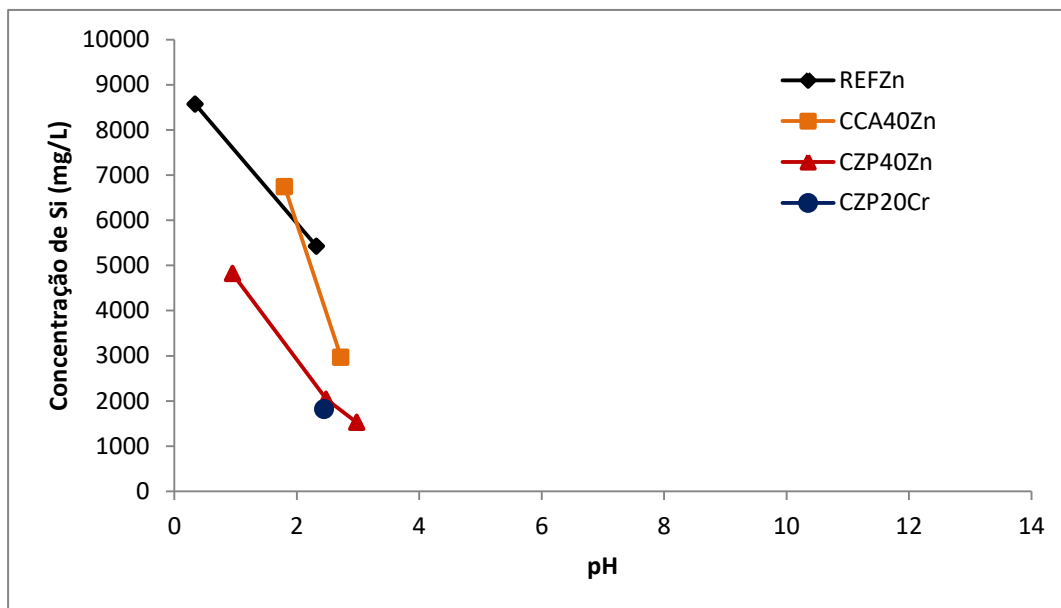
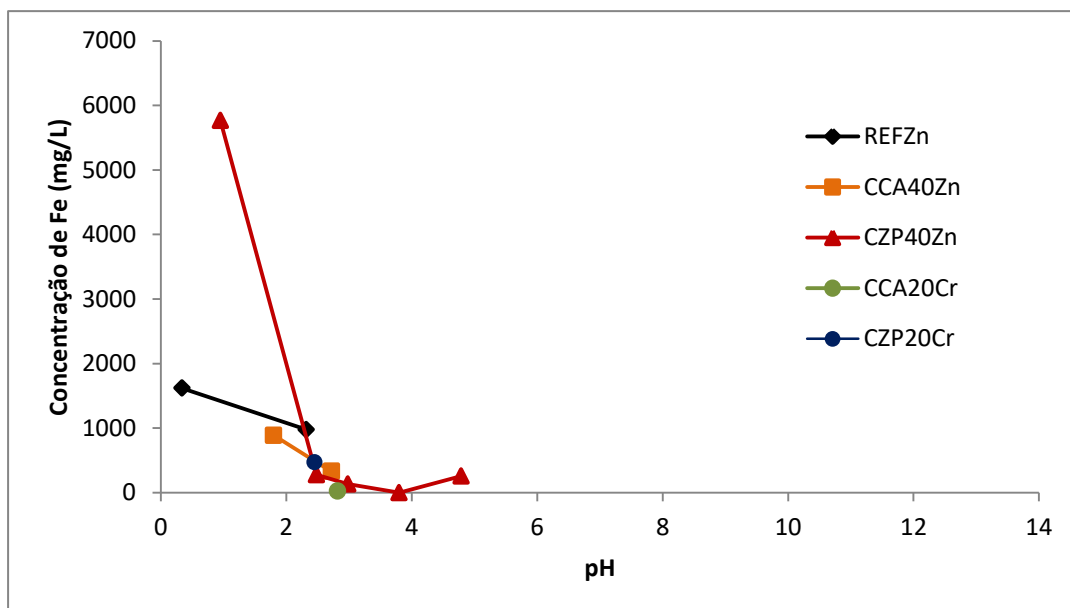
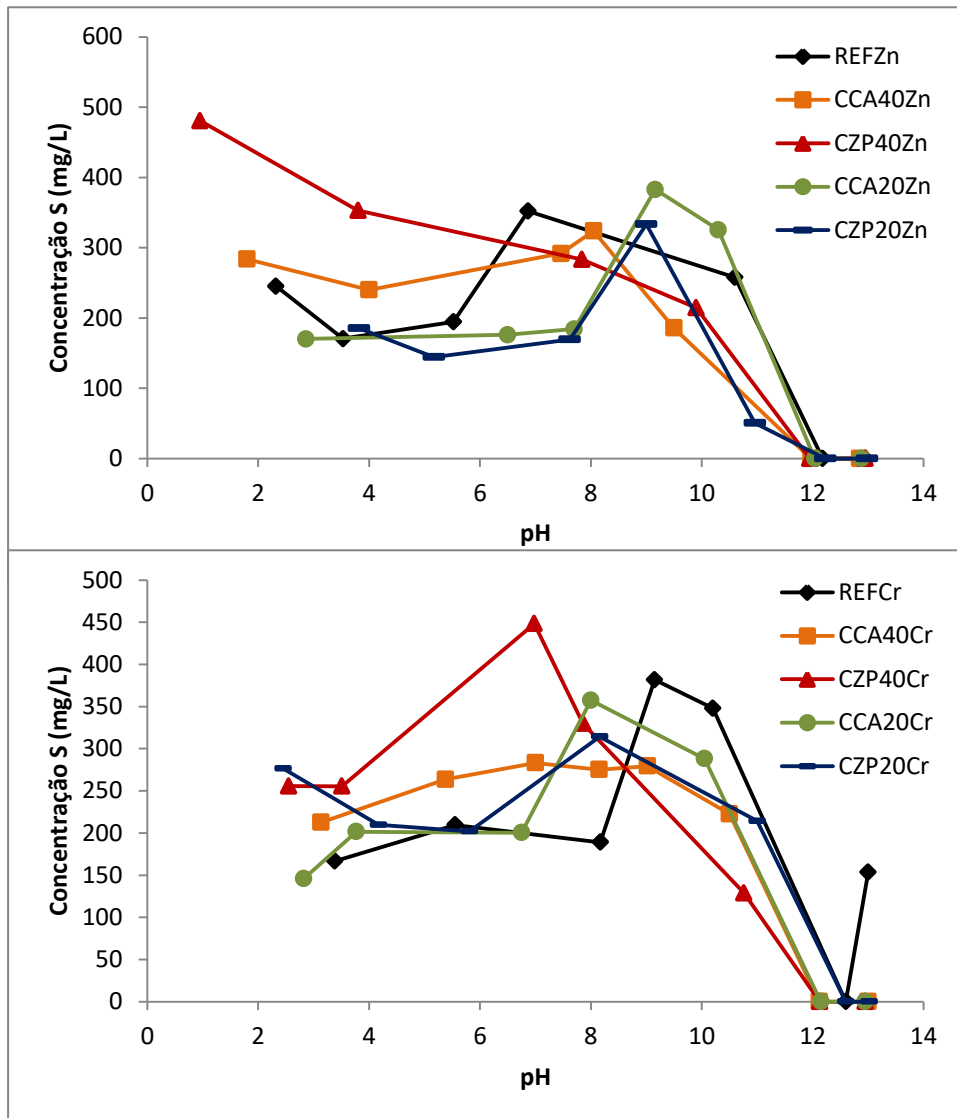


Figura 38 – Liberação de ferro em função do pH para as amostras contaminadas com zinco e cromo.



A Figura 39 apresenta a liberação do enxofre (S) em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b).

Figura 39- Liberação de enxofre (S) em função do pH para as amostras contaminadas com zinco (a) e cromo (b).



De um modo geral, verifica-se que houve um pico de liberação de S em pH neutro a alcalino (7-9), o que corresponde a mesma região de maior liberação para espécies oxianiónicas, indicando que o enxofre liberado está na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Entre pH 13 e 12 o  $\text{SO}_4^{2-}$  permaneceu na fase sólida, não havendo liberação. A maior solubilização do  $\text{SO}_4^{2-}$  em pH entre 8 e 11 indica a dissolução das fases Afm e Aft. Como visto anteriormente, o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  pode substituir o  $\text{SO}_4^{2-}$  na estrutura dessas fases.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

Tanto a CCA quanto a CZP podem ser classificadas como material pozolânico tendo em vista sua composição química apresentar o somatório dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maior que 70%.

O ensaio de cinética de adsorção demonstrou que o processo de adsorção é governado por reações de pseudo-segunda ordem o qual indica quimiossorção e adsorção intrapartícula. Os resultados de Potencial Zeta, FTIR e equilíbrio de adsorção demonstram que a CZP não se mostra um bom adsorvente dentro das condições analisadas.

No ensaio de resistência à compressão, a adição das cinzas incrementou a resistência mecânica em até 25%, chegando a valores de 68 MPa, sendo que a amostra CZP20% teve o menor incremento (11,14%). Nas amostras com contaminação, os metais não alteraram a resistência à compressão das amostras referência (sem adição das cinzas). Houve diminuição na resistência nas amostras CCA20%, CZP20% e CZP40% quando contaminadas com os metais devido a alteração da estrutura organizacional da matriz cimentícia e inibição dos produtos de hidratação, mostrando que os íons metálicos

As análises de TG/DTG mostraram uma diminuição no teor de portlandita formada, principalmente nas amostras com CCA, as quais superaram o percentual de substituição do CP pelas cinzas. Entretanto, não foi verificado aumento no percentual de AQC, a qual esta relacionada a formação de C-S-H e fases aluminatos.

A análise da ANC das amostras confirma a menor formação de portlandita relatada na análise TG/DTG. As amostras contaminadas com cromo apresentaram maior ANC que as amostras contaminadas com zinco, indicando uma possível inibição na formação dos produtos de hidratação por este metal

A liberação de zinco em função do pH apresentou comportamento da liberação de um metal catiônico, tendo liberação constante em pH entre 13 a 7 ( ~ 10 mg/L), aumentando a concentração lixiviada em pH menor de 7, o que indica a fixação do zinco na matriz cimentícia na forma de zincato de cálcio, a qual é insolúvel em pH maior que 7.

As amostras CCA20Zn e CZP20Zn apresentaram maior retenção do metal quando verificada a fração disponível para lixiviação. Dentro da faixa de pH aplicado a vida útil

do material, todas as amostras apresentaram % retida semelhantes, na ordem de 86% de retenção.

Para as amostras contaminadas com cromo, não foi verificada variação expressiva no percentual retido, considerando a fração disponível para lixiviação a qual foi obtida dentro da faixa de pH entre 7 e 13, a mesma atribuída à faixa aplicável a vida útil, o que representa um risco à qualidade ambiental tendo em vista que a concentração lixiviada ultrapassou o limite estabelecido pela NBR 10.004 e ainda o elevado potencial tóxico do elemento cromo.

Não foi possível verificar, através do ensaio de influência do pH, alteração na mobilidade dos íons metálicos de acordo com a relação Ca/Si dos traços da matriz cimentícia. A amostra CCA40Zn (com carga do C-S-H negativa) não se mostrou efetiva na imobilização de zinco. Da mesma forma, as amostras com carga superficial positiva (CZP40Cr, CCA20Cr, CZP20Cr e REFPCVCr) não mostraram maior retenção do metal cromo, todas amostras contaminadas com este metal apresentaram % de retenção similares.

Também não foi verificada relação do percentual do metal retido na matriz cimentícia com a capacidade de adsorção das cinzas, visto que o zinco teve maior percentual de adsorção na concentração de 90 mg/L do ensaio de equilíbrio de adsorção (a qual representa as amostras cimentícias com 40% de CCA e CZP), e o cromo teve maior percentual de adsorção na concentração de 200 mg/L (que representa as amostras cimentícias com 20% de CCA e CZP).

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o teste de influência do pH com mais pontos de adição de ácido para que seja possível fazer a análise diferencial de Capacidade de Neutralização Ácida (dH/dpH).
- Utilizar na composição das pastas cimentícias, as cinzas previamente saturadas com os metais (adsorção+secagem em estufa) e então avaliar a liberação dos íons metálicos das amostras cimentícias em função do pH.
- Aplicar a modelagem geoquímica utilizando os resultados obtidos no ensaio de influência do pH a fim de entender melhor a distribuição dos metais nas fases líquida e sólida do material cimentício.

- Verificar o comportamento da liberação de contaminantes e outros elementos das amostras cimentícias sem contaminação sintética.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozzolânicos. Rio de Janeiro, 2012
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606**: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência norma. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2017, 2004.
- ACHTERNBOSCH, A., BRÄUTIGAM, K.R., HARTLIEBE, N., KUPSCH, C., RICHERS, U., STEMMERMANN, P. GLEIS, M. **Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation**, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, n. 6923, Forschungszentrum, Karlsruhe, 2003.
- ALCÂNTARA, R.R. **Síntese, caracterização de nanomaterial zeolítico de cinzas de carvão organomodificado e aplicação como adsorvente na remediação de água contaminada por rodamina B e azul direto 71**. Programa de Pós Graduação em Ciências: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (mestrado), 2016.
- ARGANE, R. BENZAAZOUA, M., HAKKOU, R., BOUAMRANE, A. Reuse of base-metal tailings as aggregates for rendering mortars: Assessment of immobilization performances and environmental behavior. *Construction and Building Materials*, v.96, p.296-306, 2015.
- ASAVAPISIT, S., FOWLER, G., CHEESEMAN, C.R. **Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes**. *Cement and Concrete Research*, v.27, p.1249-1260, 1997.
- ASAVAPISIT, S., NANTHAMONTRY W., POLPRASERT, C. **Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes**. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p.1147-1152, 2001.
- ATKINS, O., JONES, L. **Chemistry, Molecules, Matter and Change**. W H Freeman & Co, 3 ed. Abril, 1997.
- BERKOWITZ, B., DROR, I., YARON, B. **Contaminant Geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- BIE, R-S., SONG, X-F., LIU, Q-Q., JI, X-Y, CHEN, P. **Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement**. *Cement & Concrete Composites*, v.55, p.162-168, 2014.
- BOCA SANTA, R.A.A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da**

**indústria de papel.** (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CHATAIN, V., BENZAAZOUA, M., CAZALET, M.L., BOUZAHZAH, H., DELOLME, C., GAUTIER, M., BLANC, D., BRAUER, C. **Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder.** *Environmental Science and Pollution Research*, v.20, p.51-59, 2013.

CHAVES, T.F., DE QUEIROZ, Z.F., DE SOUSA, D.N.R., GIRÃO, J.H.S. **Uso da cinza de casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas.** *Química Nova*, v.32, p.1378-1383, 2009.

CHEN, Q., HILLS, C.D., YUAN, M., LIU, H., TYRER, M. **Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p.775-783, 2008.

CHEN, Q.Y., TYRER, M., HILLS, C.D., YANG, X.M., CAREY, P. **Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review.** *Waste Management*, v.29, p.390-403, 2009(a).

CHEN, Q., ZHANG, L., KE, Y., HILLS, C., KANG, Y. **Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge.** *Chemosphere*, v.74, p.758-764, 2009(b)

CORNELIS, G., JOHNSON, A., VAN GERVEN, T., VANDECASTEELE, C. **Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid waste: A review.** *Applied Geochemistry*, v.23, p.955-976, 2008.

COSTA, J.A.S., PARANHOS, C.M. **Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes.** *Journal of Cleaner Production*, v.192, p.688-697, 2018.

DELL'ORSO, M., MANGIALARDI, T., PAOLINI, A.E., PIGA, L. **Evaluation of the leachability of heavy metals from cement-based materials.** *Journal of Hazardous Materials*, v.227-228, p.1-8, 2012.

DU, B., LI, J., FANG, W., LIU, Y., YU, S., L, Y, LIU, J. **Characterization of naturally aged cement-solidified MSWI fly ash.** *Waste Management*, v.80, p.101-111, 2018.

DUFFUS, J.H. **"Heavy Metals" – A meaningless term?** (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, v.74, n. 5, pp 793-807, 2002.

EL-DAKROURY, A., GASSER, M.S. **Rice husk ash (RHA) as a cement admixture for immobilization of liquid radioactive waste at different temperatures.** *Journal of Nuclear Material*, v. 381, p. 271-277, 2008.

ENGELSEN, C.J., VAN DER SLOOT, H.A., WIBETOE, G., JUSTNES, H., LUND, W., STOLTENBERG-HANSSON, E. **Leaching characterisation and geochemical modeling of**

**minor and trace elements released from recycled concrete aggregates.** Cement and Concrete Research, v. 40, p.1639-1649, 2010.

FARZADNIA, N., BAHMANI, S.H., ASADI, A., HOSSEINI, S. **Mechanical and microstructural properties of cement pastes with rice husk ash coated carbon nanofibers using a natural polymer binder.** Construction and Building Material, v. 175, p.691-704, 2018.

FENG, Q., LIN, Q., GONG, F., SUGITA, S., SHOYA, M. **Adsorption of lead and mercury by rice husk ash.** Journal of Colloid and Interface Science. V.278, p.1-8, 2004.

FRANCO, D.S.P., CUNHA, J.M., DORTZBACHER, G.F., DOTTO, G.L. **Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies.** Process Safety and Environmental Protection. v.109, p.55-62, 2017.

GEORGIEVA, V.G., TAVLIEVA, P.M., GENIEVA, D.S., VLAEV, L.T. **Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solution onto black rice husk ash.** Journal of Molecular Liquids, v.208, p.219-226, 2015.

GIERGICZNY, Z., KRÓL, A. **Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites.** Journal of Hazardous Materials, v.160, p.247-255, 2008.

GILES, C.H., MACEWANS, T.H., NAKHWA, N., SMITH, D. **Studies in adsorption. Pat XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids.** Journal of the Chemical Society, p.3973-3993, 1960.

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, v.32, p.563-570, 2010.

GINEYS, N., AOUAD, G., SORRENTINO, F., DAMIDOT, D. **Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limit for Cu, Ni, Sn or Zn.** Cement and Concrete Research, v.41, p.1177-1184, 2011.

GLASS, G.K., BUENFELD, N.R. **Differential acid neutralization analysis.** Cement and Concrete Research, v.29, p.1681-1684, 1999.

GLASSER, F.P. **Fundamental aspects of cement solidification and stabilization.** Journal of Hazardous Materials, v.52, p.151-170, 1997.

GORME, J.B., MANIQUEZ, M.C., KIM, S.S., SON, Y.G., KIM, Y-T., KIM, L-H. **Characterization of bottom ash as an adsorbent of lead from aqueous solutions.** Environmental Engineering Research, v.15(4), p.207-213, 2010.

GUO, B., LIU, B. YANG, J., ZHANG, S. **The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review.** Journal of Environmental Management, v.193, p.210-422, 2017.

HALIM, C.E., AMAL, R., BEYDOUN, D., SCOTT, J.A., LOW, G. **Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V) and Cr(VI) on the leaching of metals.** Cement and Concrete Research, v.34, p.1093-1102, 2004.

HARTWICH, P., VOLLPRACHT, A. **Influence of leachate composition on the leaching behavior of concrete.** Cement and Concrete Research, v.100, p.423-434, 2017.

ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. **Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization.** S/S-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Solidification/Stabilization Team, 2011

HAYES, J.B., WANG, J., ROESSLER, J.G., FERRARO, C.C., WU, C-Y., DEFORD, D., TOWNSEND, T.G. **Evaluation of leaching of trace metals from concrete amended with cement kiln baghouse filter dust.** Resources, Conservation and Recycling, v. 94, p.92-98, 2015.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Periodic table of the elements.** 2016. Disponivel *online*: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>

JAMIL, M., KAISH, A.B.M.A., RAMAN, S.N., ZAIN, M.F.N. **Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system.** Construction and Building Materials, v.47, p588-593, 2013.

JAROSIKOVA, A., ETTLER, V., MIHALJEVIC, M., KRIBEK, B., MAPANI, B. **The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications.** Journal of Environmental Management, v.187, p.178-186, 2016.

JUENGER, M. C.G., SIDDIQUE, R. **Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete.** Cement and Concrete Research, v.78, p.71-80, 2015.

JUILLAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R., SCRIVENER, K. **Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.** Cement and Concrete Research, v. 40, p.831-844, 2010.

KARANAC, M., ĐOLIC', M., VELJOVIC',D., RAJAKOVIC'-OGNJANOVIC',V., VELIC'KOVIC', Z., PAVIC'EVIC',V., MARINKOVIC', A. **The removal of Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and As(V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent.** Waste Management, v.78, p.366-378, 2018.

KHAN, T.A., SINGH, V., ALI, I. **Sorption of Cd(II), Pb(II) and Cr(VI) metal ions from wastewater using bottom fly ash as a low cost sorbent.** Journal of Environmental Protection Science, v. 3, p.124-132, 2009.

KEULEN, A., VAN ZOMEREN, A., DIJKSTRA, J.J. **Leaching of monolithic and granular alkali activated slag-fly ash materials, as a function of the mixture design.** Waste Management, v.78, p.497-508, 2018.

KOGBARA, R.B., AL-TABBAA, A., YI, Y., STEGEMANN, J.A. **pH-dependent leaching behavior and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil.** Journal of Environmental Sciences, v.24(9), p.1630-1638, 2012.

KOSSON, D.C., VAN DER SLOOT, H.A., SANCHEZ, F. GARRABANTS, A.C. **An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials.** Environmental Engineering Science, v.19. 2002.

KOSSON, D.S., GARRABANTS, 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, v.104, p.140-147, 2014.

LADESMA, E.F., LOZANO-LUNAR, A., AYUSO, J. GALVÍN, A.P., FERNÁNDEZ, J.M., JIMÉNEZ, J.R. **The role of pH leaching of heavy metals and chlorides from electric arc furnace dust in cement-based mortars.** Construction and Building Materials, v.183, p.365-375, 2018.

LEDERER, J., TRINKEL, V., FELLNER, J. **Wide-scale utilization of MSWI fly ashes in cement production and its impact on average heavy metal contents in cements: The case of Austria.** Waste Management, v.60, p.247-258, 2017.

LEISINGER, S.M., BHATNAGAR, A., LOTHENBACH, B., JOHNSON, C.A. **Solubility of chromate in a hydrate OPC.** Applied Geochemistry, v.48, p.132-140, 2014.

LI, X.D. POON, C.S. SUN, H. LO, I.M.C. KIRK, D.W. **Heavy Metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials.** Journal of Hazardous Materials, v. A82, p. 215-230, 2001.

LI, X-G., LV, Y., MA, B-G., CHEN, Q-B., YIN, X-B., JIAN, S-W. **Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement.** Journal of Cleaner Production. V.32, p.96-100, 2012.

LU, H. WEI, F. TANG, J. GIESY, J.P. **Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions.** Journal of Environmental Management, v.169, p.319-327, 2016.

LU, L., XIANG, C., HE, Y. WANG, F., HU, S. **Early hydration of C3S in the presence of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> and the immobilization of heavy metals in pastes.** Construction and Building Materials, v.152, p.923-932, 2017.

MALVIYA, R., CHAUDHARY, R. **Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products.** Journal of Hazardous Materials, v.B137, p.207-217, 2006.

MANFROI, E.P. **Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados.** (Doutorado Em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em



Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MATSINHE, J.V. **Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de cinzas pesadas de carvão mineral e aplicação na adsorção de tiofeno.** (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MERKEL, B.J., PLANNER-FRIEDRICH, B. **Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados.** Editora da Unicamp, Campinas, 2012.

MARTENS, E., JACQUES, D., VAN GERVEN, T., WANG, L., MALLANTS, D. **Geochemical modeling of leaching of Ca, Mg, Al, and Pb from cementitious waste forms.** Cement and Concrete Research, v.40, p.1298-1395, 2010.

MASCHIO, S., TONELLO, G., PIANI, L., FURLANI, E. **Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: rheological behavior of the pastes and materials compression strength.** Chemosphere, v.85, p.666-671, 2011.

MAZUR, L.P., CECHINEL, M.A.P., DE SOUZA, S.M.A.G.U., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. **Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review.** Journal of Environmental Management, v.223, p.215-253, 2018.

MESQUITA, L.P. **Avaliação da fixação de metais pesados em matrizes cimentícias.** 2008. DISSERTAÇÃO (Mestrado Em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MILANEZ, B. **Coincineração de resíduos industriais em fornos de cimento: problemas e desafios.** In: 9º Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, Anais... Curitiba: ENGEMA, 2007

MULLAUER, W. BEDDOE, R.E. HEINZ, D. **Leaching behaviour of major and trace elements from concrete: effect of fly ash and GGBS.** Cement & Concrete Composites, v.58, p.129-139, 2015.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. E-book.

NAIYA, T.K., BHATTACHARYA, A.K., MANDAL, S., DAS, S.K. **The sorption of lead(II) ions on rice husk ash.** Journal of Hazardous Materials, v.163, p.1254-1264, 2009.

NAPIA, C., SINSIRI, T., JATURAPITAKKUL, C., CHINDAPRASIRT, P. **Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder.** Waste Mangement, v.32, p.1459-1467, 2012.

OCHS, M., MALLANTS, D., WANG, L. **Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete**. Springer, 2016 (*on-line*).

OK, Y.S., YANG, J.E., ZHANG, Y-S., KIM, S-J., CHUNG, D-Y. **Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture**. Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 91-96, 2007.

OLADOJA, N.A., OLOLADE, I.A., ALIM, O.A., AKINNIFESI, T.A., OLAREMU, G.A. **Iron incorporated rice husk silica as a sorbent for hexavalent chromium attenuation in aqueous system**. Chemical Engineering Research and Design, v.91, p.2691-2702, 2013.

PAPANDREOU, A.D., STOURNARAS, C.J., PANIAS, D., PASPALIARIS, I. **Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets**. Minerals Engineering, v. 24, p.1945-1501, 2011.

PARK, K-B., KWON, S-J., WANG, X-Y. **Analysis of effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials**. Construction and Building Materials, v.105, p.196-205, 2016.

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

PEYRONNARD, O., BANZAAZOUA, M., BLANC, D., MOSZKOWICZ, P. **Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis**. Cement and Concrete Research, v.39, p.600-609, 2009.

PILAR, R., SCHANKOSKI, R.A., DAL MORO, A. J., REPETTE, W. L. **Avaliação de pastas de cimento Portland contendo cinza pesada moída**. Revista Matéria, p.92-104, 2016.

PIMRAKSA, K. CHINDAPRASIRT, P., HUANJIT, T., TANG, C., SATO, T. **Cement mortars hybridized with zeolite and zeolite-like materials made of lignite bottom ash for heavy metal encapsulation**. Journal of Cleaner Production, v.41, p.31-41, 2013.

SCRIVENER, K.L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P.J.M. **Advances in understanding hydration of Portland cement**. Cement and Concrete Research, v.78, p.38-56, 2015.

SENSALE, G.R., **Effect of rice-husk ash on durability of cementitious material**. Cement & Concrete Composites. v.32, p.718-725, 2010.

SOBIECKA, E., OBRANIAK, A., ANTIZAR-LADISLAO, B. **Influence of mixture ratio pH to solidification/stabilization processo of hospital solid waste incineration ash in Portland cement**. Chemosphere, v.111, p.18-23, 2014.

SOLOMONS, W., FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlin: Heidelberg, 1984.

SONG, F., GU, L., ZHU, N., YUAN, H. **Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders.** Chemosphere, v.92, p.344-350, 2013.

SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D., MISHRA, I.M. **Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA.** Journal of Hazardous Material, v.B134, p.257-267, 2006.

SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D., MISHRA, I.M. **Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.312, p.172-184, 2008.

STEGEMANN, J.A., BUENFELD, N.R. **Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds.** Journal of Hazardous Materials, v.B90, p.169-188, 2002.

TAMBARA, L.U.D. **Desenvolvimento de argamassas autonivelantes com ativação alcalina de precursores residuais.** Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Universidade Federal de Santa Catarina (Dissertação). 2016.

TANTAWY, M.A., EL-ROUDI, A.M., SALEM, A.A. **Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes.** Construction and Building Material, v.30, p.218-223, 2012.

TAVLIEVA, M.P., GENIEVA, S.D., GEORGIEVA, V.G., VLAEV, L.T. **Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white husk ash.** Journal of Molecular Liquids, v.211, p.938-947, 2015.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London, Thomas Telford Publishing, 1997.

THOMAS, B.S. **Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.82, p.3913-3923, 2018.

TITS, J., WIELAND, E., MULLER, C.J., LANDESMAN, C., BRADBURY, M.H. **Strontium binding calcium silicate hydrates.** v.300, p.78-87, 2006.

TOSTI, L. VAN ZOMEREN, A., OELS, J.R., COMANS, R.N.J. **Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material.** Resources, Conservation & Recycling, v.134, p.25-33, 2018.

US EPA- United States Environmental Protection Agency. **Issue paper on the human health effects of metals.** Risk Assessment Forum, Washington, DC 20460, 2004, Disponível *online*: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/human\\_health\\_effects.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/human_health_effects.pdf),

U.S EPA. **Framework for metals risk assessment.** Risk Assessment Forum, Washington, DC 20460, 2007. Disponível *online*: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/metals-risk-assessment-final.pdf>

US EPA. **Method 1313, Liquid–solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure.** SW-846 new methods, September 2012.

VAILLANT, J.M.M. **Avaliação dos parâmetros de lixiviação de metais pesados em matriz de cimento Portland por meio da condutividade elétrica.** Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Universidade Federal de Santa Catarina (Tese), 2013.

VAN DER SLOOT, H.A., DIJKSTRA, J.J. **Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: A material based or release based approach? – Identical leaching mechanisms for different materials.** Technical Report, jan.2004.

VENANCIO, C. **Avaliação da contaminação dos metais pesados em matrizes cimentícias por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.** (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

VESPA, M., DÄHN, R., WIELAND, E. **Competition behavior of metal uptake in cementitious systems: An XRD and EXAFS investigation of Ni- and Zn-loaded 11 Å tobermorite.** Physics and Chemistry of the Earth, v.70-71, p.32-38, 2014.

VOLLPRACHT, A., BRAMESHUBER, W. **Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes.** Cement and Concrete Research, v.79, p.76-92, 2016.

VYŠVAŘIL, M., BAYER, P. **Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes.** Procedia Engineering, v. 151, p.162-169, 2016.

WANG, Y., HUANG, L., LAU, R. **Conversion of municipal solid waste incineration bottom ash to sorbent material for pollutants removal from water.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v.60, p.275-286, 2016.

YAKUBU, Y., ZHOU, J., PING, D., SHU, Z., CHEN, Y. **Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash.** Journal of Environmental Management, v.207, p.243-248.

YE, H., ZHU, Q., DU, D. **Adsorption removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk.** Bioresource Technology, v.101, p.5175-5179, 2010.

ZAK, R., DEJA, J. **Spectroscopy study of Zn, Cd, Pb and Cr ions immobilization on C-S-H phase.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.134, p.614-620, 2015.

ZHANG, J., LIU, J., LI, C., JIN, Y., NIE, Y., LI, J. **Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization.** Journal of Hazardous Materials, v.165, p.1179-1185, 2009.

ZHANG, M., YANG, C., ZHAO, M., YU, L., YANG, K., ZHU, X., JIANG, X. **Immobilization of Cr(VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate.** Journal of Hazardous Materials, v.342, p.242-251, 2018.

ZHAO, Y., YANG, S., DING, D., CHEN, J., YANG, Y., LEI, Z., FENG, C., ZHANG, Z.  
**Effective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using natural Akadama clay.**  
Journal of Colloid and Interface Science, v. 395, p.198-204, 2013.

## APÊNDICE A – Quantidade de material

Quantidade de material e do sal metálico utilizado em cada traço.

Nome	Cinza (%)	$C_{\text{metal(ppm)}}$	Aglomerantes			Água (g)	$C_{\text{metal(mol)}}^3$	$C_{\text{metal(mol)}}^4$ (arred.)	equivalente em ppm <sup>5</sup>	$M_{\text{metal}}^6$ (mg)	$M_{\text{sal}}^7$ (mg)	$M^*_{\text{sal Zn}}^8$ (mg)	$M^*_{\text{sal Cr}}^8$ (mg)
			CPV (g)	CZP <sup>1</sup> (g)	CCA <sup>2</sup> (g)								
REFCPV	0	0	600	0	0	210,00							
REFCCA20	20	0	480	0,00	77,11	194,99							
REFCCA40	40	0	360	0,00	154,23	179,98							
REFCZP20	20	0	480	73,18	0	193,61							
REFCZP40	40	0	360	146,36	0	177,23							
CCA20Zn	20	700	480	0	77,11	194,99	0,0107	0,013	850	473,51	2154,569	2198,54	
CCA20Cr	20	700	480	0	77,11	194,99	0,0135	0,013	676	376,61	1694,96		1698,357
CCA40Zn	40	700	360	0	154,23	179,98	0,0107	0,013	850	437,06	1988,716	2029,302	
CCA40Cr	40	700	360	0	154,23	179,98	0,0135	0,013	676	347,62	1564,487		1567,622
CZP20Zn	20	700	480	73,18	0	193,61	0,0107	0,013	850	470,17	2139,353	2183,013	
CZP20Cr	20	700	480	73,18	0	193,61	0,0135	0,013	676	373,95	1682,99		1686,363
CZP40Zn	40	700	360	146,36	0	177,23	0,0107	0,013	850	430,38	1958,284	1998,249	
CZP40Cr	40	700	360	146,36	0	177,23	0,0135	0,013	676	342,30	1540,547		1543,634
REFZn	0	700	600	0,00	0	210,00	0,0107	0,013	850	509,96	2320,422	2367,778	
REFCr	0	700	600	0,00	0	210,00	0,0135	0,013	676	405,60	1825,434		1829,092

$${}^1CZP = CPV \times (\%)cinza \times \frac{m_{espCZP}}{m_{espCP}}$$

$${}^2CCA = CPV \times (\%)cinza \times \frac{m_{espCCA}}{m_{espCP}}$$

$${}^3C_{\text{metal(mol)}} = \frac{C_{\text{metal(ppm)}}}{M_{\text{metal}} \times 1000}$$

<sup>4</sup> A  $C_{metal(mol)}$ <sup>1</sup> foi equalizada para um mesmo valor entre os dois obtidos (0,0107 e 0,0135) para os dois metais a fim de que as amostras sejam contaminadas com a mesma concentração de metal em número de mols.

<sup>5</sup> Calculou-se o equivalente em ppm para a concentração em mol/kg utilizando a equação:  $C_{metal(ppm)} = C_{metal(mol)} \times M_{metal} \times 1000$

$$^6 m_{metal} = \frac{m_{aglomerante} \times C_{metal(ppm)}}{1000}$$

$$^7 m_{sal} = \frac{m_{metal} \cdot MM}{M_{metal}}$$

$$^8 m^*_{sal} = \frac{100 \cdot m_{sal}}{\%pureza_{sal}}$$

Onde  $m_{metal}$  é a massa de metal (mg) para a concentração de contaminação ( $C_{metal(ppm)}$ ) que se almeja em ppm;  $m_{aglomerante}$  é a massa total de aglomerantes utilizada no traço (g);  $m_{sal}$  é a massa de sal (mg);  $MM$  é a massa molecular do sal utilizado (g/mol) de acordo com sua fórmula química;  $M_{metal}$  é a massa molar do elemento metálico (g/mol);  $m^*_{sal}$  é massa de sal corrigida (g) para uma determinada pureza ( $\%pureza_{sal}$ ).

### APÊNDICE B – Resistência à compressão

#### Resistência à compressão das amostras sem contaminação

	REFCPV	REFCCA20	REFCZP20	REFCZP40	REFCCA40
1	68,605	55,782	63,108	67,607	67,227
2	52,028	73,908	62,76	71,056	51,658
3	43,958	espúrio	62,779	58,541	64,821
4	41,081	48,581	71,72	62,532	80,181
5	44,549	67,907	76,071	59,807	61,516
6	50,725	75,037	70,197	67,069	78,75
7	54,322	68,567	70,4	54,921	72,562
8	64,844	78,405	65,663	57,15	79,296
9	69,159	79,164	68,345	45,112	72,933
Média	54,36	68,42	67,89	60,42	69,88
Desv. Pad	10,79	10,97	4,66	7,85	9,52
Variância	116,41	120,37	21,71	61,58	90,57
Erro padrão	3,60	3,88	1,55	2,62	3,17
Coefficiente de variação	19,85	16,04	6,86	12,99	13,62

#### Resistência à compressão das amostras contaminadas com Zinco.

	CPVZn	CZP40Zn	CCA40Zn	CCA20Zn	CZP20Zn
1	62,397	57,056	59,318	66,116	espúrio
2	62,516	59,511	72,471	49,231	58,229
3	58,286	38,029	70,104	63,114	espúrio
4	54,439	56,749	63,771	60,688	52,955
5	60,519	54,77	62,632	63,275	59,486
6	53,874	68,233	62,464	43,279	54,46
7	48,255	50,501	76,656	49,064	49,776
8	43,067	42,508	61,12	44,732	54,307
9	55,424	55,729	76,133	55,824	61,029
Média	55,42	53,68	67,18	55,06	55,75
Desv. Pad	6,52	9,03	6,70	8,68	3,98
Variância	42,57	81,48	44,95	75,28	15,87
Erro padrão	2,17	3,01	2,23	2,89	1,51
Coefficiente de variação	11,77	16,82	9,98	15,77	7,15

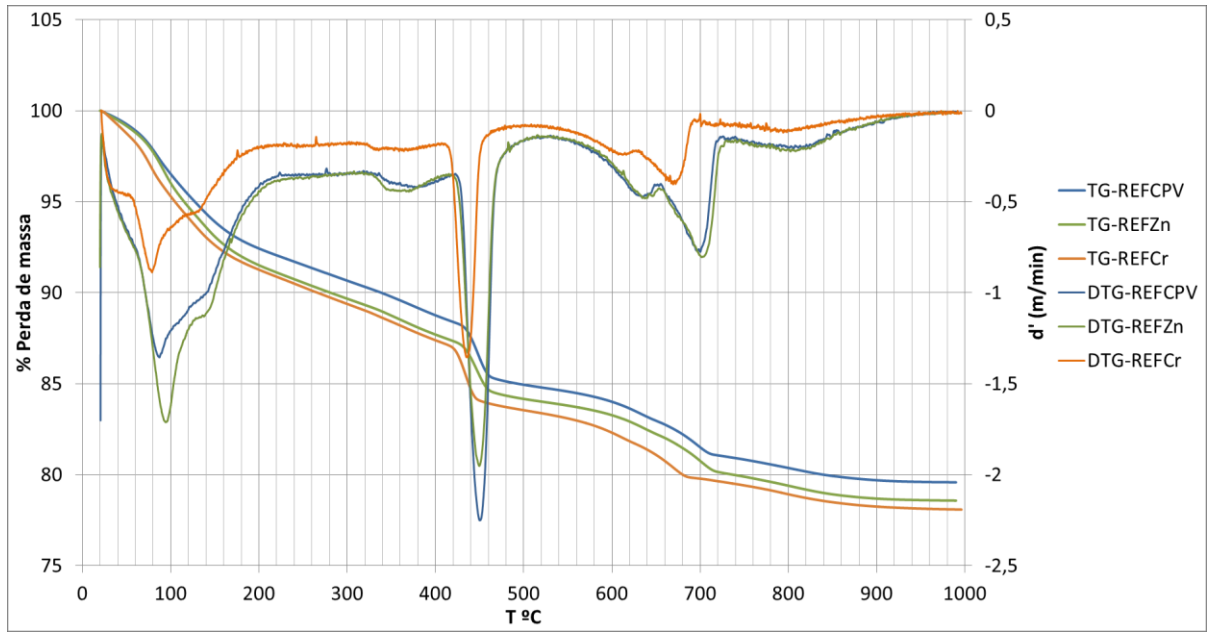


## Resistência à compressão das amostras contaminadas com Cromo.

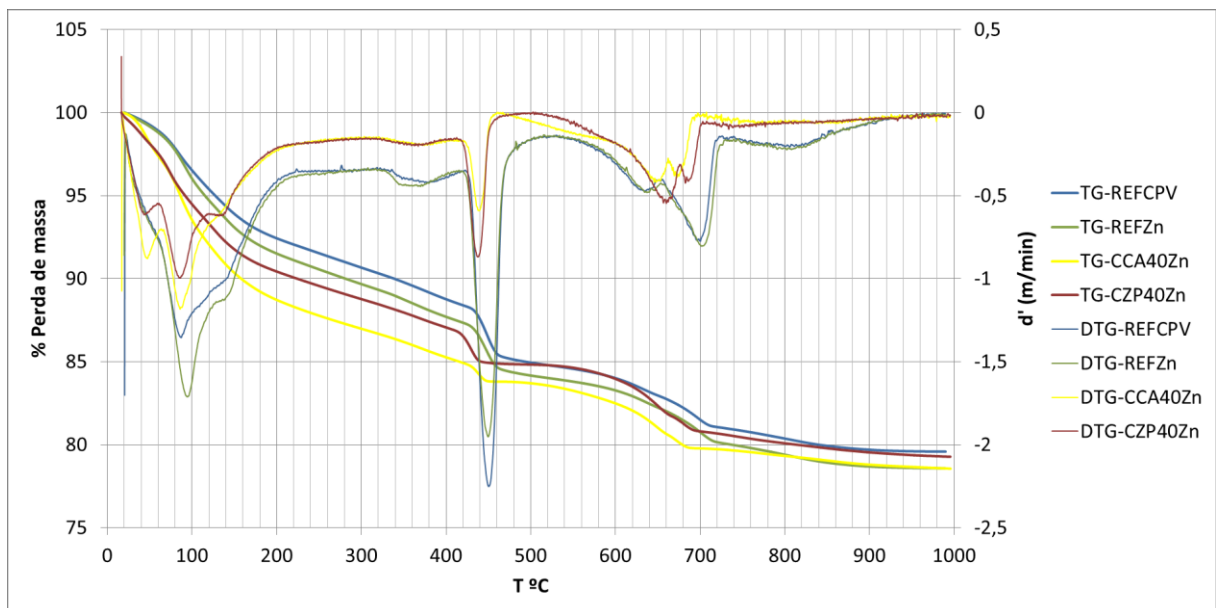
	CPVCr	CZP40Cr	CCA40Cr	CCA20Cr	CZP20Cr
1	60,232	59,478	69,577	56,315	58,773
2	59,081	50,45	50,241	60,632	57,564
3	50,723	53,585	66,471	54,916	68,151
4	51,715	52,594	73,149	60,577	65,825
5	49,151	52,967	75,408	espúrio	48,065
6	48,299	53,056	71,936	65,085	57,714
7	60,437	58,103	67,067	64,809	51,453
8	56,729	65,918	68,223	63,236	48,151
9	50,9179	63,846	56,558	70,886	44,395
Média	54,14	56,67	66,51	62,06	55,57
Desv. Pad	4,93	5,46	8,13	5,13	8,18
Variância	24,35	29,82	66,13	26,32	66,93
Erro padrão	1,64	1,82	2,71	1,81	2,73
Coeficiente de variação	9,11	9,64	12,23	8,27	14,72

### APÊNDICE C - Termogramas

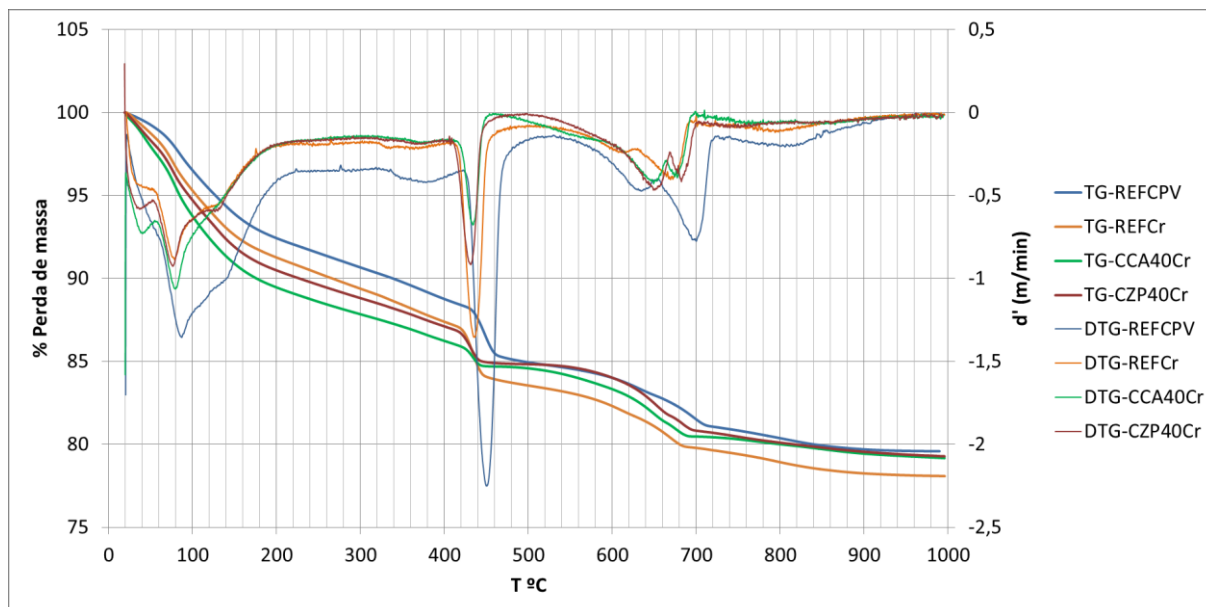
Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras Referências com contaminação de Zinco e Cromo.



Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras com CCA e CZP contaminadas com Zinco.



Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras com CCA e CZP contaminadas com Cromo



Perdas de massa obtidas na análise TG/DTG e conversão para a mesma base de não voláteis para as amostras referências e com 40% de CCA e CCP contaminadas com Zn<sup>2+</sup> e Cr<sup>6+</sup>.

Amostra	AQC (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Normalização <sup>3</sup>
		H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>1</sup>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> <sup>2</sup>		
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
REFCPV	11,16	3,45	14,18	5,35	12,15	79,58	1,26
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	14,02	4,34	17,82	6,73	15,27	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
REFZn	11,94	3,36	13,81	5,58	12,67	78,58	1,27
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	15,19	4,28	17,58	7,10	16,12	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
REFCr	11,83	3,77	15,48	5,54	12,57	78,08	1,28
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	15,15	4,82	19,82	7,09	16,10	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
CCA40Z n	14,15	1,14	4,67	5,23	11,88	78,56	1,27
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	18,01	1,45	5,94	6,66	15,13	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
CZP40Z n	11,81	2,06	8,49	5,55	12,59	79,28	1,26
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	14,89	2,60	10,70	7,00	15,88	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
CCA40C r	12,47	1,54	6,35	5,52	12,53	79,17	1,26
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	15,75	1,95	8,02	6,97	15,83	100,00	--
Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)							
CZP40Cr	11,79	2,28	9,39	5,55	12,60	79,28	1,26
	Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis						
	14,88	2,88	11,84	7,00	15,89	100,00	--

<sup>1</sup> 4,11 x % H<sub>2</sub>O

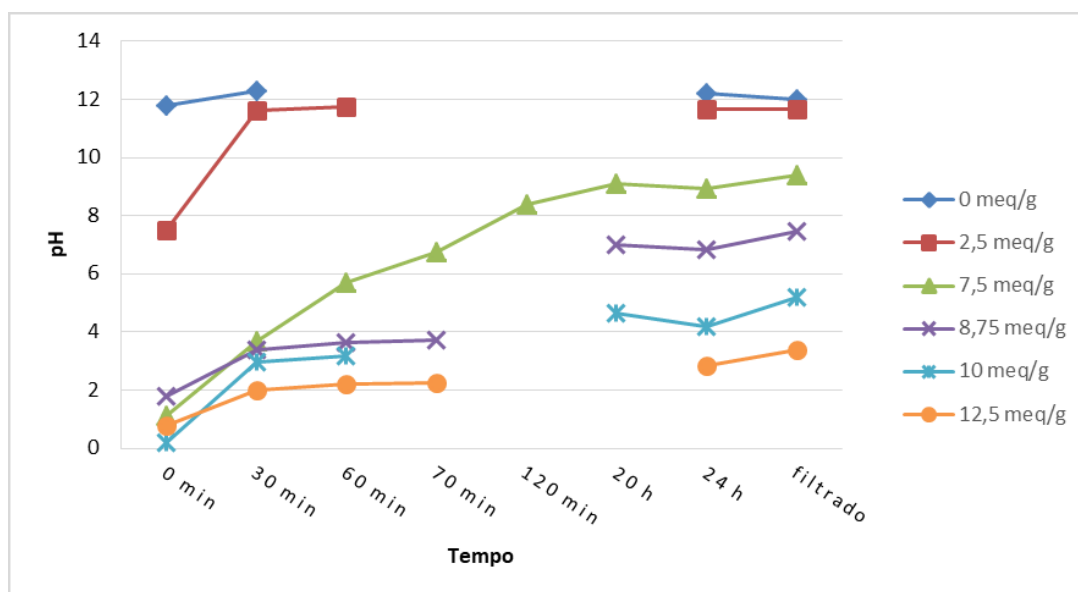
<sup>2</sup> 2,27 x % CO<sub>2</sub>

<sup>3</sup> Fator de normalização = 100/massa residual da amostra

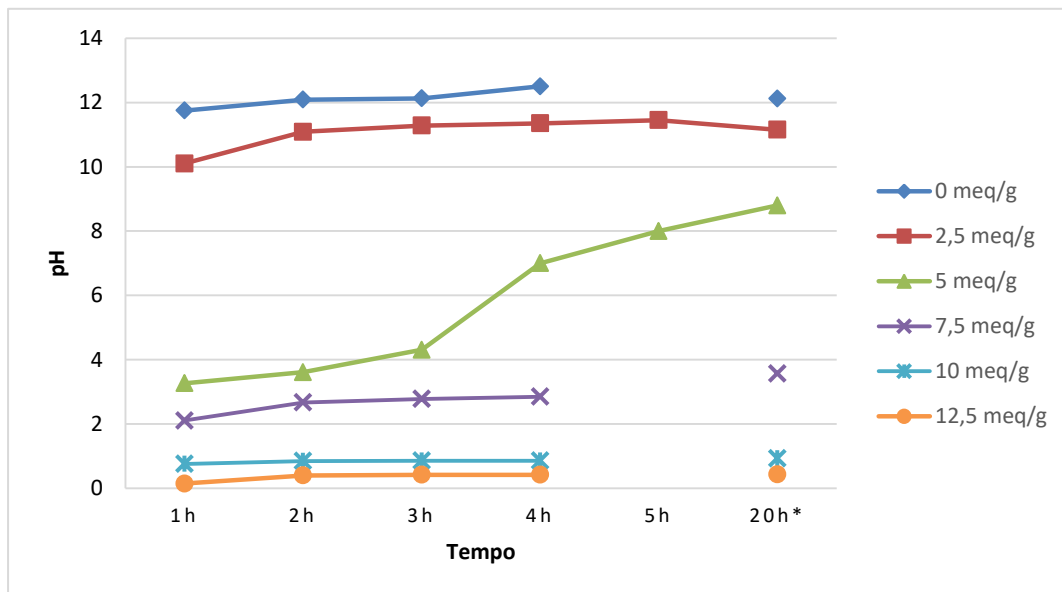
## APÊNDICE D – Tempo para estabilização do pH

Os gráficos a seguir apresentam o estudo para otimização do tempo de contato da amostra com as diferentes concentrações de ácido utilizadas no Pré teste e no ensaio de extração. Para isso, colocou-se a amostra em contato com o ácido e deixou-se em agitação. Após diferentes intervalos de tempo, mediu-se o pH até a estabilização. O Método 1313 da EPA indica o tempo de 24h de contato para amostras com granulometria < 0,3mm. A partir do estudo realizado com a amostra REFCPV, verificou-se que não há alteração expressiva no pH final entre os tempo de contato de 20h e 24h. Portanto, para o restante das amostras, adotou-se o tempo de 20h como o tempo final a fim de melhorar a logística dos ensaios realizados.

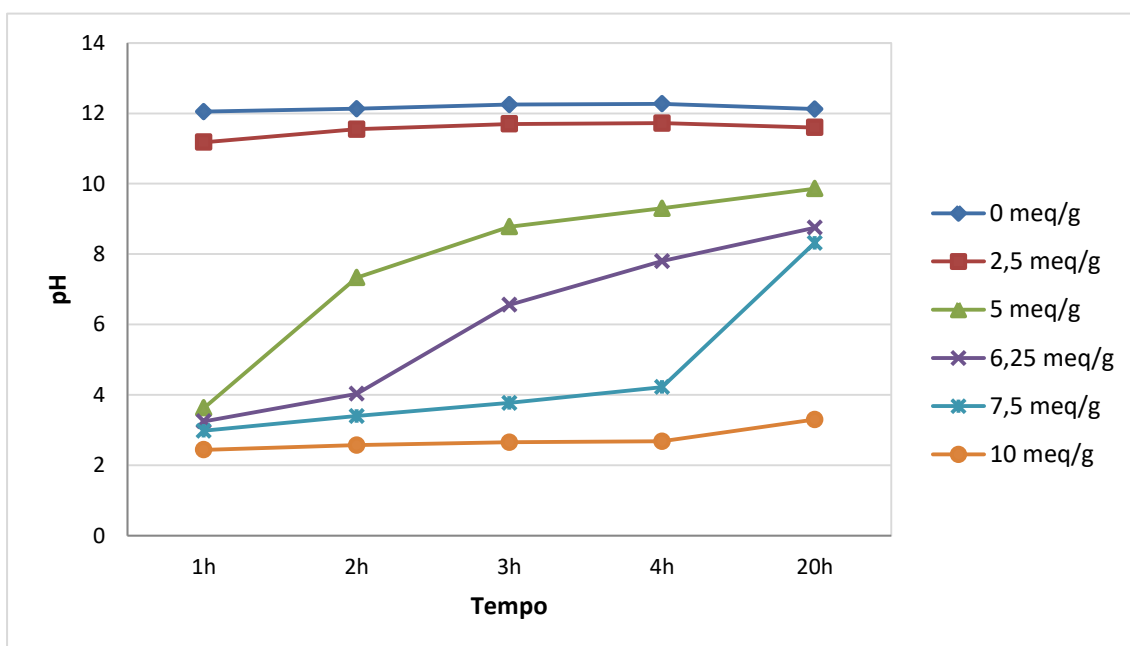
### REFCPZ



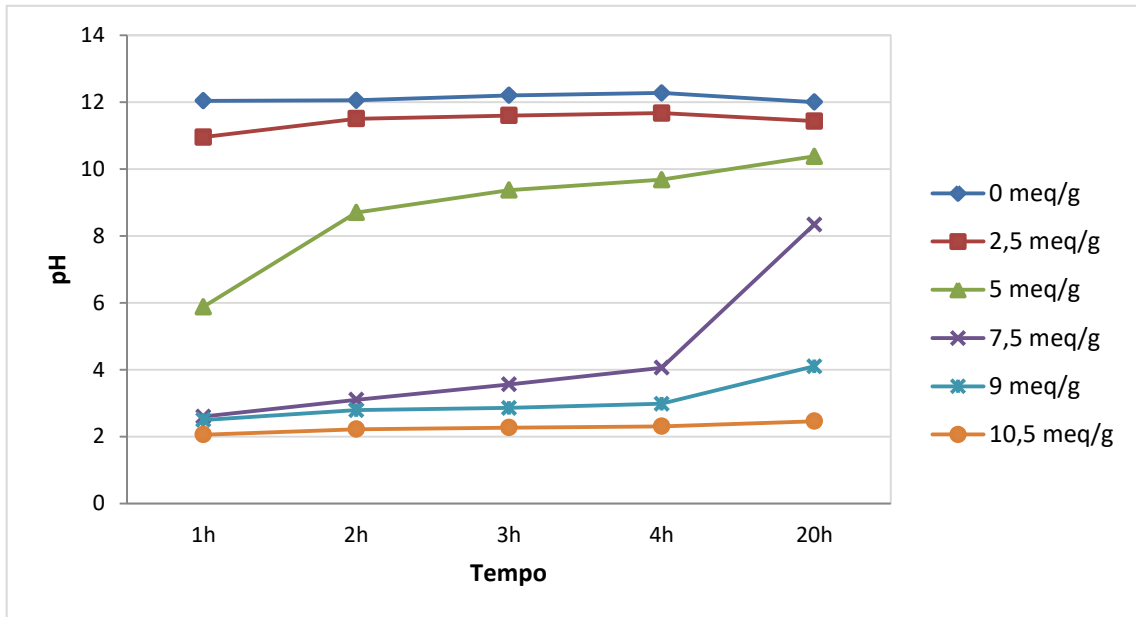
## CZP40%



## CZP20%



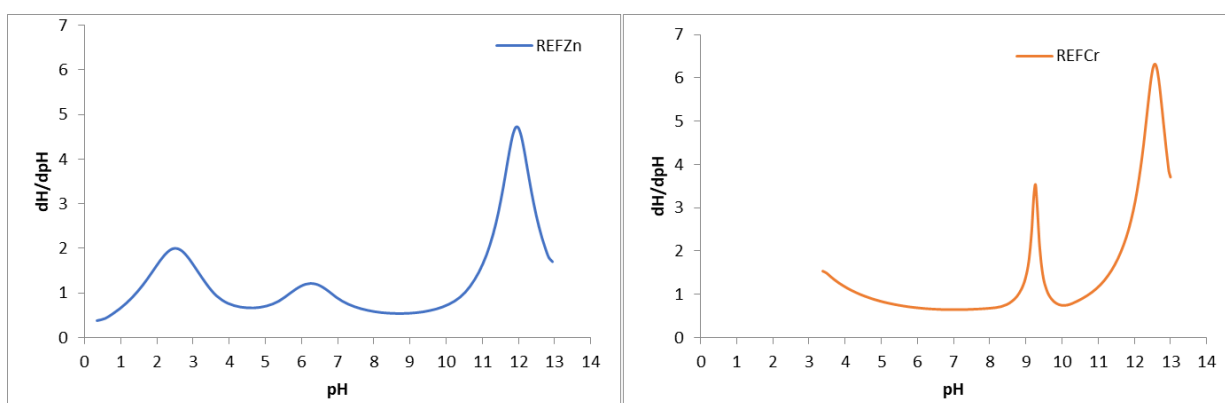
## CCA20%



## APÊNDICE E – Análise diferencial de neutralização ácida ( $dH^+/dpH$ )

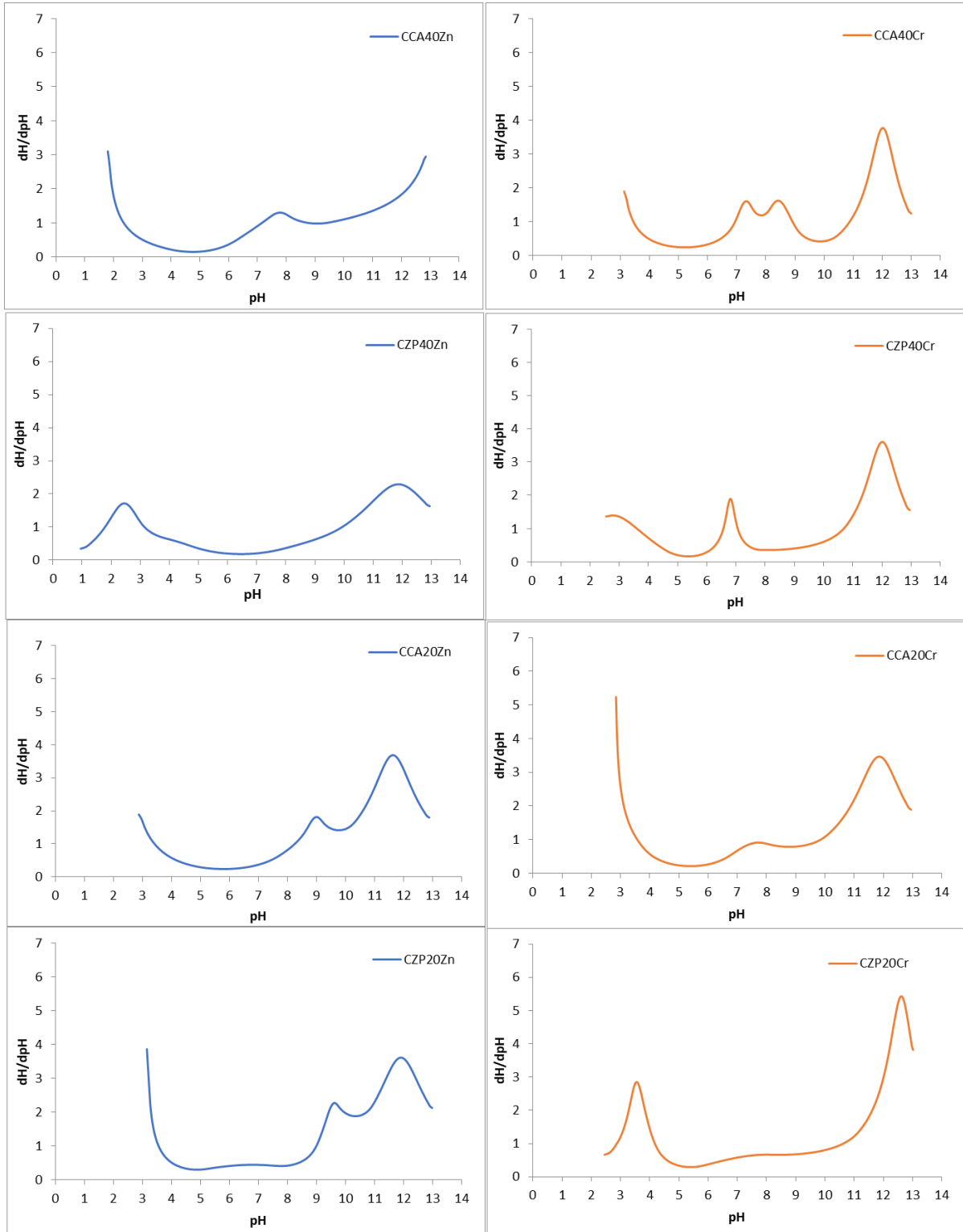
Os espectros foram obtidos a partir da derivada ( $dH^+/dpH$ ) em função do pH. Foi realizada interpolação dos dados obtidos experimentalmente através o programa OriginPro8, para obter uma curva mais refinada. O método de interpolação que melhor se ajustou à curva experimental foi o Cubic B-Spline. Apesar da interpolação, devido ao fato da variação do pH em função da adição de ácido ser muito sensível, os espectros obtidos não apresentaram picos bem definidos representando a dissolução dos compostos do cimento hidratado conforme mostrou Peyronnard et al. (2009). Alguns picos podem ter se unido em apenas um e outros podem não ter aparecido. Entretanto, em todas as amostras verifica-se um pico mais acentuado entre pH 11,5 e 13, referente à degradação da Portlandita e início da dissolução do C-S-H. Verifica-se também em algumas amostras (REFCr, CCA20Zn e CZP20Zn) um pico mais acentuado em pH 9, referente a dissolução das fases Aft e Afm. Nas amostras CCA40Cr, CZP40Cr, REFZn e CCA40Zn o pico em pH 9 foi deslocado para pH entre 6 e 8. Há também um pico acentuado ou tendência a formação do pico em pH menor que 4 em todas as amostras, referente a degradação de compostos minerais restantes.

Espectros da análise diferencial de neutralização ácida das amostras Referências contaminadas com zinco e cromo.





Espectros da análise diferencial de neutralização ácida das amostras com adição de 20% e 40% de CCA e CZP, contaminadas com zinco e cromo.



### APÊNDICE F – Dados do ensaio de extração

As Tabelas abaixo apresentam os resultados de pH final, análise química (mg/L), condutividade (mV) e potencial redox (mS) do líquido lixiviado após o ensaio de extração para a amostras.

#### REFZn

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Si	Fe	Zn	mV	mS
-2	13	12,94	0,00	6387,11	0,00	-	-	10,25	-350,2	23,4
0	12	12,18	890,57	513,43	0,00	-	-	10,25	-306,4	8,83
7	9	6,87	18997,59	316,46	352,05	-	-	10,10	0	30,2
8	8	5,17	19387,41	340,71	149,07	-	-	22,50	97,2	34,1
8,5	7	5,52	20770,11	329,33	194,40	-	-	28,50	77,4	34
10	5,5	3,53	23744,66	365,65	170,49	-	-	40,85	191,1	41,5
12	4	2,32	31752,72	467,87	245,25	5427,04	975,08	51,45	260	45,7
14	2	0,34	33094,02	508,25	474,37	8572,42	1618,28	53,75	374,4	65

#### CCA40Zn

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Zn	Si	Fe	mV	mS
-2	13,00	12,85	0,00	6411,84	0,00	10,25	-	-	-347,1	22,3
0	12,00	11,97	557,57	371,34	0,00	10,60	-	-	-295,5	6,19
3,25	10,50	9,50	8994,99	285,48	185,86	10,00	-	-	-152,1	19,84
4,75	9,00	8,05	12677,59	264,93	323,90	16,10	-	-	-68,1	21,7
5,50	8,00	7,46	14793,09	290,03	291,80	36,80	-	-	-34,1	25
6,50	7,00	6,25	16548,61	320,14	306,74	8,90	-	-	35,2	26
7,00	5,50	4,00	17754,71	367,89	240,11	10,30	-	-	164,9	30
7,50	4,00	2,72	16325,18	323,34	239,21	45,20	2968,81	329,21	237,9	33
8,75	2,00	1,80	23807,02	459,65	283,66	54,40	6738,40	887,45	290,1	38,4

**CZP40Zn**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Si	Fe	Zn	mV	mS
-2,00	13,00	12,95	0,00	7136,12	0,00	-	-	10,20	-353,2	23,7
0,00	12,00	11,95	537,08	529,32	0,00	-	-	10,45	-294,9	6,88
3,50	10,50	9,90	10380,19	367,82	214,45	-	-	10,75	-175,7	22
4,75	9,00	7,84	13468,37	337,36	283,32	-	-	10,20	-55,9	26,6
5,50	8,00	4,79	14899,48	347,55	0,00	-	256,87	12,30	119,5	30,9
6,00	7,00	3,80	15589,09	380,92	352,90	-	0,00	28,85	172,3	34,5
6,75	5,50	2,98	14650,41	316,76	354,17	1525,25	134,40	40,25	223,2	29,5
7,50	4,00	2,48	16577,70	356,70	367,49	2039,08	276,79	38,95	251	32,4
9,00	2,00	0,95	24668,80	499,50	480,67	4818,32	5767,77	55,80	339,4	45,5

**CCA20Zn**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Zn	mV	mS
-2,00	13,00	12,88	0,00	6912,24	0,00	11,55	-348,4	21,3
0,00	12,00	12,04	892,72	443,97	0,00	10,75	-300,8	7,12
5,00	10,50	10,30	12706,99	334,28	325,53	9,50	-198,7	17,4
6,70	9,00	9,16	16647,36	312,38	382,85	9,20	-133,3	21,7
7,50	8,00	8,70	17938,83	306,23	320,42	10,20	-106,6	24
8,00	7,00	7,73	19238,61	317,11	232,53	9,05	-48,2	25
8,50	5,50	7,70	19122,78	277,55	184,21	8,45	-49,8	25
9,00	4,00	6,50	21491,78	319,70	176,13	9,90	21,3	27
11,00	2,00	2,86	23581,68	384,01	170,11	20,60	231,5	39,6

**CZP20Zn**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Zn	mV	mS
-2,00	13,00	12,98	0,00	7310,80	0,00	9,55	-354,8	21,1
0,00	12,00	12,23	761,15	554,56	0,00	9,90	-311,3	8,24
4,00	10,50	10,96	10399,79	485,95	50,57	9,95	-237,9	22
6,50	9,00	9,70	16121,84	319,46	324,25	9,90	-165,3	26,1
7,75	8,00	9,00	18475,53	324,62	333,44	8,80	-125,7	26,7
8,50	7,00	7,62	19665,53	314,73	169,31	10,20	-43,7	27,9
9,50	5,50	5,17	21268,02	350,46	144,37	14,50	98,3	28
10,00	4,00	3,82	21460,06	357,77	185,46	18,40	175,4	35,4
11,00	2,00	3,14	22585,25	407,95	177,28	20,65	214,4	36,3

**REFCr**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Cr	mV	mS
-2,00	13,00	13,00	0,00	6925,79	153,24	7,00	-355,8	22,4
0,00	12,00	12,60	851,05	541,49	0,00	4,85	-331,9	8,45
4,50	10,50	11,20	12519,78	388,81	123,46	5,45	-252,5	13
5,50	9,00	10,20	14147,26	336,97	347,89	7,30	-193,9	17,54
6,25	8,00	9,40	15728,13	316,27	399,63	6,90	-146,4	20,6
7,00	7,00	9,15	17351,99	346,97	381,57	6,60	-132,9	20,3
8,00	5,50	8,17	23600,25	342,80	189,10	6,70	-82,5	21,1
9,75	4,00	5,55	24164,89	350,65	209,43	5,30	75,8	25
12,00	2,00	3,38	34705,17	477,18	166,67	6,40	200,8	34,6

**CCA40Cr**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Cr	mV	mS
-2,00	13,00	13,00	0,00	6669,77	0,00	3,80	-354,6	21,0
0,00	12,00	12,12	1397,99	329,07	0,00	4,20	-304,3	6,36
3,25	10,50	10,50	8875,18	361,49	222,54	5,00	-209,9	19,62
4,00	9,00	9,02	10441,23	272,16	279,43	6,55	-124,8	21,3
5,20	8,00	8,15	12534,57	318,79	275,24	7,20	-74,3	23,5
6,00	7,00	7,51	14586,29	301,14	268,34	5,50	-36,6	24,0
6,75	5,50	7,00	15994,59	311,19	283,22	6,00	-7,1	25,5
7,50	4,00	5,38	17540,77	330,95	263,69	4,50	85,8	25,0
8,75	2,00	3,13	18425,36	366,91	212,49	6,35	214,9	37,1

**CZP40Cr**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Si	Fe	Cr	mV	mS
-2,00	13,00	12,95	0,00	6694,87	0,00	-	-	2,70	-352,2	25
0,00	12,00	12,13	652,96	557,26	0,00	-	-	4,50	-304,9	7,3
3,25	10,50	10,76	9126,77	391,50	128,80	-	-	4,60	-225,5	21,4
4,75	9,00	7,86	13331,78	350,37	329,87	-	-	6,10	-56	26,7
5,25	8,00	6,98	14583,40	334,46	448,26	-	-	3,80	-6,1	29
5,80	7,00	6,66	14800,13	334,89	305,41	-	-	3,15	12,2	30,7
6,50	5,50	4,60	16414,04	345,47	260,02	-	-	4,90	130,1	34
7,25	4,00	3,51	17540,75	373,37	255,35	-	-	5,50	192,5	37,6
8,50	2,00	2,55	18965,54	395,51	255,66	3866,53	583,99	5,60	247,4	40,9

**CCA20Cr**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Fe	Cr	mV	mS
-2,00	13,00	12,95	0,00	7193,20	0,00	-	7,40	-352,8	23,1
0,00	12,00	12,15	1118,04	419,53	0,00	-	5,30	-307	7,45
5,00	10,50	10,05	12637,11	328,37	288,00	-	6,60	-184,8	23,9
6,75	9,00	8,00	15592,85	289,48	357,40	-	7,20	-66,1	27,1
7,75	8,00	6,75	18129,63	312,92	200,47	-	6,65	7,1	29,7
8,75	7,00	3,77	19200,04	352,59	201,56	-	4,60	178,9	34,6
9,75	5,50	3,03	21523,23	359,65	233,05	-	5,80	220,7	36,4
10,50	4,00	3,20	23477,49	395,02	184,26	-	6,90	211,4	37,7
11,25	2,00	2,82	22664,67	381,90	145,75	21,80	4,70	231,6	38,1

**CZP20Cr**

meq/g	pH alvo	pH final	Ca	K	S	Fe	Si	Cr	mV	mS
-2,00	13,00	13,02	0,00	7077,37	0,00	-	-	5,70	-357,9	21,9
0,00	12,00	12,60	1101,65	525,83	0,00	-	-	4,10	-331,8	7,25
4,25	10,50	11,00	10768,08	370,55	214,29	-	-	7,60	-248,8	16,52
6,70	9,00	8,17	15931,53	325,79	314,22	-	-	6,05	-75,1	16,76
8,00	8,00	5,81	18476,12	362,22	201,99	-	-	7,70	61	20,4
8,70	7,00	4,17	20088,38	381,83	209,67	-	-	5,55	154,9	23,7
9,50	5,50	3,70	20949,27	401,25	229,58	-	-	6,50	182,2	24,5
10,00	4,00	3,52	21332,62	374,59	161,13	-	-	6,60	192,5	22,7
11,50	2,00	2,45	30451,41	571,86	276,57	469,99	1817,12	9,00	254,8	23