

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFO-
ALUMINOSO (CSA) E DA CINZA PESADA (CZP) NO
TRATAMENTO DE RESÍDUOS: FOSFOGESSO E LODO
GALVÂNICO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SULFO-ALUMINOSO (CSA) E DA
CINZA PESADA (CZP) NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS: FOSFOGESSO
E LODO GALVÂNICO**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil.

Caroline Angulski da Luz

Florianópolis, agosto de 2005

CAROLINE ANGULSKI DA LUZ

Tese julgada adequada para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Prof. Dr. [Glicério Trichês](#) - Coordenador do PPGEC

Prof. Dr. Ing. Malik Cheriaf - Orientador

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ing. Malik Cheriaf - ECV/UFSC - Moderador

Prof. Dr. Ing. Jean Pera -INSA – Lyon/França

Prof. Ph.D. Khosrow Ghavami –DEC/PUC-Rio

Prof. Dr. Romildo Dias Toledo Filho – PEC/COPPE/UFRJ

Dra. Gilmene Bianco – CNPq-Rhae

Prof. Dr. João Cardoso de Lima – FSC/UFSC

**Esta conquista é dedicada aos
meus pais. Amo vocês.**

AGRADECIMENTOS

Ao fim deste trabalho é gratificante poder agradecer àqueles que contribuíram para a sua conclusão. Durante estes anos, várias foram as pessoas que, de alguma forma, participaram da sua realização; alguns do início ao fim e outros, temporariamente, mas que com gestos, suor, incentivo e/ou ensinamentos tiveram significativa importância. Agradeço então:

Ao meu orientador, Prof. Malik, por ter me iniciado na pesquisa e pela confiança depositada em mim ao longo destes anos. À Prof^a. Janaíde, coordenadora do laboratório ValoRes, pelos ensinamentos e incentivo às atividades de pesquisa.

Ao Prof. Jean Pera, diretor do URGC Matériaux do INSA de Lyon (França), por ter me acolhido em seu laboratório e pela confiança em mim. *Merci pour l'accueil*. Ao também Prof. Jean Ambroise, pelos ensinamentos laboratoriais.

Ao departamento de Física da UFSC por ter permitido a realização das análises de difração aos raios X (DRX) por meio do Prof. João Cardoso. Muito obrigada pela imensa disposição e conhecimento.

Ao Michel do INSA de Lyon, pela disposição, sabedoria e humor.

Aos colegas do Grupo Valores, pelos momentos divertidos nos horários de café e reuniões no Protótipo. Ao Fernando, bolsista IC, que se demonstrou prestativo e competente nos momentos de sufoco. Aos colegas Patrícia, Anderson e Elon que, embora não pertençam mais ao Grupo, participaram com palavras amigas, gestos e humor.

A todos do laboratório URGC-Matériaux, em especial ao técnico, Victor, que foi de grande importância na minha chegada e permanência ao INSA de Lyon. À Sandrine Peysson, doutoranda do URGC-Matériaux, por toda a ajuda, amizade e principalmente aos bons momentos de descontração no laboratório. Aos estagiários Melanie e Cléver, pela ajuda nos ensaios e pelas horas divertidas no laboratório.

Às colegas de doutorado Déa Betiole, Jog, Ju e Renata Stramandinoli que tornaram-se minhas amigas e que, com muito bom humor, ajudaram a conquistar este trabalho.

À minha família, em especial à minha irmã, Cristine, pelo apoio ao longo desta jornada.

À Capes e ao Cofecub pela bolsa de pesquisa e pelo estágio de doutorado na França.

*‘ O sucesso nasce do querer.
Sempre que o homem aplicar
a determinação e a persistência para
um objetivo, ele vencerá os obstáculos,
e se não atingir o alvo, pelo menos fará coisas admiráveis’.*

José de Alencar

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XVI
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - A SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE RESÍDUOS	7
2.1 O PROCESSO DE TRATAMENTO.....	7
2.2 MATERIAIS EMPREGADOS NA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO	10
2.2.1 Resíduos tratados	10
2.2.2 Aglomerantes empregados	12
2.2.2.1 A CAL.....	12
2.2.2.1.1 Produção e composição	12
2.2.2.1.2 Hidratação.....	12
2.2.2.1.3 Aplicação nos sistemas de S/E	13
2.2.2.2 O CIMENTO PORTLAND	14
2.2.2.2.1 Produção e composição	14
2.2.2.2.2 Hidratação.....	15
2.2.2.2.3 Aplicação nos sistemas de S/E	16

2.2.2.3 O CIMENTO SULFO-ALUMINOSO.....	20
2.2.2.3.1 Produção e Composição	20
2.2.2.3.2 O fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio.....	22
2.2.2.3.3 Hidratação.....	26
2.2.2.3.4 Aplicação nos sistemas de S/E	31
2.2.3 Adições utilizadas	36
2.2.3.1 ADIÇÕES EMPREGADAS NO PROCESSO DE S/E	36
2.2.3.2 A CINZA PESADA	38
2.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E).....	43
2.3.1 Investigação dos compostos hidratados formados	43
2.3.2 Determinação do potencial de lixiviação.....	54
2.3.3 Avaliação da Resistência Mecânica.....	69
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	73
3.1 INTRODUÇÃO	73
3.2 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO EMPREGADAS	74
3.2.1 Análise Química	74
3.2.1.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	74
3.2.1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA, DE MASSA E DE EMISSÃO ÓPTICA	74
3.2.2 Mineralogia.....	75
3.2.2.1 DIFRAÇÃO AOS RAIOS-X (DRX).....	75
3.2.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD).....	77
3.2.2.3 ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	78
3.2.3 Granulometria	79
3.2.3.1 GRANULOMETRIA A LASER	79
3.2.3.2 DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO BET.....	79
3.2.4 Morfologia.....	80
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS - PRIMAS.....	81

3.4 ELABORAÇÃO DO CIMENTO SULFO-ALUMINOSO COM FOSFOGESSO – CIMENTO BIA82	
3.4.1 Elaboração do cimento BIA-F	84
3.4.1.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO	85
3.4.1.2 AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE	87
3.4.1.3 INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS	87
3.4.2 Elaboração do cimento BIA-C	88
3.5 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO DO LODO GALVÂNICO	89
3.5.1 Valorização do lodo galvânico	89
3.5.1.1 EMPREGO DO LODO GALVÂNICO SECO: OBTENÇÃO DO CIMENTO CSA'	90
3.5.1.2 EMPREGO DO LODO GALVÂNICO <i>IN NATURA</i> : OBTENÇÃO DA MATRIZ SÓLIDA	92
3.5.2 Experimentos realizados	94
3.5.2.1 TEMPOS DE PEGA	96
3.5.2.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA	96
3.5.2.3 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	97
3.5.2.3.1 Condições de ensaio	97
3.5.2.3.2 Preparação das amostras	98
3.5.2.3.3 Análise química	98
3.5.2.4 INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS	101
3.5.2.4.1 DRX. ATD e MEV	101
3.5.2.4.2 Água combinada AC	101
3.6 EFICIÊNCIA DO CSA QUANTO AO ENCAPSULAMENTO DO CROMO	103
3.6.1 Investigação iônica	103
3.6.2 Determinação do potencial de lixiviação	105
3.6.3 Determinação dos compostos hidratados	106

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	107
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	107
4.1.1 Resíduo tratado: Lodo galvânico.....	107
4.1.2 Cimento: clínquer sulfo-aluminoso + fosfogesso.....	114
4.1.3 Cinza pesada.....	120
4.1.4 Sais sintéticos.....	123
4.2 ELABORAÇÃO DO CIMENTO SULFO-ALUMINOSO COM FOSFOGESSO – CIMENTO BIA.....	125
4.2.1 BIA com grande quantidade de fosfogesso: BIA-F.....	125
4.2.1.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	125
4.2.1.2 DURABILIDADE.....	131
4.2.1.3 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS.....	133
4.2.2 BIA com pequenas quantidades de fosfogesso: BIA-C.....	138
4.2.3 Síntese dos resultados obtidos.....	140
4.3 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO LODO GALVÂNICO.....	142
4.3.1 Tempos de pega e resistência mecânica.....	142
4.3.2 Lixiviação e Solubilização.....	146
4.3.2.1 LIXIVIAÇÃO.....	149
4.3.2.1.1 Formulação CSA 2080 (20%fosfogesso e 80%clínquer).....	149
4.3.2.1.2 Formulação CSA 3070 (30%fosfogesso e 70%clínquer).....	157
4.3.2.2 SOLUBILIZAÇÃO.....	166
4.3.3 Compostos hidratados.....	169
4.3.3.1 DIFRAÇÃO AOS RAIOS – X (DRX).....	169
4.3.3.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – (ATD).....	179
4.3.3.3 ÁGUA COMBINADA - AC.....	182
4.3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (MEV).....	184
4.3.4 Síntese dos resultados obtidos.....	193

4.4 EFICIÊNCIA DO CSA QUANTO AO ENCAPSULAMENTO DO CROMO	195
4.4.1 Investigação iônica	195
4.4.2 Determinação do potencial de lixiviação.....	199
4.4.3 Investigação dos compostos hidratados	207
4.4.4 Síntese dos resultados obtidos	213
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	214
CAPÍTULO 6 - RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	218
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	219
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Solubilidade em função do pH para alguns metais em forma de hidróxido	8
Figura 2: Tabela periódica modificada.....	9
Figura 3: DRX: pastas hidratadas de cimento Portland com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com 1 dia (a), 3 dias (b) e 7 dias (c) de cura	18
Figura 4: Resistência à compressão das argamassas com fosfogesso e gipsita natural.....	24
Figura 5: Resistência à compressão das argamassas com 20% de fonte de sulfato de cálcio	24
Figura 6: Condutividade das pastas monitorada em solução ($a/c = 4$) com 20% de sulfato de cálcio	25
Figura 7: Estrutura da etringita proposta por STRUBLE e BROW (1984)	26
Figura 8: Formação da etringita em pastas curadas a 23°C , 100% UR, $a/c=0,4$ em função do tempo	28
Figura 9: Espectrograma da pastas contendo Cr e Cd.....	32
Figura 10: Dissolução da etringita em ambiente em fortemente básico (a) e básico (b).....	35
Figura 11: Pastas com 3000 ppm de Cr: CPC (A) GBFS (B)	37
Figura 12: Pastas com 3000 ppm de Cr: GBFS (A) CPC (B)	38
Figura 13: Difração de raio - X da cinza pesada	39
Figura 14: Micrografia da cinza pesada	40
Figura 15: Análise Térmica da cinza pesada.....	40
Figura 16: Mecanismo do sistema S/E proposto	44
Figura 17: Difratoograma das misturas estabilizadas.....	45
Figura 18: DRX das amostras aos 14 dias.....	47
Figura 19: Micrografia da escória pura(a) escória com Pb(b) escória com Cr (c)	48
Figura 20: Calor de hidratação das pastas de escória pura e com metal	49
Figura 21: Difratoograma do traço pobre em cinza pesada (10%) aos 28 dias.....	51
Figura 22: Difratoograma do traço rico em cinza pesada (40%) aos 28 dias.....	51
Figura 23: Análise Térmica Diferencial dos traços 3.1.6 e 3.4.3	52
Figura 24: Difratoogramas: etringita(a), etringita + selênio (b), etringita + cromo (c).....	53
Figura 25: Modelos do método modificado (a) e convencional (b) de lixiviação.....	55
Figura 26: Ensaio de lixiviação modificado (fluxo através da amostra)	56
Figura 27: Ensaio de lixiviação dinâmico (fluxo em torno da amostra)	56
Figura 28: Liberação de metais e cálcio no lixiviado com fluxo através da amostra.....	57
Figura 29: Liberação de metais e cálcio no lixiviado com fluxo em torno da amostra.....	58
Figura 30: Lixiviação do íon Cr nos materiais cimentícios.....	60

Figura 31: Variação de pH x liberação de Pb nos materiais cimentícios	61
Figura 32: Lixiviação do Cr ⁺⁶ durante o teste TCLP.....	63
Figura 33: Ensaio de solubilização aos 28 dias	66
Figura 34: Composição química das pastas com cromo	67
Figura 35: Composição química das pastas com chumbo.....	68
Figura 36: Resistência mecânica aos 90 dias	71
Figura 37: Metodologia empregada para valorização do LDG	73
Figura 38: Preparação da amostra para DRX (a), aparelho Rigaku DRX do departamento de Física/UFSC (b).....	76
Figura 39: Equipamento de ATD do laboratório ValoRes: forno e aquisição de dados	77
Figura 40: Ensaio empregados para caracterização das matérias - primas	81
Figura 41: Fluxograma geral da formulação do cimento BIA a partir do clínquer sulfo-aluminoso e do fosfogesso	82
Figura 42: Etapas envolvidas na elaboração e avaliação do cimento BIA-F	84
Figura 43: Determinação da resistência: método do cubo equivalente – Prensa do INSA-Lyon	86
Figura 44: Estudo do fosfogesso para formulação do cimento BIA -C	88
Figura 45: Vias de valorização do lodo galvânico através do cimento sulfo-aluminoso	89
Figura 46: Elaboração do cimento CSA'	91
Figura 47: Elaboração das matrizes sólidas (MS)	93
Figura 48: Experimentos realizados com o cimento CSA' e com a matriz sólida MS	94
Figura 49: Mistura das matérias primas envolvidas na elaboração da matriz sólida	95
Figura 50: Equipamentos empregados na confecção dos corpos-de-prova das matrizes sólidas (MS)	96
Figura 51: Moldes cilíndricos (a) e amostras submetidas ao ensaio de solubilização (b) e lixiviação (c).....	98
Figura 52: Aparelho EDX do laboratório ValoRes empregado nas análises químicas	99
Figura 53: Pastilha prensada da matriz sólida (MS 3070) aos 90 dias de hidratação.....	99
Figura 54: Porta amostra usado na análise do lixiviado (a) e análise do lixiviado no EDX (b).....	99
Figura 55: Procedimento para avaliação da retenção dos poluentes das pastas de CSA' e nas matrizes sólidas (MS).....	100
Figura 56: Etapas envolvidas na avaliação do cimento sulfo-aluminoso quanto à retenção do poluente	103
Figura 57: Aparelho de medição da condutividade do INSA/Lyon	104
Figura 58: Pastas de CSA com Cr ⁺⁶ : Pastilha utilizada no EDX (a) Ensaio de lixiviação (b)	106
Figura 59: Aspecto do lodo galvânico <i>in natura</i> (a) e após secagem e moagem (b).....	107
Figura 60: Espectrograma do lodo galvânico (LDG) seco.....	109
Figura 61: Medidas de condutividade e resistividade realizadas durante o ensaio de solubilização	110

Figura 62: Medidas de condutividade e resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação.....	110
Figura 63: Difratoograma do lodo galvânico (LDG)	111
Figura 64: Termograma do lodo galvânico (LDG)	112
Figura 65: Infra-vermelho (FTIR) do lodo galvânico (LDG)	112
Figura 66: Distribuição granulométrica das partículas do lodo galvânico seco	113
Figura 67: Clínquer sulfo-aluminoso C2.....	114
Figura 68: Distribuição granulométrica das partículas dos clínquers sulfo-aluminosos	115
Figura 69: Espectrograma do fosfogesso	116
Figura 70: Fosfogesso F após secagem e moagem.....	117
Figura 71: Termograma do Fosfogesso F	117
Figura 72: Difratoograma do fosfogesso F	118
Figura 73: Distribuição granulométrica dos fosfogessos F e M.....	118
Figura 74: Espectrograma da cinza pesada (CZP)	120
Figura 75: Difratoograma da cinza pesada (CZP).....	121
Figura 76: Termograma da cinza pesada (CZP).....	121
Figura 77: Partículas de cinza pesada	122
Figura 78: Distribuição granulométrica das partículas de cinza pesada peneirada na malha 2,4mm	123
Figura 79: Espectrograma dos sais sintéticos de cromo	124
Figura 80: B1 a B6 - clínquer C1 - Cura imersa em água	125
Figura 81: B1 à B6 - clínquer C1 - Cura em saco estanque	125
Figura 82: Aspecto dos corpos-de-prova prismáticos aos 28 dias de hidratação.	127
Figura 83: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 7 dias	128
Figura 84: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 28 dias	129
Figura 85: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 90 dias	130
Figura 86: Resistência à compressão dos BIA's B4 e B6 feitos com clínquer C2 e curados em saco estanque.....	132
Figura 87: Difratoograma da pasta-clínquer C1–7 e 28 dias-Formulação B4 - Fosfogesso_M.....	133
Figura 88: Difratoograma da pasta-clínquer C1–7 e 28 dias- Formulação B6 - Fosfogesso_M.....	134
Figura 89: Ampliação do difratoograma da pasta-clínquer C1– Fosfogesso_M - 7 e 28 dias-.....	134
Figura 90: Difratoograma da pasta-clínquer C2 - 7 e 28 dias- Formulação B4- Fosfogesso_F.....	135
Figura 91: Difratoograma da pasta-clínquer C2–7 e 28 dias-Formulação B6-Fosfogesso_F.....	135
Figura 92: Ampliação do difratoograma da pasta-clínquer C2– Fosfogesso F - 7 e 28 dias.....	136
Figura 93: Termograma da pasta-clínquer com fosfogesso: Formulações B4, B6 aos 28 dias.....	137

Figura 94: Resistência à compressão dos cimentos CSA obtidos a partir do fosfogesso em substituição à gipsita – Quantidades convencionais: BIA2080 e BIA3070	138
Figura 95: Difratoograma da pasta BIA 2080	139
Figura 96: Difratoograma da pasta BIA3070	139
Figura 97: Termogramas das pastas BIA 2080 (a) e BIA 3070 (b).....	140
Figura 98: Resistência mecânica das argamassas- referência (CSA) e com LDGseco (CSA')	143
Figura 99: Resistência mecânica das matrizes sólidas (LDG_CZP_CSA)	144
Figura 100: Espectrograma das pastas elaboradas com a formulação CSA2080	147
Figura 101: Espectrograma das pastas elaboradas com a formulação CSA3070	149
Figura 102: Espectrograma do CSA 2080': Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL)	150
Figura 103: Espectrograma da MS 2080: Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL).....	151
Figura 104: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	152
Figura 105: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	153
Figura 106: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	153
Figura 107: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	154
Figura 108: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	155
Figura 109: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	155
Figura 110: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	156
Figura 111: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	156
Figura 112: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	157
Figura 113: Espectrograma do CSA 3070': Pasta não lixiviadas (NL) e após lixiviação (PL).....	158
Figura 114 : Espectrograma da MS 3070: Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL).....	159
Figura 115: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	160

Figura 116: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	161
Figura 117: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	161
Figura 118: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	162
Figura 119: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	162
Figura 120: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	163
Figura 121: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	163
Figura 122: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação.....	164
Figura 123: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação	164
Figura 124: Monitoramento do pH das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização aos 28 dias de idade	166
Figura 125: Monitoramento do pH do lodo galvânico (LDG) durante o ensaio de solubilização	167
Figura 126: Monitoramento da condutividade das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização	167
Figura 127: Monitoramento da resistividade das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização	167
Figura 128: Monitoramento da condutividade e da resistividade do lodo galvânico durante o ensaio de solubilização	168
Figura 129: DRX: pasta Ref CSA2080	169
Figura 130: DRX: Ref CSA2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	170
Figura 131: DRX: pasta CSA' 2080 (25% LDGseco + 75 CSA)	170
Figura 132: DRX: pasta CSA'2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	171
Figura 133: DRX: Matriz sólida com CSA 2080 (38,5%CZP + 38,5%LDGnatura + 23%CSA2080).....	172
Figura 134: DRX: Matriz sólida com CSA 2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	172
Figura 135: DRX: pasta Ref CSA3070	173
Figura 136: DRX: Ref CSA3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	173

Figura 137: DRX: pasta CSA' 3070 (25% LDGseco + 75 CSA)	175
Figura 138: DRX: pasta CSA'3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	175
Figura 139: DRX: Matriz sólida com CSA 3070 (38,5%CZP + 38,5%LDGnatura + 23%CSA3070).....	176
Figura 140: DRX: Matriz sólida com CSA 3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita	176
Figura 141: Pico principal etringita (a) CSA2080_Ref (b) CSA2080'	177
Figura 142: Pico principal etringita (a) CSA3070_Ref (b) CSA3070'	177
Figura 143: Pico principal etringita (a) CSA2080_Ref (b) MS_2080	178
Figura 144: Pico principal etringita (a) CSA3070_Ref (b) MS_3070	178
Figura 145: ATD: Pasta Referência A)CSA2080 B)CSA3070.....	180
Figura 146: ATD: pasta CSA'(25% LDGseco + 75% CSA) A)CSA2080' B)CSA3070'	180
Figura 147: ATD: Matriz sólida (38,5%CZP + 38,5%LDGnatura + 23%CSA).....	181
Figura 148: Perda de massa ao fogo das pastas de Referência, de CSA' e da Matrizes Sólidas (MS): 2hs, 24hs e 7 dias.....	182
Figura 149: Água combinada (AC) das pastas de Referência, de CSA' e das Matrizes Sólidas (MS): 2 hs, 24hs e 7 dias	183
Figura 150: Micrografia da pasta CSA2080' – 2 hs de hidratação – 4000 vezes - MEV 1	184
Figura 151: Micrografia da pasta CSA2080' – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 2	184
Figura 152: Micrografia da pasta CSA3070' - 2hs de hidratação – 1500 vezes – MEV 1	185
Figura 153: Micrografia da pasta CSA3070' – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 2	186
Figura 154: Micrografia da Matriz sólida MS2080 – 3000 vezes - 2hs de hidratação.....	186
Figura 155: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 1.....	187
Figura 156: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 5000 vezes - MEV 2.....	187
Figura 157: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 625 vezes - MEV 3.....	188
Figura 158: Micrografia da pasta CSA2080' – 4500 vezes - 90 dias de hidratação	189
Figura 159: Micrografia da pasta CSA3070' - 90 dias de hidratação – 5000 vezes - MEV 1	190
Figura 160: Micrografia da pasta CSA3070' - 90 dias de hidratação – 4000 vezes – MEV 2	190
Figura 161: Micrografia da Matriz sólida MS 2080 – 90 dias de hidratação.....	191
Figura 162: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 1000 vezes - 90 dias de hidratação – MEV1	191
Figura 163: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 5000 vezes – 90 dias de hidratação – MEV2	192
Figura 164: Curvas de condutividade das suspensões de CSA2080 e de CSA3070 com sais e sem (referências).....	195
Figura 165: Concentração do SO_4^{-2} nas suspensões de referências e com sais	196
Figura 166: Concentração do Ca^{+2} nas suspensões de referências e com sais.....	197

Figura 167: Concentração do Al^{+3} nas suspensões de referências e com sais	198
Figura 168: Concentração do Cr^{+3} e Cr^{+6} nas suspensões de referências e com sais	198
Figura 169: Espectrogramas das pastas de CSA2080 e CSA3070 com $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Cr^{+3}) e $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ (Cr^{+6}).....	199
Figura 170: Espectrogramas dos lixiviados das pastas de CSA com Cr^{+3} e Cr^{+6} – 28 dias.....	201
Figura 171: Espectrogramas dos lixiviados das pastas de CSA com Cr^{+3} e Cr^{+6} – 90 dias.....	201
Figura 172: Espectrograma da pasta CSA2080 com Cr^{+3} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias.....	202
Figura 173: Espectrograma da pasta CSA2080 com Cr^{+6} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias.....	202
Figura 174: Espectrograma da pasta do CSA3070 com Cr^{+3} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias.....	203
Figura 175 Espectrograma da pasta CSA3070 com Cr^{+6} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias.....	204
Figura 176: Monitoramento de pH durante a lixiviação das pastas de CSA contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} aos 90 dias:204	
Figura 177: Medida de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência de CSA (sem sal) aos 90 dias.....	205
Figura 178: Lixiviação das pastas de CSA contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} aos 90 dias: Monitoramento da condutividade	206
Figura 179: Lixiviação das pastas de CSA contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} aos 90 dias: Monitoramento da resistividade206	
Figura 180: Concentração do Cr no lixiviado das pastas de CSA2080 e 3070 com Cr^{+3} e Cr^{+6}	206
Figura 181: DRX: CSA2080: pastas referência, com Cr^{+3} e com Cr^{+6}	208
Figura 182: DRX: CSA3070: pastas referência, com Cr^{+3} e com Cr^{+6}	208
Figura 183:DRX: Faixa de ocorrência dos picos principais da etringita (E), gipsita (G) e fase U	210
Figura 184: Termogramas da formulação CSA2080 sem sal (Ref) e com sais (Cr^{+3} e Cr^{+6}).....	211
Figura 185:Termogramas da formulação CSA3070 sem sal (Ref) e com sais (Cr^{+3} e Cr^{+6}).....	211
Figura 186: Difratoograma do clínquer C1	3
Figura 187 Difratoograma do clínquer C2	4
Figura 188: Difratoograma do clínquer C3	5
Figura 189: Alvenaria de blocos confeccionada com o cimento BIA- formulação B6.....	9
Figura 190: Revestimentos 2, 4 e 5 aplicados sobre os blocos, obtidos com o cimento BIA - F	10
Figura 191: Lixiviação Ref_CSA2080 - zoom.....	12
Figura 192: LixiviaçãoCSA': LDG_CSA2080 - zoom.....	12

Figura 193: LixiviaçãoMS: LDG_CZP_CSA2080 – zoom	12
Figura 194: Lixiviação Ref_CSA3070 - zoom.....	13
Figura 195: Lixiviação CSA': LDG_CSA3070 - zoom.....	13
Figura 196: Lixiviação MS': LDG_CZP_CSA3070 – zoom.....	13

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química e mineralógicas dos clínquers de cimentos Portland comum ingleses (%)	14
Tabela 2: Composição química e mineralógica do clínquer sulfo-aluminoso	21
Tabela 3: Possíveis substituições iônicas na estrutura da etringita	33
Tabela 4 Composição mineralógica dos cimentos empregados	46
Tabela 5: Valores obtidos no TCLP: traços, pressões e condições de pH diferentes.....	62
Tabela 6: Resultado do teste de lixiviação e limites da NBR 10004, em mg/l	64
Tabela 7: Estudo comparativo sobre as condições de lixiviação	65
Tabela 8: Formulações estudadas a partir do clínquer C1.....	85
Tabela 9: Material empregado na confecção das pastas de CSA (g)	105
Tabela 10 Composição química: Lodo galvânico (LDG)	108
Tabela 11: Concentrações de Cr total nos extratos dos ensaio de lixiviação e solubilização do LDG em ppm	109
Tabela 12: Propriedades físico-químicas do lodo	113
Tabela 13 Composição químicas dos clínquers (%)	114
Tabela 14: Composição mineralógica dos clínquers (%).....	114
Tabela 15: Superfície específica B.E.T.....	115
Tabela 16: Composição química: Fosfogesso F.....	116
Tabela 17: Composição química da cinza pesada (CZP)	120
Tabela 18: Composição química dos sais.....	123
Tabela 19: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 80 – conservação imersa em água (MPa).....	126
Tabela 20 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 81 – conservação em saco estanque (MPa).....	126
Tabela 21: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 83 – 7 dias (MPa).....	128
Tabela 22 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 84 – 28 dias (MPa).....	129
Tabela 23 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 85 – 90 dias (MPa).....	130
Tabela 24 Índices de resistência: B4 e B6 – Clínquer C1 e C2.....	131
Tabela 25: Tempos de pega das argamassas com CSA', matrizes sólidas (LDG_CZP_CSA) e referências..	142
Tabela 26 Valores de resistência e relação de resistência e densidade entre as argamassas referências e CSA'	143

Tabela 27: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências mecânicas das matrizes sólidas (MPa)	145
Tabela 28: Composição química das pastas elaboradas com a formulação CSA2080	146
Tabela 29: Composição química das pastas elaboradas com a formulação CSA3070 (%)	148
Tabela 30: Composição química das pastas CSA2080' antes e após o ensaio de lixiviação (%)	150
Tabela 31: Composição química das matrizes sólidas MS2080, antes e após o ensaio de lixiviação (%)	151
Tabela 32: Composição química das pastas CSA3070' antes e após o ensaio de lixiviação (%)	158
Tabela 33: Composição química das matrizes sólidas MS3070 antes e após o ensaio de lixiviação (%)	159
Tabela 34: Valores de perda ao fogo das matérias primas.....	182
Tabela 35: Tempos de coleta de material: dosagens de Al^{+2} , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Cr^{+3} e Cr^{+6}	196
Tabela 36: Composição química: Pastas de CSA com $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Cr^{+3}) e $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ (Cr^{+6})	200
Tabela 37: Eficiência das formulações de CSA quanto à retenção de Cr^{+3} e Cr^{+6}	207
Tabela 38: Tempos de pega medidos em pasta	7
Tabela 39: Tempos de pega medidos em argamassa.....	7
Tabela 40: Calor de hidratação.....	7
Tabela 41: Resistência à compressão	7
Tabela 42 Composição dos revestimentos de argamassa a partir do BIA B4* e B6* (g).....	10

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC = Água combinada

a/c = quantidade de água em relação à quantidade de cimento

AFNOR = Association Française de Normalisation

ASTM = American Society for Testing Materials

ATD = Análise Térmica Diferencial

BFS = escória de alto forno

BIA = baixo impacto ambiental

BIA-C = cimento BIA constituído majoritariamente de clínquer sulfo-aluminoso

BIA- F = cimento BIA constituído majoritariamente de fosfogesso

CKD = cement kiln dust

CP = corpo de prova

CSA = cimento sulfo-aluminoso

CSA2080 = 20% fosfogesso e 80% clínquer sulfo-aluminoso

CSA3070 = 30% fosfogesso e 70% clínquer sulfo-aluminoso

CSA' = cimento sulfo-aluminoso contendo lodo galvânico

CSA2080' = CSA' contendo CSA2080

CSA3070' = CSA' contendo CSA3070

CZP = Cinza Pesada

DD = Destilada e deionizada

DRX = Difração aos raios -X

EDS = Energia dispersiva

EDX = Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

FTIR - Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

ICP = AES = Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

ICP = MS = Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP = OES = Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

LDG = Lodo galvânico

MEV = Microscopia eletrônica de Varredura

MS = Matriz sólida

MS2080 = Matriz sólida contendo CSA2080

MS3070 = Matriz sólida contendo CSA 3070

NBR – Norma Brasileira

NF – Norme Française

PF = Perda ao fogo

QSA = *quick setting agent*

Rc = Resistência mecânica à compressão

S/E = Solidificação/Estabilização

TCLP = Toxic Characteristic Leaching Procedure

XRF = Fluorescência de Raios-X

UR = umidade relativa

h = altura

T = Temperatura

ϕ = diâmetro

\bar{X} = média

σ = desvio padrão

v = coeficiente de variação

A = Al₂O₃

C = CaO

H = H₂O

\bar{S} = SO₃

S = SiO₂

RESUMO

Em diversos países do mundo crescentes quantidades de resíduos industriais são geradas anualmente. Dependendo das características do resíduo, o mesmo pode tornar-se uma importante fonte de matéria-prima em substituição aos materiais convencionais. O processo de Solidificação/Estabilização (S/E) é uma tecnologia de gerenciamento de resíduos industriais bastante empregada em países desenvolvidos. O sucesso do tratamento depende da interferência causada pelo resíduo e, principalmente, da fixação dos eventuais poluentes tóxicos no produto final obtido. Neste estudo o cimento sulfo-aluminoso (CSA) e a cinza pesada (CZP) foram empregados no tratamento do lodo galvânico (LDG), o qual apresenta o Cr como principal poluente. Os produtos obtidos da S/E foram avaliados quanto ao tempos de pega, à resistência mecânica, à solubilização e ao potencial de lixiviação de contaminantes. As modificações ocorridas durante o processo de hidratação do CSA, em função da presença do LDG e da CZP foram investigadas fazendo-se uso de técnicas analíticas para investigar a formação do principal composto de hidratação (a etringita) e o consumo das principais fase mineralógicas do CSA (yelimita e a gipsita). A eficiência deste cimento quanto à retenção do Cr também foi investigada, empregando sais sintéticos. Os resultados mostraram que a presença do LDG nos cimentos CSA reduziu inicialmente o consumo de sulfato de cálcio (gipsita) e, conseqüentemente, reduziu a formação da etringita. A yelimita e a gipsita foram totalmente consumidas quando a cinza pesada foi empregada. O encapsulamento do Cr nas fases hidratadas formadas e nas partículas de CZP foi verificado. Nos ensaios com sais sintéticos ocorreu a formação da fase U em função da presença do Na no sal empregado e constatou-se que a retenção do Cr está mais relacionada às condições de formação de etringita do que da quantidade formada.

Palavras chaves: lodo galvânico, cimento sulfo-aluminoso, cinza pesada, etringita

ABSTRACT

Every year increasing amounts of industrial waste are generated in the whole world. Thus, researches that study the treatment and ways to reuse the by-products are becoming even more important. Depending on the characteristics of the waste, it can be an important source of raw material in order to replace the natural ones. The success of the treatment depends on the interference of the waste in the properties of the product, and, especially, the fixation of possible pollutants on the final product. In this study the sulfoaluminate cement and the bottom ash were used for the treatment of the galvanic sludge (LDG), which presents Cr as the main pollutant. Two ways of valorization had been studied. In the first one this waste was incorporated to CSA, in the quantity of 25%, by weight, to compose new CSA cement (CSA') with 25% LDG and 75% CSA. In second one the sulfoaluminate cement was added to the bottom ash, in order to treat the galvanic sludge. The setting time, the compressive strength, the hydrated phases formed and leaching were determined. The efficiency of the CSA to retain Cr, in both oxidation states were also investigated, using synthetic salts. The results show that the presence of the galvanic sludge (LDG) in cements CSA reduced the calcium sulphate consumption (gypsum) and consequently reduced the formation of the ettringite (main hydrated phase of cement CSA). In solid matrices MS, the main phase of the CSA was consumed and the bottom ash served as alumina source for the formation of the ettringite. The retention of the Cr in the hydrated phases of the CSA' and the MS also was verified. In the tests with synthetic salts, the formation of U phase was verified according to the presence of Na in the utilized salt and it showed that the retention of the metal is more related to the conditions of formation than the amount of ettringite formed.

Key Words: Galvanic sludge, sulfoaluminate cement, bottom ash, ettringite.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Em diversos países uma grande diversidade de resíduos industriais é gerada anualmente sendo que em países industrializados tal quantidade vem aumentando significativamente. Os riscos de poluição de água e solos e a degradação das áreas onde estes resíduos normalmente ficam depositados são, portanto, a problemática envolvida no crescimento industrial. Diante disto, a necessidade de desenvolver e melhorar a tecnologia de gerenciamento de resíduos industriais tem aumentado o número de estudos que buscam não somente por tratamentos seguros mas, também, visam encontrar possibilidades de valorizá-los.

Em países europeus e da América do Norte o processo de Solidificação/Estabilização (S/E) é amplamente empregado como tratamento para a disposição final de resíduos. Inicialmente designados para fixação química e encapsulamento de resíduos radioativos, os sistemas de S/E vêm sendo aplicados a um grande grupo de resíduos industriais. Nesta técnica, aglomerantes, mais comumente o cimento Portland, são utilizados para promover o endurecimento do resíduo, facilitando seu transporte e sua disposição em aterros e transformando-o em um produto com maior aceitação ambiental.

O aumento de volume do resíduo em função da adição de aglutinantes é algumas vezes questionado como desvantagem do processo, uma vez que isto implica no aumento do custo de disposição. Entretanto, os produtos obtidos por outros métodos, capazes de reduzir o volume do resíduo, como a incineração, por exemplo, podem necessitar de tratamentos suplementares onerosos se após a queima espécies inorgânicas permanecerem nas cinzas resultantes do processo de degradação térmica..

O cimento Portland, amplamente empregado em todo o mundo é, sem dúvida, o aglutinante mais utilizado nos processos de S/E. As razões técnicas para seu emprego estão apoiadas na sua capacidade de propiciar um meio alcalino, causando a precipitação dos metais pesados e, também, na possibilidade de promover a retenção dos mesmos através das fases formadas, ao longo do seu processo de hidratação.

Além do cimento, as pozolanas são freqüentemente utilizadas como adições na elaboração das matrizes solidificadas para reduzir o custo do processo, apoiando-se na capacidade de formar compostos cimentícios, através de reações com o aglutinante empregado.

A valorização dos resíduos industriais através da indústria da construção é interessante porque seus produtos (cimento, concretos, argamassas, blocos...) são os mais consumidos em todo o mundo, possibilitando uma grande absorção pelas cadeias produtivas deste setor. No aspecto ambiental, além de reduzir os problemas de disposição de resíduo, a valorização pode acarretar a redução do consumo de recursos naturais, amplamente consumidos pela indústria da construção. As vantagens econômicas, entretanto, ficam limitadas à quantidade de aglomerante necessária para se obter um produto onde a performance seja garantida. As condições técnicas para obtenção de uma matriz sólida, com possibilidade de emprego como material de construção, são:

- aceitação física estrutural;
- aceitação ambiental;
- entendimento das interações químicas.

Os dois primeiros itens são normalmente avaliados por meios de testes de resistência mecânica e de lixiviação, respectivamente. O entendimento das interações químicas entre os constituintes presentes no resíduo e o aglomerante esclarecerá o sucesso ou o insucesso dos resultados obtidos nos testes anteriormente citados e será essencial para classificar o processo de tratamento como eficiente ou não.

Em função da natureza química do resíduo tratado, o mesmo pode tornar-se uma importante fonte de matéria prima. Muitos destes contêm compostos inorgânicos, tais como óxidos de sílica e alumina, ferro, cálcio e sulfato, indicando potencial de aplicação em cimentos e/ou concretos.

Estudos destinados a avaliar ao emprego de resíduos pela indústria de construção são evidenciados em vários trabalhos de pesquisa (ZIVICA, 2000, POON *et al.*, 2003, ZAIN, *et al.*, 2003, POPESCU *et al.*, 2003), incluindo-se até mesmo o de tratamento de esgoto doméstico (VALLS e VÁZQUEZ, 2002).

Nestas pesquisas observa-se a tendência em desenvolver cimentos a partir de resíduos industriais. Em algumas delas, além da valorização do resíduo e da redução do consumo de matérias-primas naturais, o objetivo visa à diminuição da emissão de CO₂ e do consumo de energia envolvidos no processo de fabricação do cimento. Isto ocorre porque os cimentos necessitam de uma grande quantidade de cal (CaO), a qual é obtida através da descarbonatação do CaCO₃ da rocha calcária no tratamento térmico.

A necessidade de grandes quantidades de CaO para obtenção do cimento Portland caracteriza-o como um dos maiores consumidores, tanto de matéria prima virgem (calcário), como de energia.

Diante disto, nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada ao desenvolvimento de cimentos especiais, capazes de reduzir emissões de CO₂, o consumo de energia e o consumo de matérias primas naturais, ricas em cálcio (BERETKA *et al.*, 1993a, 1993b, ARJUNAN *et al.*, 1999, GARTNER, 2004). Desta forma, os cimentos que apresentam tais características em seu processo de produção vêm ganhando significativo destaque nas pesquisas como, a exemplo, os cimentos sulfo-aluminosos.

Além das vantagens ambientais, os tempos de pega mais curtos do cimento sulfo-aluminoso em relação ao cimento Portland comum, proporcionam resistências maiores mecânicas em menores idades. Estas características são importantes uma vez que os poluentes presentes nos resíduos industriais atuam fortemente no atraso das reações de hidratação do cimento. Isto faz com que os tempos de pega e o ganho de resistência se dêem de forma bastante lenta, prejudicando a eficiência do processo S/E. Tal problemática é evidenciada em vários estudos nos quais pesquisadores optam pelo uso de cimentos de alta resistência inicial e/ou aditivos aceleradores de pega (VALLS e VÁZQUEZ, 2000, WANG e VIPULANADAN, 2000, PARK, 1999, LOMBARDI *et al.*, 1998).

As vantagens anteriormente citadas acerca do cimento sulfo-aluminoso incentivam seu estudo nos processos de Solidificação/Estabilização de subprodutos que contenham metais pesados. Dentre estes, o lodo galvânico (LDG) merece destaque.

O LDG é um resíduo industrial, gerado durante o tratamento de superfície em serviço de cromagem que apresenta o cromo (Cr) como principal poluente. No Brasil, no Estado de Santa Catarina, a produção deste resíduo é bastante difusa, com apenas dois aterros industriais para atender uma área de 9 049 km².

A importância do estudo do tratamento do lodo galvânico (LDG) está relacionada não apenas às questões ambientais ou econômicas ligadas à sua valorização, mas, também, à possibilidade de poder avançar em assuntos ainda pouco conhecidos, como a fixação do Cr, um dos principais componentes dos lodos gerados nos processo de galvanoplastia. Este metal ocorre em solução aquosa em dois estados de oxidação: Cr⁺³ e Cr⁺⁶, sendo o último bem mais tóxico e mais solúvel e, portanto, mais difícil de ser retido na matriz.

O processo Solidificação/Estabilização de resíduos industriais ricos em metais pesados permite, em muitos casos, atender aos critérios de enquadramento de produto sólido com espécies menos tóxicas

e/ou menos solúveis. Todavia, apesar deste tratamento existir há quase 5 décadas, a base científica a respeito das interações ocorridas entre o aglutinante e o poluente não está totalmente elucidada. Os diferentes comportamentos químicos, próprios de cada elemento (poluente) e os diferentes tipos de aglutinantes empregados, implicam na necessidade de estudos individuais. É de fundamental importância que se garanta a integridade do produto solidificado, caso contrário, a técnica não poderá ser considerada ambientalmente segura.

Diante disto, uma diversidade de procedimentos de análises, bem como de resíduos, vem sendo largamente estudada (ANDRÉS *et al.*, 1998).

Na Solidificação/Estabilização o desafio não está restrito somente à tentativa de encontrar um aglutinante capaz de reter poluente. Na realidade, a capacidade deste dependerá da forma como ele será empregado no processo de tratamento. O entendimento a respeito das interações físico-químicas envolvidas entre o resíduo e o aglomerante é fundamental para que as possibilidades de valorização possam acontecer.

Neste sentido, o presente trabalho procura contribuir investigando a eficiência do cimento sulfo-aluminoso no tratamento de lodo galvânico fazendo uso, também, de sais sintéticos de forma a avaliar isoladamente influência do contaminante tóxico presente na formação das fases hidratadas.

Além do cimento sulfo-aluminoso, a cinza pesada (CZP) foi empregada como adição para elaboração da matriz sólida. A cinza pesada é um resíduo gerado no processo termelétrico e pouco se sabe a respeito das suas características e, portanto, aplicações pouco nobres são destinadas a sua valorização.

O fosfogesso foi outro resíduo empregado neste estudo. Além da possibilidade de valorizá-lo através da indústria cimenteira, em substituição à gipsita, a tentativa de reduzir o custo de produção do cimento sulfo-aluminoso (CSA), também foi levada em consideração. Portanto, o estudo da cinza pesada (CZP) nesta pesquisa visa à obtenção de informações quanto a sua capacidade retentora de poluentes no tratamento de resíduos enquanto que o emprego do fosfogesso visa avaliar possibilidade de formular um cimento com menor custo e com menor impacto ambiental.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) foi amplamente empregada, como técnica analítica para caracterização química das matérias-primas e em análise de lixiviados, juntamente com as técnicas de Espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) e de massa atômica (ICP-MS).

A identificação das fases contidas em cada uma das matérias-primas presentes, bem como o acompanhamento das fases formadas e consumidas durante o processo de hidratação do cimento, foram realizadas através das técnicas de difração aos raios $-X$ (DRX) e da análise térmica diferencial (ATD). Além destas, fez-se uso também da microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipada de micro sonda.

O granulômetro a laser e o B.E.T (superfície específica) foram as técnicas empregadas na investigação das propriedades físicas dos materiais.

Os ensaios de lixiviação, solubilização, e de resistência mecânica, dentre outros, também foram empregados a fim de classificar o produto obtido em relação aos aspectos técnicos e ambientais.

Diante do exposto, este estudo tem como objetivos:

Geral: Tratar e valorizar o lodo galvânico (LDG) em matrizes sólidas e como matéria prima para produção de cimentos, a partir do cimento sulfo-aluminoso e da cinza pesada.

Específicos:

- Avaliar a eficiência do cimento sulfo-aluminoso no tratamento de resíduos;
- Avaliar a capacidade da cinza pesada quanto à retenção de poluentes quando empregada como adição nos sistemas de Solidificação/Estabilização;
- Avaliar a interferência do lodo galvânico na hidratação do cimento sulfo-aluminoso;
- Identificar os mecanismos de aprisionamento dos poluentes;
- Avaliar a eficiência do cimento sulfo-aluminoso quanto à retenção do Cr^{+3} e Cr^{+6} ;
- Avaliar o fosfógeno como fonte de sulfato, em substituição à gipsita, na formulação do cimento sulfo-aluminoso.

Em função dos objetivos propostos, o presente documento está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta a introdução do trabalho onde são apresentados a importância, a justificativa, os objetivos e a estrutura da apresentação deste estudo.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica a respeito da técnica de Solidificação/Estabilização, abordando os tipos de resíduos tratados e as vantagens e desvantagens dos aglomerantes mais empregados e os métodos utilizados para a avaliação do processo de S/E.

O capítulo 3 apresenta os métodos usados para solidificar e estabilizar o lodo galvânico (LDG) e determinar os mecanismos envolvidos.

O capítulo 4 expõe os resultados obtidos referentes ao desempenho apresentado pela matriz sólida e pelo cimento contendo lodo galvânico.

Os últimos capítulos, 5, 6 e 7, tratam, respectivamente, das conclusões, das sugestões para trabalhos futuros e das referências bibliográficas empregadas neste trabalho.

CAPÍTULO 2 - A SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE RESÍDUOS

2.1 O PROCESSO DE TRATAMENTO

Embora os termos solidificação e estabilização sejam usados freqüentemente juntos, eles não apresentam significados idênticos. O primeiro refere-se ao processo no qual aglutinantes são adicionados ao resíduo para produzir um sólido, melhorando as propriedades de capacidade de suporte e permeabilidade, podendo ou não envolver interações químicas entre o aglutinante e os poluentes. Já o segundo, refere-se à alteração da forma química dos contaminantes presentes no resíduo, de forma que estes fiquem imóveis e insolúveis dentro da matriz sólida obtida (WILES, 1987, KLEMM 1998, PARK, 1999). A opção pelo tipo de processo a ser empregado (solidificação e/ou estabilização) dependerá, antes de tudo, das condições finais de disposição exigidas.

O desenvolvimento da técnica de Solidificação/Estabilização (S/E) para o tratamento de uma grande variedade de resíduos ocorreu porque, através dela, é possível melhorar as suas características físicas, reduzir a área disponível à lixiviação e limitar a solubilidade dos contaminantes (WILES, 1987). O objetivo da técnica de Solidificação/Estabilização é transformar um resíduo potencialmente tóxico em não tóxico, o que envolve transformações químicas e formação de novos compostos. O sucesso da técnica está condicionado aos critérios técnicos abaixo:

- obtenção de um sólido;
- melhoramento das características de manuseio do resíduo;
- redução da área disponível ao transporte de contaminantes;
- limitação da solubilidade dos contaminantes expostos aos fluídos lixiviantes.

Além do melhoramento das condições físico-químicas do resíduo, o processo de Solidificação/Estabilização apresenta um baixo custo comparado à incineração, por exemplo. Isto acontece porque os aglutinantes utilizados (cal, pozolanas e cimentos) não são caros e a tecnologia envolvida é simples e já desenvolvida pela indústria da construção havendo, ainda, a possibilidade do tratamento ser efetuado *in loco*.

Entretanto, dependendo das características do resíduo a ser empregado, o processo de solidificação pode se tornar complexo e caro em função das grandes quantidades de aglomerante necessárias para obtenção do sólido. Em vários estudos são observadas quantidades superiores a 50%, traduzindo um alto custo ao processo (CIOFFI *et al.*, 1997, HILLS e POLLARD, 1997, DIET *et al.*, 1998, LOMBARDI *et al.*, 1998, VALLS e VÁZQUEZ, 2000, ESPINOSA *et al.*, 2000).

Além da possibilidade de aumento do custo do tratamento em função da característica do resíduo tratado, outras dificuldades estão envolvidas no processo. A principal e a mais importante é o desconhecimento a respeito das interações existentes entre os materiais presentes na matriz: resíduo (s)+ aglutinante (s) + água (ROY e CARTLEDGE, 1997).

Como o processo de Solidificação/Estabilização (S/E) é recomendado para resíduos metálicos, a maior dificuldade é, sem dúvida, a fixação dos poluentes dentro da matriz sólida. Esta dificuldade está diretamente relacionada à solubilidade apresentada por um grande número de metais.

A técnica de S/E baseada em cimento apóia-se na hidratação deste, onde a solução alcalina nos poros propicia a formação de hidróxidos metálicos.

A figura 1 apresenta as solubilidades de alguns elementos, em função do pH, determinadas por CULLINAMME *et al.*, (1986).

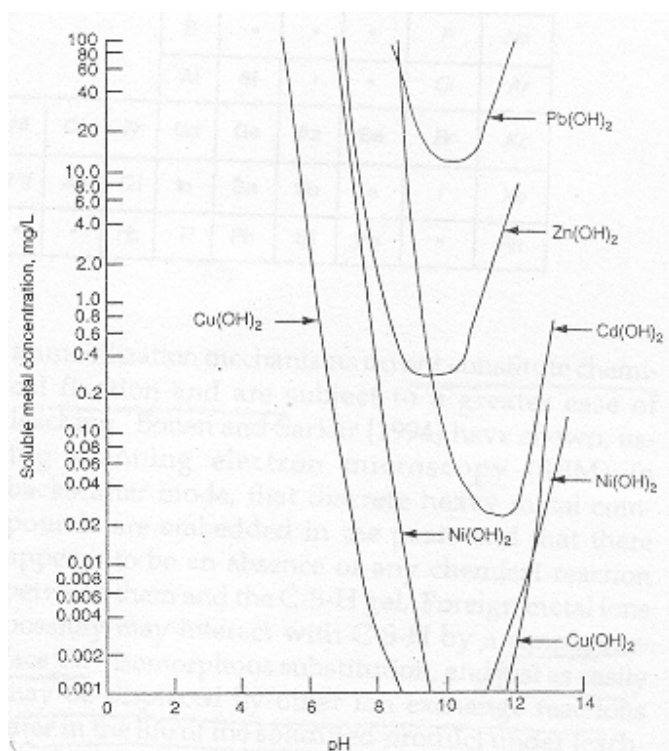


Figura 1: Solubilidade em função do pH para alguns metais em forma de hidróxido
Fonte: CULLINAMME *et al.*, (1986)

Verifica-se que o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) têm característica fortemente anfotéricas, o que quer dizer que eles apresentam uma mínima solubilidade em pH intermediário e uma alta solubilidade em

pH alcalino e ácido. Nota-se que, embora ambos apresentem-se insolúveis em pH de 10, os mesmos têm suas solubilidades aumentadas quando o pH sobe para 12, sendo este valor característico da hidratação do cimento. O comportamento anfotérico é também observado para o cádmio (Cd), porém, em menor intensidade. Segundo KLEMM (1998), este metal é levemente anfotérico, podendo dissolver-se em meio fortemente alcalino, formando $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ou $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$. O níquel (Ni) e cobre (Cu), entretanto, não apresentam características anfotéricas. Apesar de existir um aumento da solubilidade quando o pH se aproxima de 10, a diferença é bastante pequena.

MACPHEE e GLASSER (1993) destacam, em negrito, na tabela da figura 2 os elementos que exibem características anfotéricas.

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII					Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
H																		He	
Li	Be											B	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	.	.	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	.	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

Figura 2: Tabela periódica modificada
Fonte: MACPHEE e GLASSER (1993)

Os metais Be, V, Cr, Mo, W, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te e Po podem, portanto, em pH alcalino, apresentar solubilidade na forma de oxiânions (CrO_4^{2-} , por exemplo, para o caso do cromo). O aumento da solubilidade em pH mais alto é geralmente devido em razão da formação dos oxiânions complexos, tais como borato (BO_2^-), cromato (CrO_4^{2-}) e arsenato (AsO_3^-).

Segundo KLEMM (1998), os elementos do grupo Ia (metais alcalinos monovalentes) são geralmente considerados solúveis, sendo presentes como íons livres. Nesta mesma categoria está incluído o Thálio (Tl) do grupo IIIa. São também considerados solúveis os elementos do grupo VIIa, os quais constituem os halogênios. A grande parte dos elementos, principalmente a dos grupos IIa, IIIb, IVb, VIIb, VIII e Ib, precipitam-se como óxidos, apresentando baixa solubilidade.

Conforme GLASSER (1994), a precipitação dos metais no processo de Solidificação/Estabilização ocorre em duas etapas. Na primeira, sob condição alcalina, o metal precipita como hidróxido. A etapa seguinte envolve reações deste precipitado com outros componentes (cálcio, alumina, sílica, íon OH⁻) para obter uma completa precipitação, exigindo longos tempos para ocorrerem e, portanto, o potencial de imobilização será mais eficiente quanto maior for o tempo de cura.

KLEMM (1998) cita o cromo trivalente (Cr⁺³) como exemplo do parágrafo anterior. Este metal precipita-se como Cr(OH)₃. Devido o seu comportamento anfotérico sua precipitação não é completa mas, ao longo do tempo, entretanto, o Cr(OH)₃ é substituído pela alumina (Al) nas fases hidratadas.

A maior preocupação quanto à solubilidade envolve nove metais: arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo hexavalente (Cr⁺⁶), chumbo (Pb), selênio (Se), zinco (Zn), mercúrio (Hg) e prata (Ag). Estes elementos são considerados como perigosos pela EPA (Environmental Protection Agency) (COCKE *et al.*, 1992). Para a norma brasileira (NBR 10004), listagem n° 7, a qual estabelece os limites máximos permitidos nos extratos de lixiviação, não há especificação quanto ao Zn, entretanto existe restrição quanto à presença de fluoreto (F). Já a listagem n° 8, correspondente aos limites dos extratos de solubilização, inclui todos os especificados pela EPA e pela listagem n° 7, acrescentando o alumínio (Al), cianeto (CN), cloreto (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e sódio (Na).

2.2 MATERIAIS EMPREGADOS NA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

2.2.1 Resíduos tratados

O processo de Solidificação/Estabilização (S/E) foi inicialmente empregado no encapsulamento e fixação química de resíduos radioativos. A partir da década de 60 sua aplicação começou a estender-se aos vários tipos de resíduos, incluindo os industriais, os de tratamento de esgoto, os orgânicos, os inorgânicos, os solos contaminados com metais e os resíduos oriundos do processo de incineração (WILES, 1987, HILLS e POLLARD, 1997, VALLS e VÁZQUEZ, 2002).

A aplicação da técnica de Solidificação/Estabilização (S/E) para tratar resíduos orgânicos, ou que contenham determinada quantidade destes, envolve discussões acerca de seu insucesso (POLLARD *et al.*, 1991 e TRUSSEL e SPENCE, 1994). Entretanto, o emprego da técnica no tratamento de lodo

contendo quantidades significativas de matéria orgânica vem sendo observado nos estudos realizados.

Quanto ao desempenho mecânico, MINOCHA *et al.*, (2003) observou significativas quedas de resistência com acréscimo de óleos e graxas, em quantidades de até 8%, em pastas feitas a partir de combinação de cimento Portland, cinza leve e cal.

Em geral, os resíduos de natureza inorgânica são mais fáceis de serem tratados. Normalmente as espécies orgânicas interferem nos mecanismos de pega e causam um aumento da porosidade do sistema, implicando, portanto em modificações nas propriedades físicas e químicas (TRUSSELL e SPENCE, 1994). Segundo WILES (1987), a fração orgânica presente no resíduo apresenta maior dificuldade de combinar quimicamente com o aglutinante e formar novos compostos, ou seja, normalmente ela acaba sendo retida na matriz por meio de mecanismos físicos.

Baseando-se nos relatórios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (Environmental Protection Agency), WEITZMAN (1990) comenta que a imobilização da matéria orgânica é possível se esta estiver presente em pequenas quantidades mas que o mecanismo se dá por meio físicos.

Segundo WEITZMAN (1990), a eventual presença de matéria orgânica nos resíduos não impede que eles possam ser tratados pela técnica de Solidificação/Estabilização, já que tal conteúdo não apresenta significativa mobilidade e, portanto, a ação física do encapsulamento pode ser suficiente para impedir ou reduzir sua lixiviação. Na realidade, o maior problema da presença de matéria orgânica, quando em grande quantidade, é a interferência no desempenho do aglutinante empregado. TRUSSELL e SPENCE (1994) recomendam o emprego de cimentos ricos em alumina quando o resíduo a ser tratado apresentar matéria orgânica. Segundo eles, este conteúdo tende a combinar com a fase alumina e, desta forma, os efeitos podem ser minimizados se o cimento disponibilizar maiores quantidades desta fase.

O estudo do lodo galvânico é evidenciado em duas pesquisas. Na primeira ESPINOSA e TENÓRIO (2000) avaliaram as influências do lodo galvânico como matéria prima na produção de clínquer do cimento Portland em quantidades variando de 0,25 até 8%, em peso. No entanto, os resultados satisfatórios ficaram restritos às quantidades de até 2%. Na segunda, CIOFFI *et al.*, (1997, 2002) também estudaram o lodo galvânico (LDG) objetivando valorizá-lo na indústria da construção. Diferente do trabalho anteriormente citado, onde se fez um estudo de estabilização, estes autores empregaram o resíduo no estado *in natura*, caracterizando um processo de

Solidificação/Estabilização, e o aglutinante a ele adicionado foi o cimento sulfo-aluminoso. Para as matrizes sólidas, onde a quantidade de resíduo empregada foi de 60%, a resistência mecânica foi de 2MPa, caracterizando um valor muito baixo aliada à alta quantidade de aglutinante empregada (40%), limitando a valorização do produto final obtido (matriz sólida) como material de construção. Os resultados pouco animadores obtidos nas pesquisas acima não significam que o resíduo mencionado não possa ser tratado com estes mesmos aglutinantes, seja *in natura*, seja seco. O desafio é encontrar uma metodologia onde os danos e/ou interferências trazidas pelo resíduo sejam reduzidos, garantindo-se, claro, a fixação de suas espécies tóxicas dentro do produto final.

2.2.2 Aglomerantes empregados

2.2.2.1 A CAL

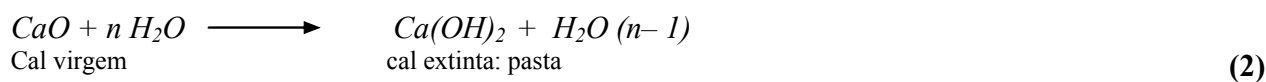
2.2.2.1.1 Produção e composição

A cal cálcica é um aglomerante natural, proveniente da calcinação da rocha calcária em temperatura em torno de 900°C. A reação que dá origem ao aglomerante (CaO) é exibida pela equação 1:

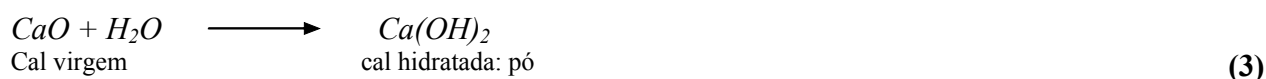


2.2.2.1.2 Hidratação

A adição de grande quantidade de água à cal virgem (CaO) dá origem à cal extinta e o produto resultante é uma pasta (equação 2).

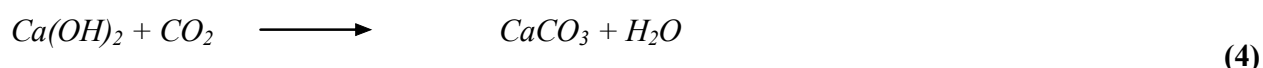


Já, quando a quantidade de água é apenas aquela necessária para formação do Ca(OH)₂, o produto obtido é um pó, chamado de cal hidratada, conforme equação 3.



A sua hidratação é fortemente exotérmica e o produto resultante (Ca(OH)_2) apresenta solubilidade (1,2g/l à 18°C) (GLASSER, 1997).

A reação de endurecimento das cales se dá ao ar, através da reação com o CO_2 , por carbonatação, conforme equação 4.



2.2.2.1.3 Aplicação nos sistemas de S/E

A cal (CaO) foi o aglutinante precursor nos processos de Solidificação/Estabilização.

A vantagem do uso deste tipo de aglutinante no processo de solidificação/estabilização (S/E) é que sua alcalinidade inibe o processo microbiológico (GLASSER, 1997). Outra vantagem é o alto pH, pois tal condição proporciona a precipitação de muitos metais pesados como hidróxidos (KLEMM, 1998). WEITZAN (1990) recomenda seu uso no tratamento de resíduos de natureza ácida porque, segundo ele, a alcalinidade do sistema pode assegurar a mobilidade dos metais. Na realidade, como visto anteriormente, tal vantagem aplica-se somente àqueles metais que não exibem comportamento anfotérico (alta solubilidade em pH ácido e básico e baixa solubilidade em pH intermediário). As demais vantagens estariam relacionadas às características de mercado, já que a mesma é bastante conhecida, apresenta baixo custo e é facilmente encontrada.

As desvantagens quanto ao emprego das cales estão relacionadas à grande porosidade e baixa resistência mecânica apresentadas pela matriz resultante (GLASSER, 1997), pondo em risco o sucesso da técnica.

2.2.2.2 O CIMENTO PORTLAND

2.2.2.2.1 Produção e composição

O cimento Portland é produzido a partir da mistura e queima de calcário e argila, ou de outras matérias primas de composição semelhante, até temperatura de aproximadamente 1450°C, quando então, ocorre a fusão parcial destes componentes. O produto daí obtido é uma mistura de fases amorfas e cristalinas, chamada clínquer, à qual se adiciona a gipsita (cerca de 5%) para, então, passar pelo processo de moagem e, desta forma, constituir o cimento.

As quatro principais fases do clínquer são a alita (C_3S), a belita (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e fase ferrita (C_4AF).

LEA (1970) e GLASSER (1997) caracterizaram alguns clínquers de cimentos Portland ingleses quanto às suas composições químicas e mineralógicas, segundo a tabela 1:

Tabela 1: Composição química e mineralógicas dos clínquers de cimentos Portland comum ingleses (%)

Óxido	LEA (1970)	GLASSER (1997)
Al_2O_3	4,31 – 7,64	3,00 – 8,00
SiO_2	19,09 – 23,73	17,00 – 24,00
CaO	63,10 – 65,60	61,00 – 67,00
Fe_2O_3	1,60 – 3,60	1,00 – 6,00
SO_3	1,00 – 2,59	1,00 – 3,00
Na_2O	0,16 – 0,43	$Na_2O + K_2O = 0,5 + 1,5$
K_2O	0,50 – 0,66	
MgO	0,56 – 1,23	0,10 – 4,00
TiO	0,24 – 0,37	Não cita
CaO livre	0,60 – 2,00	2 - 3
C_3S	39 – 53	40 - 60
C_2S	15 – 34	Não cita
C_3A	9 – 15	Não cita
C_4AF	5 – 11	Não cita

Embora haja um intervalo de tempo entre os dois estudos, percebe-se que a composição dos cimentos não sofreu modificações.

2.2.2.2.2 Hidratação

O cimento Portland (anidro), obtido da moagem do clínquer e da gipsita, quando misturado à água, forma fases hidratadas. O processo de hidratação é geralmente mais complexo que uma simples conversão de compostos anidros para compostos hidratados. Sabe-se, entretanto, que as fases hidratadas são formadas em reações exotérmicas e que, ao longo do tempo, ocorrem mudanças na estrutura e composição.

A hidratação das principais fases que constituem o cimento Portland ocorre da seguinte forma:

Alita (C_3S) e **belita** (C_2S): a hidratação destas fases forma o silicato de cálcio hidratado (CSH) e o hidróxido de cálcio (CH) como produtos de hidratação, conforme equações 5 e 6:



Verifica-se que a quantidade de silicato de cálcio hidratado (CSH) formada na hidratação da alita (C_3S) e belita é a mesma, entretanto, a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) é três vezes maior para a primeira.

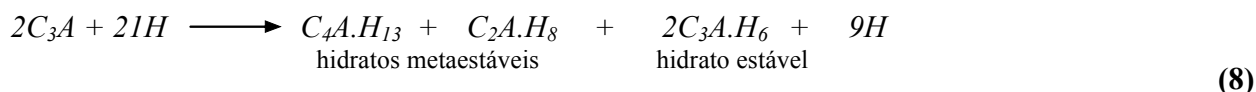
Na realidade, a estrutura molecular do silicato de cálcio hidratado é mal definida e pobre quanto à natureza cristalina. Esta fase hidratada constitui cerca de 70% das fases hidratadas do cimento Portland e é a principal responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica (TAYLOR, 1972).

Aluminato tricálcico: (C_3A): reage com a gipsita adicionada ao clínquer do cimento Portland hidratando segundo a equação 7.

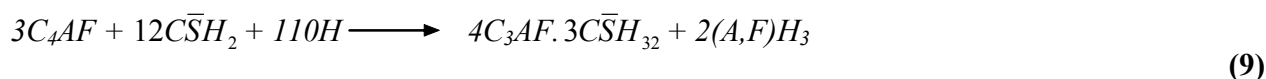


A equação 7 mostra que a reação do aluminato de cálcio com a gipsita forma a etringita como produto de hidratação. SCHWIETE e NIËL (1965) identificaram, em cimentos Portland comerciais, a etringita como principal produto de hidratação inicial.

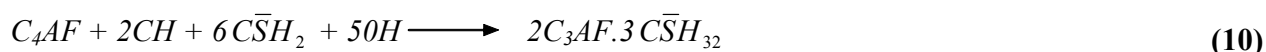
Quando a hidratação do C_3A se dá em ausência da gipsita, a reação ocorre de forma muito rápida, resultando no fenômeno conhecido como “*flash set*”. A equação 8 mostra os compostos hidratados formados.



Fase ferrita (C_4AF): esta fase hidrata formando produtos de mesma seqüência isoestrutural que a fase C_3A havendo, entretanto, substituições de Al_2O_3 por Fe_2O_3 . As reações de hidratação são apresentadas pelas equações 9 e 10.



Quando a cal está presente em excesso, a hidratação da fase ferrita ocorre segundo a equação 10:



2.2.2.2.3 Aplicação nos sistemas de S/E

O cimento Portland é, sem dúvida, o aglutinante mais empregado nos processos de Solidificação/Estabilização de resíduos.

Nos últimos dez anos a preferência por tal aglutinante é ainda evidenciada em vários trabalhos de pesquisa (ROSSETTI e MEDICI, 1995, BARNÁ *et al.*, 1997, CHERIAF. *et al.*, 1999, DIET *et al.*, 1998, HILLS e POLLARD, 1997, ILBÁÑEZ *et al.*, 1998, LO, 1999, LOMBARDI *et al.*, 1998, PARK, 1999, POON e CHEN, 1999, SALAITA e TATE, 1998, THEVENIN e PERA, 1999, VALLS e VAZQUEZ, 2000, 2002, WANG e VIPULANANDAN, 2000, ROSSETTI *et al.*, 2002, MINOCHA *et al.*, 2003).

THEVENIN e PERA (1999), estudaram a fixação do cromo hexavalente (Cr^{+6}) empregando o cimento Portland (CP) sozinho, bem como combinado a outros materiais, buscando identificar o aglutinante mais eficiente. A partir do CP, da cinza leve, do metacaulim e da escória de alto forno, seis formulações foram avaliadas quanto à fixação do Cr^{+6} . Através de ensaios de lixiviação, os pesquisadores observaram que os melhores resultados foram obtidos quando o cimento Portland foi empregado sozinho.

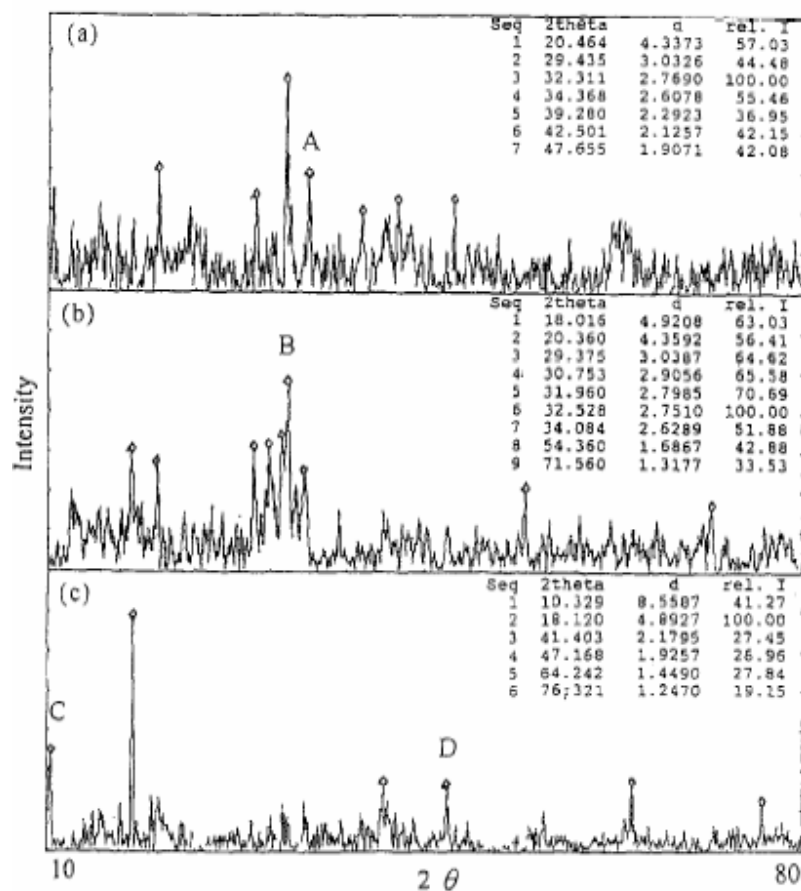
Embora existam pesquisas onde o cimento Portland desenvolva uma boa performance, o seu emprego nos processos de Solidificação/Estabilização (S/E) envolve vantagens e desvantagens.

As vantagens do cimento Portland estão relacionadas à possibilidade de propiciar a precipitação dos metais em hidróxido, devido à existência de um meio alcalino decorrente das reações de hidratação.

A principal vantagem, entretanto, baseia-se na formação do silicato de cálcio hidratado *CSH* (MURAT e SORRENTINO, 1996, KLEMM, 1998). A contribuição desta fase hidratada no processo de Solidificação/Estabilização é que ela apresenta uma alta superfície específica, ideal para o processo de sorção química (HILLS e POLLARD, 1997 e KLEMM, 1998). BONEM e SARKAR (1994), através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), identificaram a presença de metais pesados na superfície da pasta sem existência de reação química entre estes e o *CSH*. Entretanto, a possibilidade de troca iônica entre os metais pesados e os íons Ca^{+2} e Si^{+4} do *CSH* deve ser considerada em idades mais tardias, assim como a possibilidade de substituição aniônica (KLEMM, 1998).

POMIÈS *et al.*, (2001) estudaram a fixação do cádmio (Cd) na estrutura do silicato de cálcio hidratado (*CSH*). Através da técnica de difração aos raios -X (DRX) e da técnica de ICP-AES, eles observaram, ao longo de um mês, as mudanças ocorridas no sistema (*CSH* + solução $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) e identificaram que houve uma troca Cd-Ca na estrutura do gel.

LIN *et al.*, (1997), através de incorporações de nitrato de cromo em pastas de C_3S , estudaram a fixação do cromo trivalente (Cr^{+3}) na estrutura do *CSH*. Através da difração aos raios - X (DRX) e espectrometria de energia dispersiva (EDS), os autores identificaram a formação de $\text{CaCrSiO}_4\text{O}_{10}$ e CaCr_2O_7 decorrente, provavelmente, de trocas iônicas entre Cr e Si, na estrutura do *CSH*, conforme exibido na figura 3.



A = $\text{CaCrSiO}_4\text{O}_{10}$, B = $\text{Al(OH)CrO}_4\text{H}_2\text{O}$, C = $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$, D = CaCr_2O_7

Figura 3: DRX: pastas hidratadas de cimento Portland com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com 1 dia (a), 3 dias (b) e 7 dias (c) de cura

Fonte: LIN *et al.*, (1997)

Os mesmos pesquisadores realizaram um trabalho semelhante, empregando a mesma metodologia para avaliar a hidratação da belita (C_2S) diante do nitrato de cromo e, da mesma forma, identificaram substituições Cr-Si no *CSH*.

Anteriormente a estes trabalhos, CHEN *et al.*, (1994) também investigaram a influência do Cr, no estado trivalente, durante o processo de hidratação da belita. Os autores condicionaram as modificações na hidratação desta fase à solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formado.

A desvantagem do emprego do cimento Portland nos processos de Solidificação/Estabilização, entretanto, é que, embora muitos metais pesados possam ser incorporados na estrutura do gel *CSH*, os metais anfotéricos têm sua solubilidade aumentada diante de pH's fortemente alcalinos. Desta

forma eles poderão ser facilmente lixiviados da matriz solidificada em tais condições (KLEMM, 1998).

MARUTA *et al.*, (1978) empregaram o cimento Portland comum (CPC) no tratamento de um resíduo industrial. No sistema cimentício obtido, uma baixa fixação dos metais pesados, oriundo do resíduo, foi constatada e atribuída à solubilidade dos oxiníons sob condições de hidratação (fortemente alcalinas).

RINEHART *et al.*, (1997) estudaram a eficiência do cimento Portland quanto à fixação do cromo, em ambos os estados de oxidação (Cr^{+3} e Cr^{+6}), através de ensaios de lixiviação (TCLP). O objetivo foi avaliar a eficiência deste aglutinante na redução do Cr^{+6} em Cr^{+3} , já que este é menos tóxico e menos solúvel que o primeiro, ou seja, mais fácil de ser fixado na matriz solidificada. Os autores observaram que o cimento Portland não foi capaz de mudar o estado de oxidação de cromo e nem foi eficiente na fixação do Cr^{+6} , concluindo que tal aglutinante não é adequado no tratamento de resíduos que contenham Cr^{+6} .

WEITZMAN (1990) pesquisou e retenção de vários metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) empregando o cimento Portland combinado com a cinza leve e a cal. Através dos resultados de lixiviação (TCLP) ele verificou a retenção de todos os metais, exceto do cromo. Segundo o autor, como os materiais empregados possuem natureza fortemente alcalinas, é possível que a mobilidade do cromo tenha sido aumentada.

Como outras desvantagens do cimento Portland pode-se ainda citar a interferência dos poluentes nas suas reações de hidratação, o que implica em tempos de pega excessivamente longos, no desenvolvimento de resistência lento e em resistência mecânica final baixa.

Dentre os metais que atuam nas reações de hidratação do cimento Portland, o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) são os retardadores mais conhecidos. TASHIRO *et al.*, (1997) em seu estudo confirmam a ação retardadora dos referidos metais citando, além destes, o cobre (Cu). Este último também é citado como retardador no estudo de KAKALI *et al.*, (1998) e MINOCHA *et al.*, (2003). Em um trabalho mais recente, o efeito retardador do Pb e Zn nas reações de hidratação do cimento Portland também é evidenciado (FERNÁNDEZ OLMO, 2001). ALUNNO ROSSETTI *et al.*, (2002) concordam com o efeito retardador do Pb.

As presenças do cromo (Cr) e cádmio (Cd) têm implicado em um aumento da quantidade de etringita formada (TRUSSEL e ESPENCE, 1994). Em relação ao Cd, em um estudo realizado por DÍEZ *et al.*, (1997), eles observaram que este metal diminui os tempos de início e fim de pega.

Segundo eles, sua precipitação em $\text{Cd}(\text{OH})_2$ contribui para o enrijecimento da matriz cimentícia. O encurtamento dos tempos de pega causado pela presença do Cr também foi evidenciado nos estudos de MURAT e SORRENTINO (1996) e ALUNNO ROSSETTI *et al.*, (2002). Entretanto, controvérsia é verificada no estudo de WANG e VIPULANANDAN (2000), os quais identificaram atraso nos tempos de pega do cimento Portland quando em presença do Cr.

2.2.2.3 O CIMENTO SULFO-ALUMINOSO

O cimento sulfo-aluminoso (CSA) é produzido apenas na China, onde foi desenvolvido nos anos 70, através do CBMA (China Building Material Academy) (SU *et al.*, 1992, ODLER, 2000, CHATTERJEE, 2002).

Após 20 anos de comercialização industrial sua produção foi estimada em 800 mil toneladas/ano, com projeção de 1,5 milhões de toneladas/ano a partir de 2005 (SU *et al.*, 1997).

Este tipo de cimento constitui, junto com o cimento ferro-aluminoso, a terceira série de cimento na China¹ (The Third Cement Series in China), caracterizada por apresentar grandes quantidades de yelimita - $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (ZHANG *et al.*, 1999).

2.2.2.3.1 Produção e Composição

O clínquer sulfo-aluminoso é obtido a partir de uma mistura de bauxita, calcário e gipsita, aquecidos à 1350°C e em seqüência moído (WANG e SU, 1994). Sua principal fase é a yelimita ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) e a sua formação se dá de acordo com a reação exibida na equação 11:



O processo de formação do clínquer inicia com a desidratação da gipsita entre $100\text{-}120^\circ\text{C}$, seguida da decomposição dos argilo-minerais entre 300 e 600°C . A descarbonatação do calcário começa em 700°C e finalizada antes dos 900°C (ODLER, 2000).

¹ A primeira série de cimento na China foi constituída por cimentos ricos em silicatos e a segunda série por cimentos ricos em alumina.

As vantagens envolvidas no processo de fabricação do clínquer sulfo-aluminoso, em relação ao do cimento Portland, são evidenciadas em alguns trabalhos (KALOGRIDIS *et al.*, 2000, BERNARDO *et al.*, 2000, ODLER, 2000). As principais são:

- maior facilidade de moagem;
- necessidade de temperaturas de queima mais baixas para a sua produção;
- menores emissões de CO₂, em função da menor quantidade de calcário.

Segundo WANG e SU (1994), a composição química bem, como as quantidades das fases mineralógicas do clínquer sulfo-aluminoso, ocorrem conforme a tabela 2.

Tabela 2: Composição química e mineralógica do clínquer sulfo-aluminoso

Oxido/Fase	Porcentagem
Al ₂ O ₃	28,40
SiO ₂	3,10
CaO	35,43
Fe ₂ O ₃	1,30
SO ₃	8,15
C ₄ A ₃ S̄	55,75
C ₂ S	15,30
C ₄ AF	3,50

Fonte: WANG e SU (1994)

Em um trabalho mais recente, SU *et al.*, (1997) estabelecem intervalos de 50-70%, 10-25% e 3-10% para as fases C₄A₃S̄, C₂S e C₄AF, respectivamente. Em trabalhos ainda mais recentes, GLASSER e ZHANG (2001) e CHATTERJEE (2002) destacam que a mayenita (C₁₂A₇) também pode estar presente como fase minoritária (< 5%) no clínquer sulfo-aluminoso. BERETKA *et al.*, (1996), quanto à quantidade de yelimita, estipulam um intervalo entre 30 e 40% para evitar reações expansivas durante sua hidratação.

A desvantagem apresentada no processo de fabricação do clínquer sulfo-aluminoso, em relação ao do clínquer do cimento Portland, está relacionada ao maior custo (SHERMAN *et al.*, 1995, GLASSER e ZHANG, 2001, SCRIVENER *et al.*, 1999).

Diante disto, o emprego de resíduos industriais, como o fosfogesso, a cinza leve e a escória de alto forno vem sendo observado em alguns estudos (BERETKA *et al.*, 1993 e SHERMAN *et al.*, 1995)

como substitutos de matérias primas naturais objetivando, além da redução do custo de produção, a valorização destes subprodutos e a redução do consumo de insumos naturais.

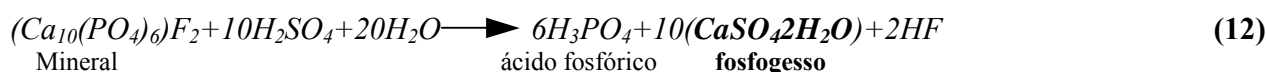
Para obter o cimento sulfo-aluminoso é necessário acrescentar ao clínquer uma fonte de sulfato de cálcio, normalmente a gipsita. Para este tipo de cimento a quantidade adicionada pode chegar até 30% enquanto que no cimento Portland este valor fica em torno de 5% (GLASSER e ZHANG, 2001). Tal característica apresenta-se novamente como uma vantagem ambiental no seu processo de produção já que, desta forma, resíduos ricos em sulfato de cálcio, como o fosfogesso, poderão ser reaproveitados em maiores quantidades se substituídos pela gipsita natural.

A grande vantagem, entretanto, é que o emprego do fosfogesso, em substituição à gipsita para a formulação do cimento sulfo-aluminoso, propicia uma redução do custo de produção, atualmente superior ao do cimento Portland.

2.2.2.3.2 O fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio

O fosfogesso é um subproduto da fabricação do ácido fosfórico. Segundo MAZZILLI e SAUEIA (1997), até meados de 1991, a quantidade estocada no Brasil era de 30 milhões de toneladas.

O ácido fosfórico, usado na fabricação de fertilizantes fosfatados, pode ser obtido por dois processos. Um é o processo de forno elétrico, que utiliza energia elétrica para produzir o fósforo elementar. O outro se refere ao processo úmido que usa o ataque químico com ácido sulfúrico. Neste último, utilizado em 90% da produção, os minérios provenientes da rocha fosfatada, são atacados com ácido sulfúrico, por via úmida, produzindo fosfogesso, ácido fosfórico e ácido fluorídrico, conforme a equação 12 (MAZZILLI e SAUEIA, 1997).



No Brasil, a maior parte do fosfogesso gerado é disponibilizado em São Paulo, na região de Cubatão, tendo um passivo ambiental na região de Imbituba (SC), oriundo das atividades da antiga ICC-Indústria Carboquímica Catarinense, e sua disposição se faz geralmente sob forma de pilhas, ou em lagoas (CASTILHOS *et al.*, 1998).

Este subproduto apresenta uma solubilidade variável conforme o pH, sendo mais solúvel quanto mais ácido for o meio, podendo variar de 1,55 a 3,79g/l. Em água deionizada (pH em torno de 6,1) este valor fica em 2,41g/l (FELFOUL *et al.*, 2001).

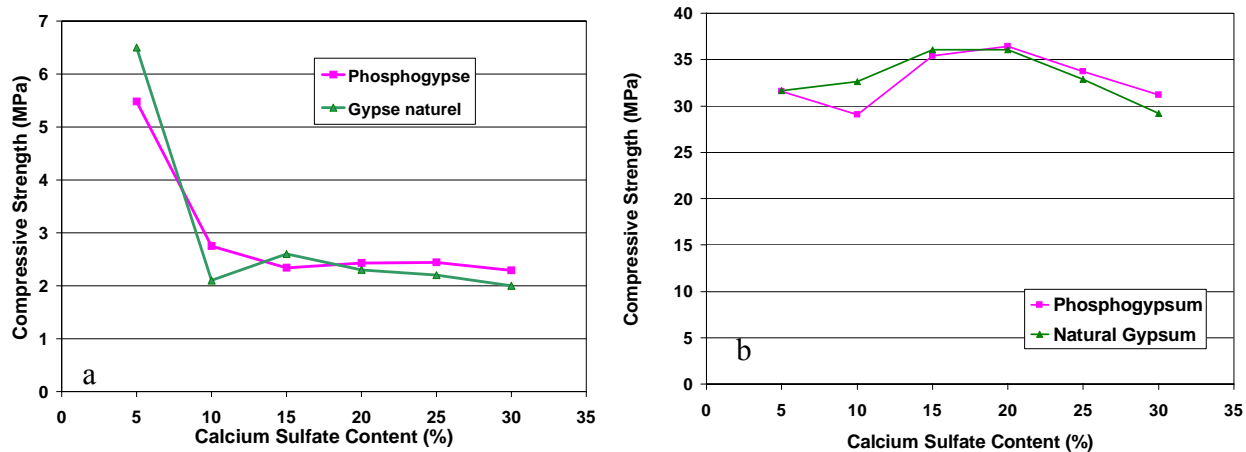
As principais impurezas encontradas neste subproduto são o ácido fosfórico e o ácido fluorídrico. Deve-se, portanto, atentar para o caso de valorização do fosfogesso pela indústria cimenteira, pois os poluentes acima citados, além de propiciarem um pH ácido, podem afetar os tempos de pega se incorporados ao cimento (FELFOUL *et al.*, 2001). Existe também uma tendência em avaliar fixação e crescimento de fungos em fosfogessos (SHIKAHAWA *et al.*, 2002).

Quanto à radioatividade, as pesquisas não são unânimes. Em um estudo de caracterização dos fosfogessos nacionais estocados nas indústrias de fertilizantes foram encontradas concentrações de até 702 Bq.kg⁻¹ de ²²⁶Ra e 177 Bq.kg⁻¹ de ²³²Th (Silva *et al.*, 2001). Para a norma brasileira da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-NE-6.05), a eliminação do resíduo sólido em lixo urbano poderá ser realizada caso sua atividade específica seja inferior a 7,5.10⁴Bq/Kg.

A taxa de exalação de um material contendo elementos radioativos das séries naturais do U-238 e Th-232 é definida como sendo a atividade de radônio emitida por unidade de área da superfície por unidade de tempo (Bq/m².s). Esta grandeza varia diretamente com a concentração de Ra-226 presente, a espessura, a densidade e a porosidade do material. Alguns destes parâmetros não podem ser avaliados e, portanto, na prática, a taxa de exalação deve ser medida diretamente no ambiente construído. Como medida preventiva, a OMS (Organização Mundial da Saúde) recomenda a adoção de tecnologias construtivas visando à redução da incidência do gás radônio (SILVA *et al.*, 2001).

PERA *et al.*, (2003) testaram o fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio nos cimentos sulfato-aluminosos (CSA), comparativamente ao comportamento da gipsita natural. As quantidades de sulfato de cálcio (fosfogesso e gipsita) variaram entre 5 e 30% e, conseqüentemente, as de clínquer sulfato-aluminoso de 95 a 70%. Fez-se a determinação da resistência à compressão de acordo com a norma francesa NF EN 196-1. Ensaio de condutividade foram igualmente realizados em solução (relação água/sólido = 4) a fim de verificar a velocidade de dissolução e de precipitação dos íons.

As figuras 4 (a e b) e 5 apresentam os resultados obtidos quanto à avaliação mecânica.



(a) 6hs de hidratação e (b) 24hs de hidratação

Figura 4: Resistência à compressão das argamassas com fosfogesso e gipsita natural

Fonte: PERA *et al.*, (2003)

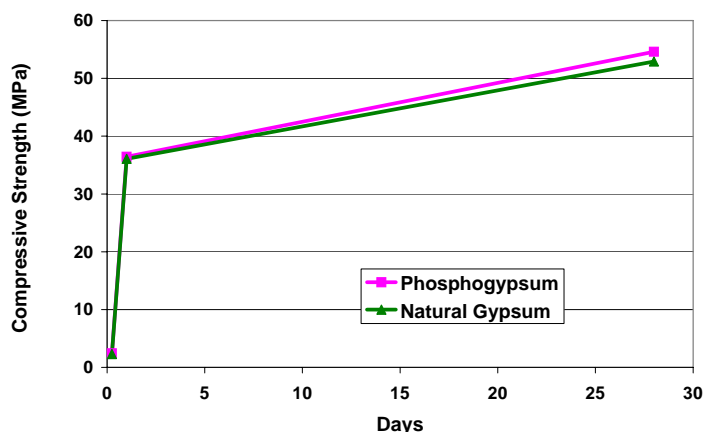
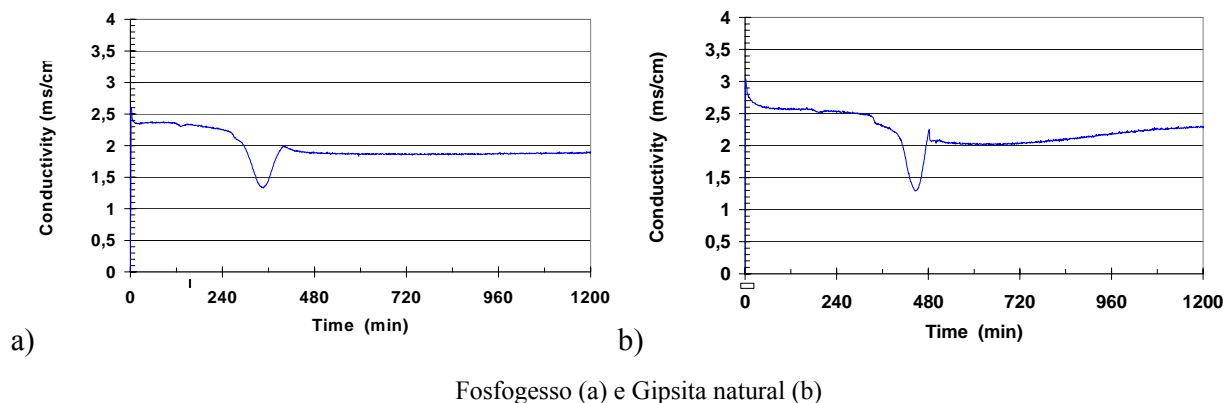


Figura 5: Resistência à compressão das argamassas com 20% de fonte de sulfato de cálcio

Fonte: PERA *et al.*, (2003)

No estudo realizado por PERA *et al.*, (2003), quanto ao desempenho mecânico, verifica-se que quando o fosfogesso foi empregado como fonte de sulfato de cálcio os resultados foram bastante satisfatórios em comparação aos resultados obtidos a partir da gipsita natural. Através dos gráficos da figura 5, percebe-se que quando os teores de sulfato de cálcio (fosfogesso e gipsita) são superiores a 20%, o fosfogesso apresenta desempenho ligeiramente superior. Até esta quantidade, o desempenho é similar (figura 5).

A figura 6, a seguir, exibe o acompanhamento da condutividade realizada em soluções ($a/c = 4$) de pastas contendo 20% de sulfato de cálcio.



Fosfogesso (a) e Gipsita natural (b)
 Figura 6: Condutividade das pastas monitorada em solução ($a/c = 4$) com 20% de sulfato de cálcio
 Fonte: PERA *et al.*, (2003)

Percebe-se que o pico correspondente à precipitação dos íons, correspondente à formação da etringita, ocorre um pouco antes quando o fosfogesso é empregado como fonte de sulfato de cálcio (figura 6a), não sendo observado, portanto, atraso na velocidade de hidratação. Esta constatação é bastante importante uma vez que, como mostrado anteriormente, existe uma preocupação quanto à possibilidade de atrasos nas reações de hidratação causadas pelas impurezas presentes no fosfogesso.

A aplicabilidade do cimento sulfo-aluminoso, obtido a partir do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio, no tratamento de resíduo, foi apresentada por PERA *et al.*, (2004). Em outro estudo, PERA e AMBROISE (2004) expõem uma série de aplicabilidades para o cimento sulfo-aluminoso, também obtido a partir do fosfogesso (concreto com alta resistência inicial, concreto auto-nivelante, entre outras), identificando um grande potencial de utilização.

BERETKA *et al.* (1993a e 1993b) também empregaram o fosfogesso para obtenção do cimento sulfo-aluminoso, porém, neste caso, o resíduo foi empregado para obtenção do clínquer, também em substituição à gipsita.

2.2.2.3.3 Hidratação

As reações de hidratação do cimento sulfo-aluminoso são complicadas e ainda não tão bem definidas quanto às do cimento Portland. Durante o período de cura, diversas fases são formadas, sendo que estas mudam em função da relação água/cimento. Em relação ao Portland, os cimentos sulfo-aluminosos exigem maior quantidade de água para completar as reações de hidratação, fixando tal quantidade em 0,78 (a/c) para a total formação da etringita, principal produto de hidratação formado, (ANDAC e GLASSER, 1999).

A figura 7 apresenta a estrutura da etringita proposta por STRUBLE e BROW (1984).

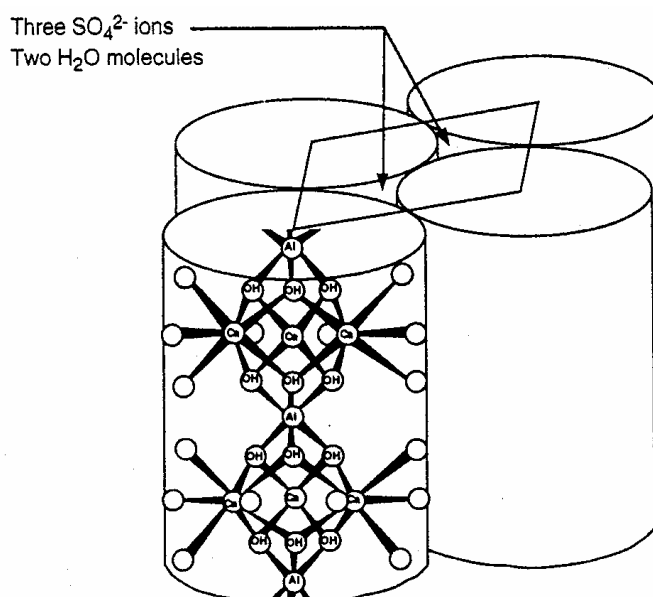


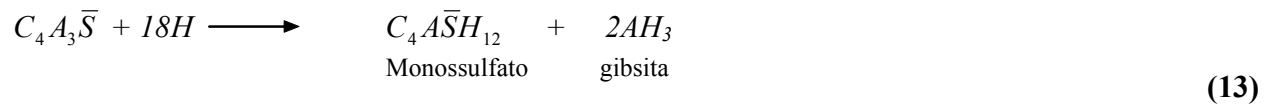
Figura 7: Estrutura da etringita proposta por STRUBLE e BROW (1984)

A estrutura da etringita consiste de uma coluna constituída por $[Al(OH)_6]^{3-}$ ligados aos demais vizinhos através do íons Ca^{+2} . Cada íon Ca^{+2} apresenta coordenada de 8 das quais 4 são ligadas às moléculas de água (situadas entre os canais) e 4 em íons OH. Para cada coluna a fórmula empírica apresentada por TAYLOR (1972) é $\{Ca_3[3Al(OH)_6]12H_2O\}^{3+}$. Para cada duas unidades desta fórmula existem 4 colunas. Entre os canais destas existem 3 íons sulfato e 2 moléculas de água resultando em $\{Ca_6[Al(OH)_6]24H_2O\} \cdot (3SO_4) \cdot (2H_2O)$ ou $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

A composição mineralógica do cimento sulfo-aluminoso envolve 4 fases principais: yelimita, belita, mayenita e fase ferrita e a hidratação das mesmas é apresentada a seguir.

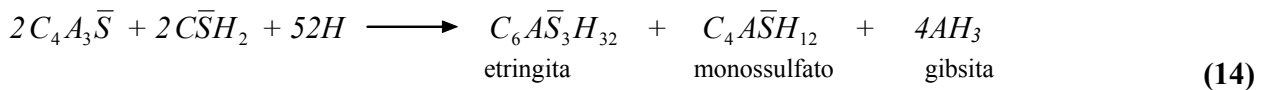
Yelimita ($C_4A_3\bar{S}$): é a principal fase presente no cimento sulfo-aluminoso. Sua hidratação forma as agulhas de etringita, a qual é responsável pela pega e pelo desenvolvimento de resistência (KASSELOURI *et al.*, 1995). De acordo com ODLER (2000), sua hidratação pode ocorrer das seguintes formas, conforme as equações 13-16:

- Em água pura:

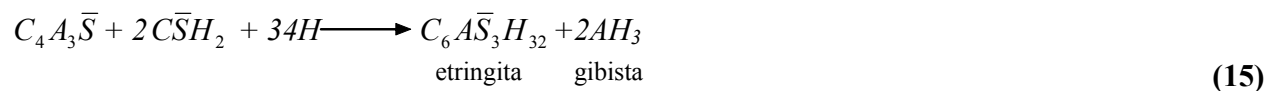


- Em água pura e gipsita ($C\bar{S}H_2$):

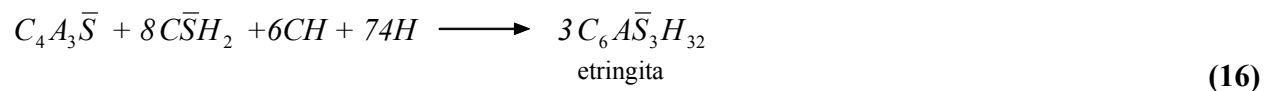
Caso 1: $C_4A_3\bar{S} : C\bar{S}H_2 = 1:1$



Caso 2: $C_4A_3\bar{S} : C\bar{S}H_2 = 1:2$



- Em água pura, gipsita ($C\bar{S}H_2$) e hidróxido de cálcio (CH)

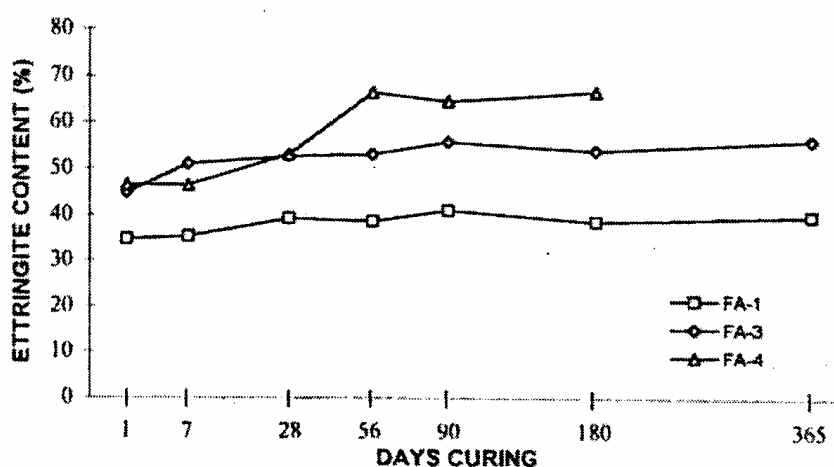


A microestrutura da etringita é fortemente dependente da presença da cal. Segundo METHA (1973), a etringita formada nas equações 13, 14 e 15, em ausência hidróxido de cálcio, não apresenta propriedades expansivas e proporciona resistências iniciais bastante altas. Já, quando a formação se dá conforme a equação 16, a etringita formada é expansiva, apresentando aplicações em cimentos resistentes à retração. A presença de CH ($Ca(OH)_2$) na equação 16 pode ser oriunda da hidratação da cal livre (CaO_{livre}) ou da belita (C_2S) (KASSELOURI *et al.*, 1995). Segundo MIN e MINGSHU

(1994), se o hidróxido de cálcio (*CH*) estiver presente na solução em condições não saturadas, a etringita formada não resultará em expansão e contribuirá para a resistência da pasta. Ainda de acordo com este autor, a formação da etringita expansiva dependerá não só da presença da cal, mas, também, da alcalinidade do meio.

KASSELOURI *et al.*, (1995) também atribuem a expansão causada pela etringita formada à velocidade de hidratação da yelimita. Segundo estes pesquisadores, em ausência da cal, a hidratação da yelimita ocorre mais rapidamente, formando um produto estável dimensionalmente. O grau da expansão dependerá das fases e de suas respectivas proporções presentes no cimento sulfoaluminoso ODLER (2000).

Além da cal e da alcalinidade da matriz, outras variáveis podem ser responsáveis pela formação da etringita expansiva. BERETKA *et al.*, (1996) estudaram pastas confeccionadas com clínquer contendo diferentes quantidades de yelimita e curadas em ambiente úmido (UR = 100%) e seco (UR = 67% e T = 23°C). Os autores verificaram que somente as pastas onde o clínquer continha mais de 50% de yelimita, curadas em ambiente úmido, apresentaram expansões e que estas só aconteceram após aos 28 dias de hidratação. Eles concluíram que tal fenômeno ocorreu devido à absorção da água da atmosfera pelas amostras, implicando na hidratação dos grãos de yelimita (obviamente mais evidentes nos clínquer com maiores quantidades de yelimita). A formação da etringita em idades tardias (evidenciada no gráfico da figura 8), implica em tensões no interior da matriz, causando quebras e trincas, como evidenciado pelos autores.



Quantidade de yelimita: FA-1 = 22,2% - FA-3 = 40,0% - FA-4 = 54,5%

Figura 8: Formação da etringita em pastas curadas a 23°C, 100% UR, a/c=0,4 em função do tempo
Fonte: BERETKA *et al.*,(1996)

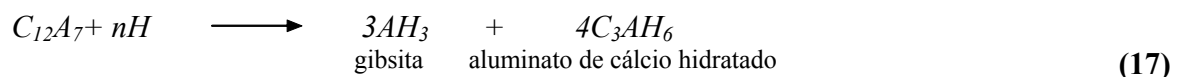
Ainda em relação às condições de cura, ODLER e COLÁN-SUBAUSTE (1999) estudaram a formação da etringita de pastas imersas em água e ao ar e observaram que a primeira propiciou sua formação ligeiramente mais rápida. Para estes pesquisadores, a expansão depende das condições de cura, aumentando com a quantidade de água disponível no meio durante a hidratação.

Quanto aos álcalis, são encontradas na literatura divergências quanto à influência destes no processo de formação da etringita. BROW e BOTHE (1993), observaram que a presença de K(OH) retarda a formação deste composto. Segundo ANDAC e GLASSER (1999), o potássio (K) diminui a solubilidade do Ca, o que pode explicar a influência destes álcalis na velocidade de formação da etringita. Quanto ao sódio (Na), WANG *et al.*, (1986b) constataram que este acelera o processo de formação e expansão da etringita. Segundo os autores, como a presença de Na(OH) implica na redução da concentração de CaO (já que é consumido), a expansão da etringita torna-se mais dependente do pH que da concentração de CaO.

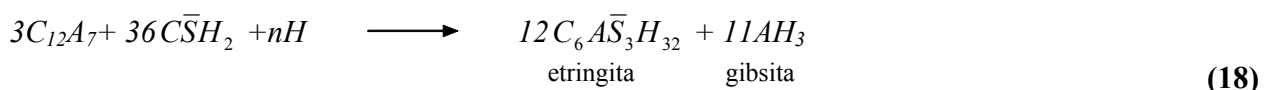
Em relação ao controle da velocidade de hidratação da yelimita, LAN e GLASSER (1992) apontam os sais de lítio como possíveis aceleradores. Quanto aos retardadores, o cloro parece inibir a formação da etringita. Segundo estes autores o aparecimento da etringita é reduzido em favor da formação de sais de cloro, os quais se depositam preferencialmente nas superfícies dos grãos ainda não hidratados.

Mayenita ($C_{12}A_7$): Normalmente está presente no cimento sulfo-aluminoso quando a quantidade de SO_3 é insuficiente para transformar toda a alumina (Al_2O_3) em $C_4A_3\bar{S}$. Assim como a yelimita, esta fase apresenta rápida hidratação, podendo ocorrer conforme as equações 17 - 19.

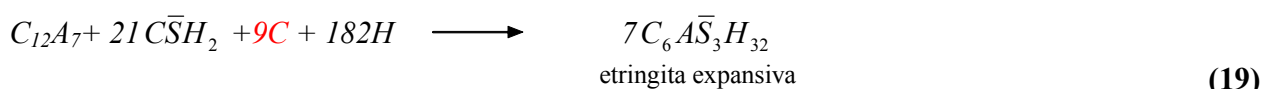
- Em água pura:



- Em água pura e gipsita ($C\bar{S}H_2$):

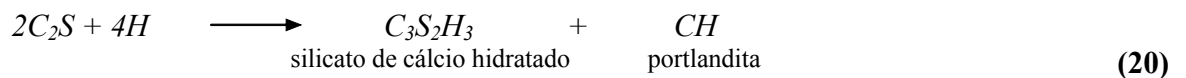


- Em água pura, gipsita ($C\bar{S}H_2$) e hidróxido de cálcio (CH)



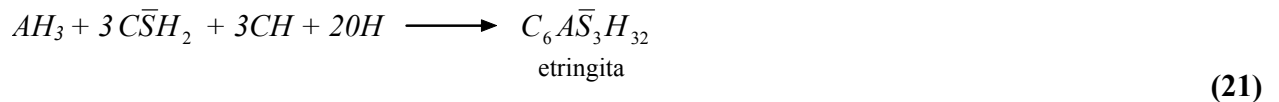
Igualmente ao que acontece com a yelimita (equação 16), a presença de gipsita e cal na reação de hidratação da mayenita pode formar a etringita expansiva como produto.

Belita (C_2S): geralmente está presente como βC_2S mas pode ocorrer na fase modificada α . A hidratação da belita forma a portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH) como produtos de hidratação, sendo o último responsável pelo desenvolvimento da resistência em idades tardias (ODLER, 2000), conforme equação 20.



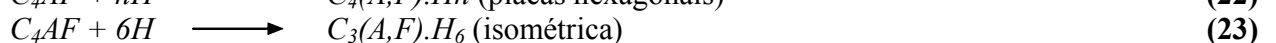
Sua velocidade de hidratação é bem mais lenta, comparada com a yelimita. Até aos 7 dias quantidades reduzidas são hidratadas e até os 28 dias o valor pode variar entre 5 e 40% (KASSELOURI, 1995). Segundo WANG *et al.*, (1992) *apud* ODLER (2000), a velocidade de hidratação aumenta com o aumento do teor de SO_3 .

O hidróxido de cálcio (CH) formado na hidratação da belita poderá propiciar a formação da etringita se no meio ainda restar sulfato de cálcio. A etringita formada neste caso se formará em condições mais lentas e contará com a presença da gipsita (AH_3), oriunda da hidratação da yelimita, conforme equação 21.



Ainda segundo ODLER (2000), a maior parte do hidróxido de cálcio (CH) é consumido para formação da etringita.

Fase ferrita (C_4AF): a fase ferrita presente no cimento sulfo-aluminoso apresenta maior reatividade que aquela presente no cimento Portland, provavelmente em consequência da sua formação em temperaturas menos elevadas. Sua hidratação contribui tanto para a resistência inicial quanto para a final (ODLER, 2000). Na realidade os mecanismos de hidratação desta fase não são totalmente conhecidos. Segundo LEA (1970), esta fase hidrata rapidamente mas sua contribuição à resistência é ainda desconhecida. De acordo com KLEMM (1998) a fase ferrita hidrata de duas formas, de acordo com as equações 22 e 23:



Para BERETKA *et al.*, (1996) a fase ferrita contribui muito pouco para a resistência mecânica, podendo reagir com a etringita (AFt) para formar monossulfato (AFm) em idades tardias.

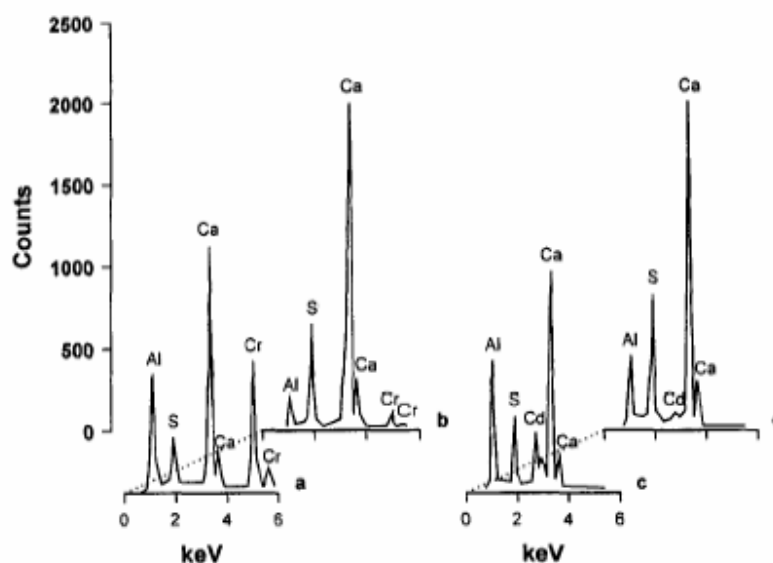
2.2.2.3.4 Aplicação nos sistemas de S/E

As vantagens do cimento sulfo-aluminoso, em relação ao Portland, estão relacionadas aos tempos de pega mais curtos e, portanto, resistências mecânicas mais importantes em menores idades (SU *et al.*, 1997 e ZHANG e GLASSER, 1999). Dentro do estudo Solidificação/Estabilização, estas vantagens são consideravelmente importantes, já que os poluentes presentes nos resíduos atuam fortemente no atraso das reações de hidratação do cimento. Isto faz com que os tempos de pega e o ganho de resistência se dêem de forma bastante lenta. Outra justificativa para o uso deste cimento nos processos de Solidificação/Estabilização é que ele proporciona uma matriz menos permeável, o que permite uma lixiviação menos importante (SU *et al.*, 1997).

Entretanto, a principal vantagem do cimento sulfo-aluminoso no processo de Solidificação/Estabilização (S/E), é que a etringita é seu principal produto de hidratação. Este composto é capaz de incorporar alguns metais pesados em sua estrutura. Íons trivalentes como o Fe^{+3} , Cr^{+3} e Mn^{+3} podem substituir o Al^{+3} , enquanto que os íons bivalentes como Mg^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} podem substituir o Ca^{+2} (PÖLMANN *et al.*, 1990, PÖLMANN *et al.*, 1993 e KUMARATHASAM *et al.*, 1990). Além destes, os íons SO_4^{-2} podem ser substituídos pelo CrO_4^{-2} , referente ao Cr^{+6} (KUMARATHASAM *et al.*, 1990).

ALBINO *et al.*, (1996) estudaram a incorporação de metais pesados na estrutura da etringita. Eles incorporaram nitrato de cromo (Cr^{+3}) e de cádmio, dentre outros, separadamente, à yelimita ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$), à gipsita e à água (reagentes necessários à formação da etringita).

A figura 9 apresenta o espectrômetro de energia dispersiva (EDS) obtido sobre as agulhas (etringita) e as placas (monossulfato) formadas nas pastas hidratadas, onde a presença dos metais foi identificada.



a (etringita-agulhas) e b (monossulfato-placas) Pasta com nitrato de cromo
c (etringita-agulhas) e d (monossulfato-placas) Pasta com nitrato de cádmio

Figura 9: Espectrograma da pastas contendo Cr e Cd
Fonte: ALBINO *et al.*, (1996)

A possibilidade de troca iônica entre os íons presentes no resíduo tratado e aqueles envolvidos na formação da etringita torna possível a incorporação dos metais pesados à estrutura deste produto de hidratação. A garantia desta fixação é assegurada pela insolubilidade da etringita em pH alcalino, o que favorece a estabilização dos contaminantes na matriz cimentícia mesmo daqueles com características anfotéricas (KLEMM, 1998).

Para MCCARTHY *et al.*, (1992), as vantagens da formação da etringita em matrizes cimentícias na Solidificação/Estabilização (S/E) referem-se às várias possibilidades de substituições iônicas em sua estrutura e a sua facilidade de formação diante da presença de outros materiais.

KUMARATHASAN *et al.*, (1990) apresentam uma tabela resumo (tabela 3) onde são indicadas as possíveis substituições iônicas na estrutura molecular da etringita.

Tabela 3: Possíveis substituições iônicas na estrutura da etringita

Ca^{+2}	Al^{+3}	SO_4^{-2}	OH^{-1}
Sr^{+2}	Cr^{+3}	B(OH)_4^{-1}	O^{-2}
Ba^{+2}	Si^{+4}	CO_3^{-2}	
Cd^{+2}	Fe^{+3}	Cl^{-}	
Co^{+2}	Ni^{+3}	OH^{-}	
Ni^{+2}	Co^{+3}	CrO_4^{-2}	
Zn^{+2}	Ti^{+3}	AsO_4^{-3}	
		SeO_4^{-2}	
		VO_4^{-3}	
		BrO_3^{-2}	
		NO_3^{-2}	
		MnO_4^{-2}	
		ClO_3^{-2}	
		SO_3^{-2}	
		IO_3^{-2}	

Fonte: KUMARATHASAN *et al.*, (1990)

As substituições com os íons sulfato são as que envolvem um maior número de ânions. No tratamento de resíduo a possibilidade de troca iônica com CrO_4^{-2} é particularmente importante, uma vez que se trata de um metal pesado bastante solúvel (Cr^{+6}), como já citado neste trabalho. Destacam-se também as substituições de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} , pelo Ca^{+2} , e do Cr^{+3} , Ni^{+3} e Ti^{+3} pelo Al^{+3} .

PEYSSON *et al.*, (2005) constataram excelentes resultados quanto à fixação do Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} e Cr^{+3} em cimentos sulfo-aluminosos.

Apesar da possibilidade de incorporação de determinados metais, muitos defeitos podem surgir na sua estrutura etringita em função da rapidez da sua formação, acarretando uma baixa estabilidade e transformações em monossulfato (AFm), além de queda de resistência em idades tardias (FU *et al.*, 2003).

A susceptibilidade da etringita à carbonatação merece atenção (SHERMAN *et al.*, 1995, QUILLIN, 2001). Os sulfo-aluminatos de cálcio (etringita –Aft e o monossulfato –Afm), são bastante susceptíveis às reações químicas com o CO_2 da atmosfera ou íons CO_3^{-2} , HCO_3^{-} em solução aquosa. O CO_2 reagirá ainda com os hidratos do cimento diante de uma umidade relativa maior que 50%. O CO_2 também poderá dissolver-se em água formando ácido carbônico conforme a equação 24:



Quanto à estabilidade térmica, GLASSER (1996) afirma que a etringita permanece estável até 100°C, mas que o aumento da temperatura implica em um aumento da sua solubilidade, podendo esta desaparecer em temperaturas próximas a esta. Em um estudo mais recente ZHOU e GLASSER (2001) estipulam 70°C como temperatura máxima, com 86% de umidade relativa (UR). Estas temperaturas devem ser consideradas na escolha do processo de secagem de amostras, durante os estudos de investigação de fases hidratadas, quando a formação da etringita for esperada, como nos cimentos sulfo-aluminosos (CSA).

Quanto à estabilidade da etringita em pH ácido e alcalino, não existe consenso na literatura. McCARTHY *et al.*, (1992), através de difrações aos raios -X e de adições de HCl e Na(OH), verificaram que em pH abaixo de 11 a etringita dissolve-se em produtos pouco cristalizados, ricos em Al, conforme difratograma da figura 10b. Através das análises das soluções os pesquisadores verificaram que a etringita se dissolve em Al e Ca. Em pH maior que 12,5 a instabilidade da etringita foi igualmente verificada (figura 10a).

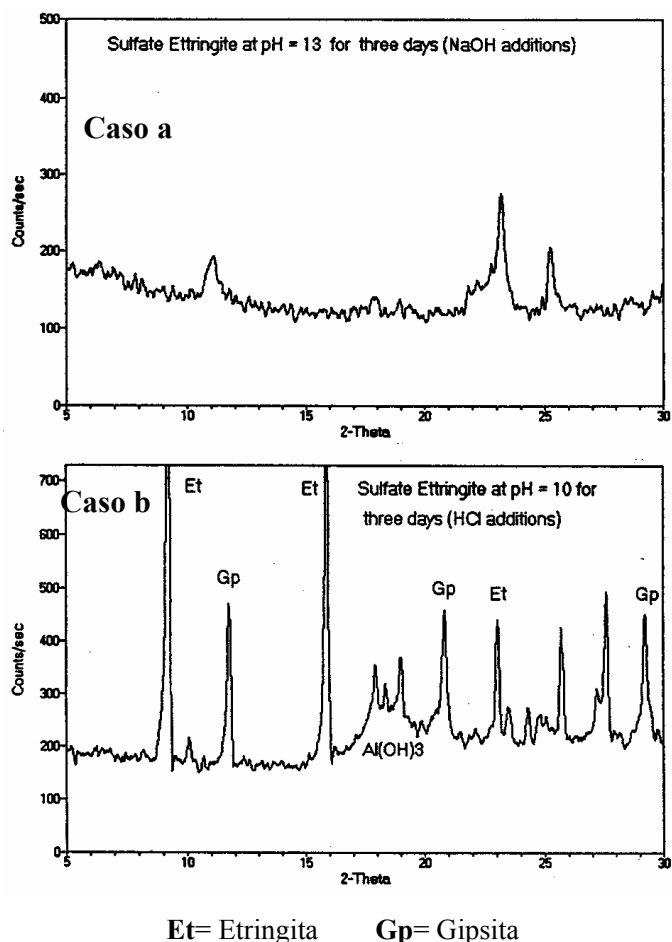


Figura 10: Dissolução da etringita em ambiente em fortemente básico (a) e básico (b)
 Fonte: McCARTHY *et al.*, (1992)

Para McCARTHY *et al.*, (1992) a etringita pode ser considerada estável em pH entre 11 e 12,5.

WARREM e REARDON (1994) estudaram a solubilidade da etringita a 25°C em um intervalo de pH compreendido entre 10,4 e 13,7.

Considerando a forma molecular da etringita, $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, $(Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3 \cdot 32H_2O)$, sua solubilidade, o K_{sp} , é definida conforme a equação 25.

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]^6 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [SO_4^{-2}]^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (25)$$

Os valores de K_{sp} dependerão da concentração iônica e da atividade de cada um dos participantes da equação 25.

O valor encontrado de K_{sp} foi de $1,23 \times 10^{-45}$, indicando um grau de solubilidade extremamente baixo e, portanto, resistente à lixiviação. A solução do cimento sulfo-aluminoso ($a/c=10$) apresenta pH de 11,5 (WANG e SU, 1994).

2.2.3 Adições utilizadas

2.2.3.1 ADIÇÕES EMPREGADAS NO PROCESSO DE S/E

As pozolanas são freqüentemente adicionadas na elaboração das matrizes solidificadas. Trata-se de material de natureza amorfa, de composição sílico-aluminosa, que não apresenta ação cimentícia por si só, mas contém compostos que, em temperatura normal, combinados com a cal e a água, formam compostos cimentícios (JONES, 1989).

As pozolanas podem ser de origem natural, caso seja obtida da ação de vulcânica, ou artificial, se gerada em processo industrial. Nesta última, as mais freqüentes são a cinza leve, gerada na queima do carvão mineral, e as escórias granuladas de alto forno, geradas na produção do ferro (ZIVICA, 2000). O CKD (*cements kils dusts*), referente à poeira oriunda do processo de moagem do clínquer durante a produção dos cimentos, também é freqüentemente empregado (JONES, 1990).

O efeito das pozolanas nas misturas é baseado na capacidade de, em presença de água (ou umidade) e em temperatura normal, reagir com o hidróxido de cálcio $-CH$ ($Ca(OH)_2$) e formar produtos hidratados. A hidratação das principais fases do cimento Portland, alita (C_3S) e belita (C_2S), são as fontes mais comuns de CH , conforme apresentado anteriormente, o que garante seu emprego combinado com o uso deste tipo de cimento.

Ainda de acordo com ZIVICA (2000), o principal produto de hidratação oriundo das reações pozolânicas é o silicato de cálcio hidratado (CSH), de baixo grau de cristalização. A formação da ghelenita hidratada (C_2ASH_8) poderá ser esperada nos casos em que a alumina apresenta-se em grande quantidade e com alta atividade. Nos casos em que atividade da alumina for baixa, a formação de aluminatos de cálcio hidratados C_4AH_{13} pode ser esperada. O aparecimento de etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) e monossulfato ($C_4A\bar{S}H_{12}$) pode ocorrer em condições especiais de hidratação.

A velocidade das reações envolvendo a adição de pozolanas, entretanto, é muito mais lenta que a do cimento Portland. Diante disto, a incorporação destes subprodutos como adição ou como

substituição de parte do cimento, normalmente retardam a velocidade de ganho da resistência, mas melhoram a resistência final e reduzem a porosidade nas idades tardias.

A escória de alto forno (BFS) também foi estudada em alguns trabalhos como adição (KINDNESS *et al.*, 1994, ALLAN e KUKACKA, 1995, MACIAS *et al.*, 1997 e DUCHESNE e LAFOREST, 2004).

A utilização deste subproduto é verificada em casos onde o resíduo tratado apresenta o cromo (Cr) como um dos seus poluentes (MACIAS *et al.*, 1997, DUCHESNE e LAFOREST, 2004).

Segundo os autores, a escória é adequada para reduzir o Cr^{+6} em Cr^{+3} . Entretanto, os mecanismos envolvidos são pouco conhecidos. A lenta hidratação da escória propicia a liberação de S^{2-} , a qual age, de certa forma, nestas reações de oxi-redução.

DUCHESNE e LAFOREST (2004) empregaram a escória (BFS) buscando a retenção do Cr, empregando sal sintético. A avaliação foi realizada em pastas feitas a partir da combinação desta com cimento Portland em proporções de 100:0, 50:50, 25:75 e 0:100 (CP: BFS), sendo que as pastas mais ricas em escórias foram as que apresentaram lixiviações menos importantes. A presença deste metal em compostos hidratados foi observada através do microscópio eletrônico de varredura e identificada com técnica de energia dispersiva de raios - X (EDS), através da micro-sonda acoplada ao equipamento EDAX (figura 11).

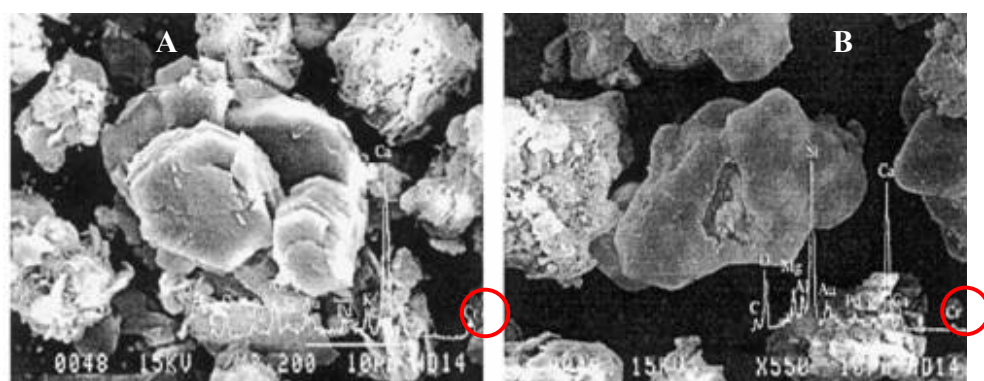


Figura 11: Pastas com 3000 ppm de Cr: CPC (A) GBFS (B)
Fonte: DUCHESNE e LAFOREST (2004)

Nas pastas de CPC (figura 11A) o Cr foi encontrado no *CSH* e em fases de aluminato de cálcio hidratado. Já, nas pastas com BFS (figura 11B), o mesmo foi detectado no *CSH*. O estudo, porém, não faz menção quanto ao tipo de sal e nem mesmo ao estado de oxidação do Cr.

Posteriormente, LAFOREST e DUCHESNE (2005) fizeram um estudo da retenção do Cr^{+6} , também a partir de combinações de CPC com BFS. As micrografias obtidas a partir do MEV (figura 12A e 12B) indicam a presença de Cr distribuída sobre a superfície dos compostos hidratados (*CSH* e aluminato de cálcio).

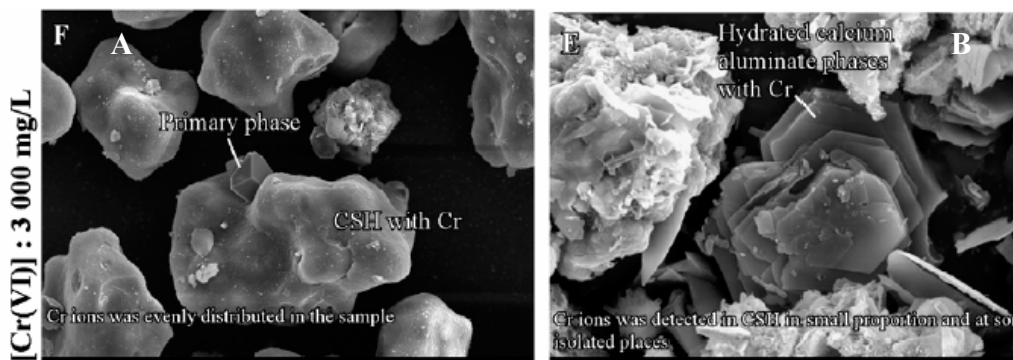


Figura 12: Pastas com 3000 ppm de Cr: GBFS (A) CPC (B)
Fonte: LAFOREST e DUCHESNE (2005)

O potencial de redução da escória é ainda pouco conhecido. O inconveniente nestes estudos é que, por se tratar de uma pozolana, seu uso normalmente está associado às combinações com o cimento Portland (CP). Como visto, o Cr, após a redução (Cr^{+3}), precipita-se e/ou combina-se aos compostos hidratados, normalmente o *CSH*, podendo se solubilizar em função do seu comportamento anfotérico. Além disto, o CP normalmente tem seus tempos de pega e resistências mecânicas significativamente afetados pelos contaminantes.

2.2.3.2 A CINZA PESADA

Outra adição refere-se à cinza pesada (CZP). Este material é um resíduo da queima do carvão mineral gerado em indústrias termelétricas e que já foi estudado por LUZ *et al.*, (1998) e CASTILHOS *et al.*, (2000), também como adição, num estudo de Solidificação/Estabilização de lodo têxtil.

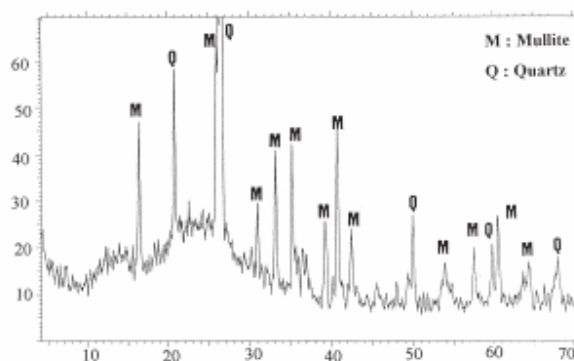
No Estado de Santa Catarina a geração deste resíduo é bastante significativa, pois nele encontra-se o maior complexo termelétrico da América do Sul, no município de Capivari de Baixo, com capacidade instalada de 832 MW. Considerando o ano de 1998, onde foram queimados dois milhões de toneladas de carvão mineral, a geração de cinza pesada foi de aproximadamente 800 mil toneladas. (POZZOBON, 1999).

A cinza pesada (CZP) apresenta composição silico-aluminosa e, de acordo ASTM C 618, pertence à classe F (somatório SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ e teor de $\text{CaO} < 10\%$).

A presença da sílica (componente majoritário) está relacionada à presença de argilo-minerais e quartzo.

A presença da alumina está relacionada também à presença de argilo-minerais. O conteúdo de sulfeto (pirita) no carvão mineral justifica a presença do óxido de ferro, enquanto que os teores de CaO e MgO estão relacionados à presença de carbonatos. A presença de carbono na cinza é evidenciada pelo valor de perda ao fogo.

CHERIAF *et al.*, (1999), através da difração aos raios -X, identificaram a mulita ($2.\text{SiO}_2.3.\text{Al}_2\text{O}_3$) e quartzo (SiO_2) como os principais constituintes mineralógicos da cinza pesada produzida no Estado de Santa Catarina (figura 13).



Q=quartzo, MU=mulita

Figura 13: Difração de raio - X da cinza pesada
Fonte: CHERIAF *et al.*, (1999)

No mesmo estudo CHERIAF *et al.*, (1999), através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), associaram os grãos de cinzas à ocorrência de carbono amorfo. A fase vítrea, de natureza silico-aluminosa, foi observada como o constituinte principal dos grãos de forma arredondada (figura 14) de aspecto esponjoso. Sua formação foi relacionada ao conteúdo de argilo-minerais e as condições de calcinação de carvão. As dimensões dos grãos, avaliadas pelo granulômetro a laser, estão compreendidas entre 3 e $100\mu\text{m}$, com 15% das cinzas apresentando dimensões inferiores a $10\mu\text{m}$.

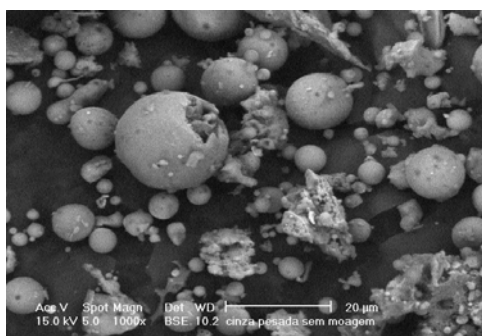


Figura 14: Micrografia da cinza pesada
Fonte: *CHERIAF et al.*, (1999)

A mulita forma-se a partir de reações de transformação da caulinita e se encontra como inclusões na fase vítrea. A sua presença caracteriza as cinzas mais reativas formadas em condições de mais alta temperatura. Portanto, segundo *CHERIAF et al.*, (1999), o conteúdo de mulita nas cinzas está associado ao teor de caulinita no carvão e às suas condições de calcinação.

Ainda segundo estes autores, o quartzo, presente no carvão mineral, participa na formação da fase vítrea e transforma-se parcialmente em cristobalita, em condições particulares de alta temperatura. Isto ocorre isoladamente com grãos irregulares de maior dimensão, onde o quartzo tem sua frequência reduzida em função de altas temperaturas de calcinação e da finura.

O conteúdo de carbono nas cinzas está relacionado às condições inadequadas de combustão e preparação do carvão e é mostrado a partir de análises termodiferenciais e termogravimétricas (figura 15). Observam-se os picos de 580°C, nos termogramas, mostrando a formação do carbono, podendo esta promover a absorção de poluentes (*LUZ et al.*, 2000, *POON et al.*, 2003).

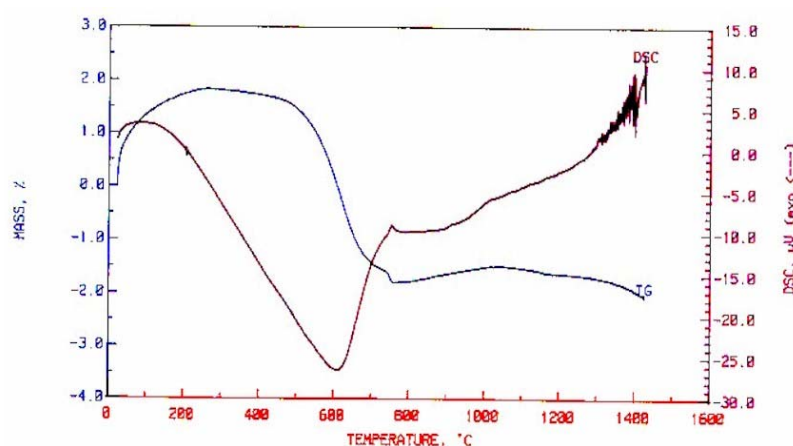


Figura 15: Análise Térmica da cinza pesada
Fonte: *LUZ et al.*, (2000)

As razões para o emprego da cinza pesada (CZP) nos processos de solidificação/estabilização de resíduos envolvem vantagens econômicas, ambientais e técnicas. As duas primeiras são justificadas pela substituição de um material virgem por um resíduo, sem valor comercial. Tal medida implica numa redução do consumo de matérias primas virgens e também reduz e/ou minimiza os danos causados pela deposição deste resíduo no meio ambiente.

Além de propiciar a formação de produtos de hidratação na matriz sólida, a estrutura esponjosa da cinza pesada pode contribuir na absorção da fase líquida dos resíduos tratados, devido ao seu aspecto esponjoso, evidenciado por *CHERIAF et al.*, (1999). Desta forma, os contaminantes presentes no resíduo, que normalmente influenciam as reações de hidratação do cimento, podem ficar retidos na cinza pesada. *CHERIAF et al.*, (1999), em um outro estudo, empregou a cinza pesada juntamente com o cimento Portland para solidificar e estabilizar o lodo têxtil, obtendo resultados bastante interessantes, tanto mecânicos quanto ambientais, relacionados ao seu baixo potencial de liberação de metais pesados.

HILLS et al., (1993), através da difração aos raios – X, estudaram o efeito da cinza leve na formação dos produtos de hidratação do cimento Portland. Nas pastas de cimento onde este material foi empregado, a etringita foi o principal produto de hidratação e a resistência aumentou em relação à referência. Os autores concluíram que a cinza leve agiu como fonte de alumina e cálcio para a formação da etringita.

WANG e BERGER (1986a) apud KLEMM (1998) empregaram a cinza leve classe F (ASTM C 618) em pasta de cimento Portland. Foi constatada que a adição da cinza leve provocou uma redução da resistência em relação à referência. Entretanto, quando a gipsita foi adicionada, a resistência foi aumentada. Os autores atribuem tal comportamento à formação da etringita como produto de hidratação.

PANCHENKO (1990) investigou o efeito de adições pozolânicas quanto à expansão da etringita devido à presença da cal livre nos clínquers sulfo-aluminosos. Primeiramente ele identificou que 5% desta implicou numa expansão de 1,5 a 1,7 vezes. Através de adições de 8% de material pozolânico e 10% de sílica, a expansão foi reduzida de 1,5 a 2,5 vezes. *PANCHENKO (1990)* conclui que tal fenômeno foi possível porque a cal livre deixou de reagir com a yelimita (principal fase do clínquer sulfo-aluminoso, responsável pela formação da etringita) para reagir com a sílica e o material pozolânico.

O emprego de adições pozolânicas (cinza leve gerada em processos termelétricos), combinado ao cimento Portland, também foi estudado por VALLS e VASQUEZ (2002), no processo de Solidificação/Estabilização de lodo de tratamento de esgoto. Através de ensaios de lixiviação, os pesquisadores observaram que a cinza leve não propiciou melhoras na retenção dos poluentes presentes no resíduo, mas seu emprego não implicou prejuízo à matriz solidificada quando comparada àquela obtida somente a partir do cimento Portland.

Na literatura, o emprego de materiais pozolânicos, mais comumente a cinza leve, nos processos de S/E, é bastante observado. Embora a geração desta e da cinza pesada seja o mesmo, suas características são distintas. A primeira, imensamente explorada em pesquisas, tem o seu potencial de utilização controlado pelos seus constituintes químicos, enquanto que a cinza pesada, pouco explorada na literatura, tem seu potencial de uso baseado nas suas características físicas, voltadas a aplicações pouco nobres (CHERIAF *et al.*, 1999). Diante disto, inexitem dados bibliográficos quanto ao ganho e/ou prejuízos quanto ao seu emprego nos processos de S/E, fazendo com que pouco se discuta e se entenda sobre a ação das cinzas na microestrutura da pasta onde foi envolvida.

2.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E)

A avaliação da eficiência da técnica de S/E faz-se, comumente, por meio de ensaios de resistência mecânica e de lixiviação dando informações quanto à solidez da matriz e à fixação dos poluentes dentro do sistema cimentício obtido. Desta forma, estes testes são comumente observados em estudos que empregam a técnica de S/E como tratamento de resíduos.

A compreensão dos mecanismos ocorridos durante o processo, fundamental para avaliação da eficiência da técnica, envolve uma série de métodos, todos visando ao acompanhamento das fases consumidas e/ou formadas durante o processo de hidratação do cimento.

Desta forma, a influência trazida pelos eventuais contaminantes presentes nos resíduos incorporados, bem como o seu rastreamento no interior do sistema cimentício, é essencial para a classificar o processo como eficiente ou não.

Nos trabalhos científicos, existe uma tendência em empregar resíduos sintéticos. Este procedimento permite o estudo isolado da eficiência do aglutinante quanto à fixação dos mesmos. Além disto, é possível também estudar qual o efeito de cada contaminante no processo de hidratação do cimento estudado. Outra vantagem é de poder assegurar a quantidade exata de metal introduzida nos sistema, o que é difícil quando se trabalha com resíduo real.

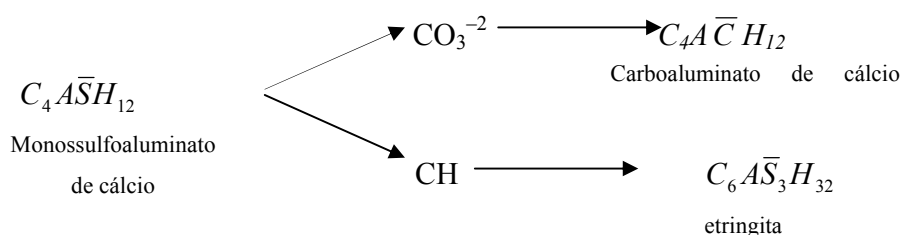
2.3.1 Investigação dos compostos hidratados formados

A difração aos raios – X (DRX) e a análise térmica diferencial (ATD) são as técnicas mais comumente empregadas na determinação dos hidratos formados na matriz sólida. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é também intensamente empregada, auxiliando na identificação e entendimento das possíveis alterações mineralógicas apresentadas pelas matrizes solidificadas. Aliadas às estas técnicas, determinações dos tempos de pega, por meio da agulha de Vicat, também são empregadas porque dão informações quanto à influência do resíduo no desenvolvimento da pega.

Várias alterações entre o cimento e os compostos constituintes do resíduo podem ocorrer no processo de Solidificação/Estabilização (S/E), sendo a precipitação de produtos solúveis uma delas.

A formação de carboaluminato de cálcio hidratado, conforme TAYLOR (1972), deve-se ao fato de que,

nas primeiras fases de hidratação do sistema poroso, o monossulfoaluminato de cálcio reage com o meio (CO_3^{-2}) para formar o carboaluminato de cálcio hidratado. Se em vez dele reagir com o CO_3^{-2} do ar ele reagir com o hidróxido de cálcio, é transformado em etringita, conforme equação 26.



(26)

VALLS e VAZQUEZ (2000), através da difração aos raios-X (DRX) identificaram que os compostos presentes nas amostras com resíduos foram os mesmos formados naquelas de pasta de cimento, excetuando-se a formação do carboaluminato de cálcio hidratado, que apareceu apenas em misturas com lodo (sem cinza) e que foi atribuída à carbonatação do monossulfoaluminato de cálcio no sistema poroso. Em misturas com maiores quantidades de cimento o autor identificou a presença deste composto apenas naquelas com idades menores (ou seja, mais porosas), confirmando a hipótese da porosidade apresentada pelo sistema.

Uma forma de identificação e entendimento das alterações de fases formadas no cimento, em função da presença de resíduo, concerne o emprego de sais sintéticos.

PARK (1999) empregou concentrações de Cr, Cd e Pb (na forma de nitrato) em concentração de 2500 ppm. Através de difratogramas e de micrografias, o autor propôs o mecanismo de estabilização de metais pesados com o cimento Portland comum (CPC) ilustrado pela figura 16.

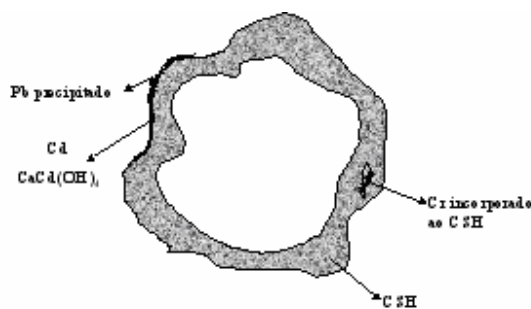


Figura 16: Mecanismo do sistema S/E proposto
Fonte: PARK (1999)

Segundo PARK (1999), o íon Pb pode ser precipitado na superfície dos hidratos e o íon Cr incorporado nos hidratos, especialmente no *CSH*. Já o íon Cd combinou com a portlandita, originando um composto duplo $\text{CdCa}(\text{OH})_4$.

Os metais podem ser adsorvidos na superfície das diversas fases formadas nas matrizes cimentícias ou participar das reações de hidratação. Neste último caso, os mecanismos envolvidos nem sempre levam à formação de produtos simples e a hidratação do cimento pode ser afetada em função dos poluentes presentes nos resíduos.

LOMBARDI *et al.*, (1998) fizeram um estudo sobre o processo de estabilização da cinza leve gerada durante a incineração de resíduos sólidos hospitalares, de composição complexa, com o cimento Portland de alta resistência inicial. A razão cinza leve/cimento variou em função da trabalhabilidade e ficou entre 0,25 e 1,5. As análises de difração de raios-X (DRX) mostraram que o resíduo, além de não inibir o efeito da hidratação do cimento, provocou um aumento na velocidade de hidratação. Estes ensaios foram realizados em amostras com 7 e 28 dias de idade e com relações cinza/cimento variando de 0,50 a 1,50. A figura 17 expõe os difratogramas das pastas no intervalo citado.

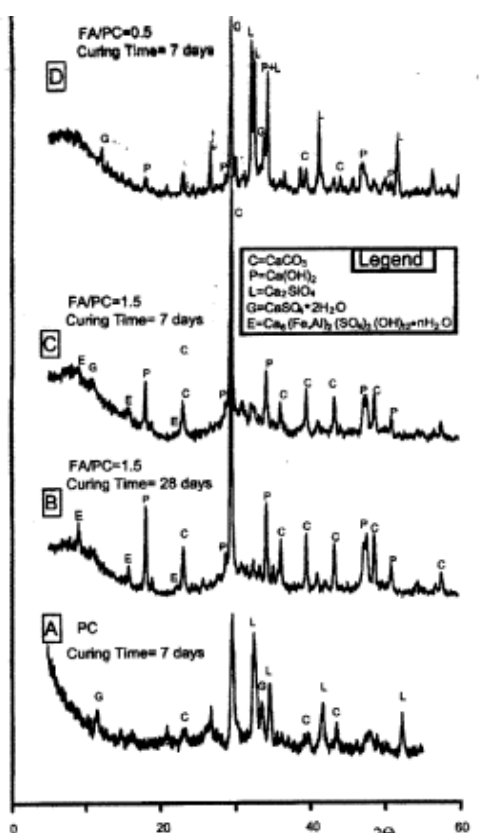


Figura 17: Difratograma das misturas estabilizadas Fonte: LOMBARDI *et al.*, (1998)

Segundo LOMBARDI *et al.*, (1998), a presença da calcita no cimento deve-se à carbonatação durante o período de hidratação. A presença de gipsita, pouco detectada nas amostras B e C, é atribuída à pequena quantidade de cimento nestas misturas.

A hidratação do cimento Portland é evidenciada pelos picos da portlandita e etringita. A evolução do processo de hidratação é conferida nos espectros, onde ocorre uma maior intensidade dos picos nas idades maiores. Quando a quantidade de cinza empregada é maior (FA/PC=1,5) a intensidade do pico também aumenta; fato que LOMBARDI *et al.*, (1998) interpretam como um efeito acelerador da cinza no cimento.

DIET *et al.*, (1998) realizaram um estudo de S/E empregando dois tipos de cimentos (A e B) com composições diferentes em relação às quantidades de C_3S e C_3A , com composição das fases conforme tabela 4.

Tabela 4 Composição mineralógica dos cimentos empregados

Cimento	Fases e óxidos (%)							
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	CaOlivre
A	68,6	17,1	3,0	7,0	0,3	0,2	2,5	0,3
B	54,8	17,9	10,4	7,3	1,2	0,2	4,5	0,5

Fonte: DIET *et al.*, (1998)

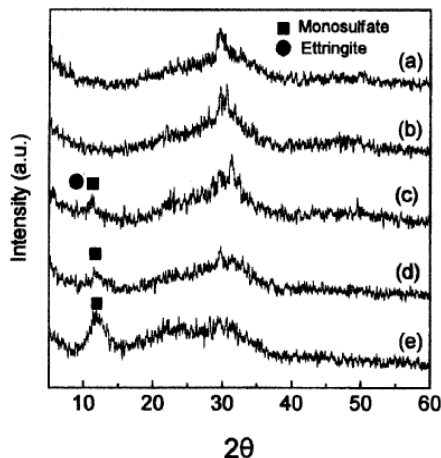
O resíduo foi obtido da combinação de seis tipos de lodo sintético obtido de uma combinação de Zn (nitrato), Cr (dicromato de potássio) e Fe (cloreto de Fe) com sulfato e ácido fosfórico e foram incorporados ao cimento em quantidades que variaram de 33 a 89%, em massa. Determinaram-se a temperatura de hidratação e os tempos de início de pega, medidos com a agulha de Vicat. Os pesquisadores verificaram que o lodo que continha Cr tende a acelerar a pega do cimento. Entretanto, os autores associam como um efeito do sulfato, presente neste lodo em alta quantidade, propiciando a formação de etringita. Também foi verificado que a influência do Zn na hidratação do cimento é dependente da quantidade de C_3A . No cimento B, onde a quantidade desta fase é grande, verificou-se uma larga aceleração da hidratação, enquanto que, onde esta quantidade não é alta, a presença do Zn prejudicou o efeito da hidratação dos aluminatos de cálcio, ou seja, uma quantidade alta de C_3A compensa o efeito prejudicial deste metal.

Através de investigações microestruturais (MEV – EDAX e DRX) não foi observada a presença de compostos de hidratação em amostras contendo hidróxido de Zn com mais de um mês de idade, exceto a etringita, que foi notada em pequenas quantidades. Neste caso, DIET *et al.*, (1998)

constataram a ocorrência da “falsa pega”, ou seja, um aumento de rigidez devido a uma precipitação de sais e não à formação de compostos hidratados.

O estudo de DIET *et al.*, (1998) mostra a importância de trabalhar com duas ou mais técnicas, de forma a prevenir interpretações equivocadas. Os ensaios de pega, por exemplo, podem trazer informações errôneas a respeito da influência de um determinado material ou poluente na hidratação do cimento se empregado sozinho.

RHA *et al.*, (1999), além da DRX e da MEV, fizeram uso de medidas de calor de hidratação, para investigar a influência e os mecanismos de aprisionamento dos metais na matriz sólida. Nesta pesquisa, além da escória e do cimento, também foi empregado o gesso e a cinza leve. Para os íons de metais pesados, foram utilizados sais sintéticos de nitratos de cromo e de chumbo, separadamente. Foi adotada uma razão de 0,005 (sal/aglutinante) e o sal foi inicialmente dissolvido em água destilada. Também restou empregado um ortosilicato (Na_2SiO_3) como um ativador alcali em 5% em relação ao peso da escória. As figuras 18 e 19 correspondem ao DRX e MEV respectivamente aos 14 dias.



(a) escória, (b) escória + Pb, (c) escória + gipsita + Pb, (d) escória + Cr, (e) escória + cinza leve + Cr

Figura 18: DRX das amostras aos 14 dias

Fonte: RHA *et al.*, (1999)

Os difratogramas permitiram observar que houve pouca formação de materiais cristalinos. De acordo com os autores, o valor de 2θ entre $30-31^\circ$ corresponde à estrutura vítrea da $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$. O autor também identifica o pico do silicato de cálcio hidratado em torno de 29° (2θ). A DRX da amostra, referente à escória com Pb (b), foi semelhante àquela da amostra sem ele (a). Na

curva (c), onde a gipsita também está presente, foram identificados picos de monossulfato entre 11-12° e de etringita em 9°. O monossulfato apareceu também nas curvas (d) e (e), sendo que nesta última, como os próprios autores observaram, houve um aumento na intensidade dos picos de aluminato (monossulfato e etringita). Diante destes difratogramas, RHA *et al.*,(1999) observam que a quantidade de Cr aumentou a formação de hidratos de aluminato.

Com as micrografias (figura 19), a formação das agulhas foi identificada nas pastas com escória e Pb (b), caracterizando a formação da etringita. Outro aspecto observado pela MEV foi o sal de Pb, identificado como a área escura da micrografia. Esta película impermeável retarda a hidratação dos hidratos de silicato e, de acordo com os autores, pode causar a precipitação dos hidratos no sistema sulfoaluminato de cálcio. A formação de lâmina nos hidratos de cálcio-alumina, em pastas de escória com Cr (c), também pode ser constatada.

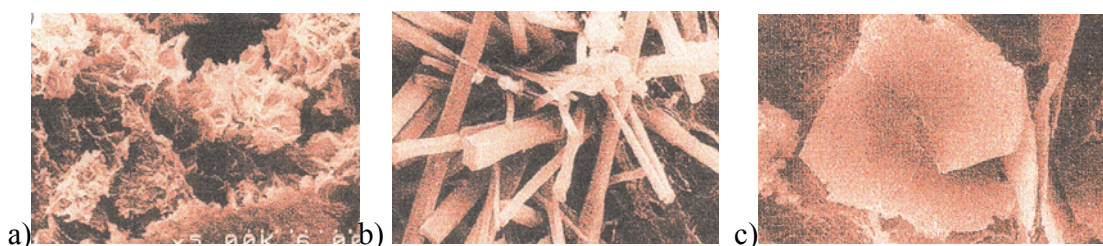


Figura 19: Micrografia da escória pura(a) escória com Pb(b) escória com Cr (c)
Fonte: RHA *et al.*, (1999)

As medidas de calor de hidratação (figura 20) também propiciaram a obtenção de informações importantes.

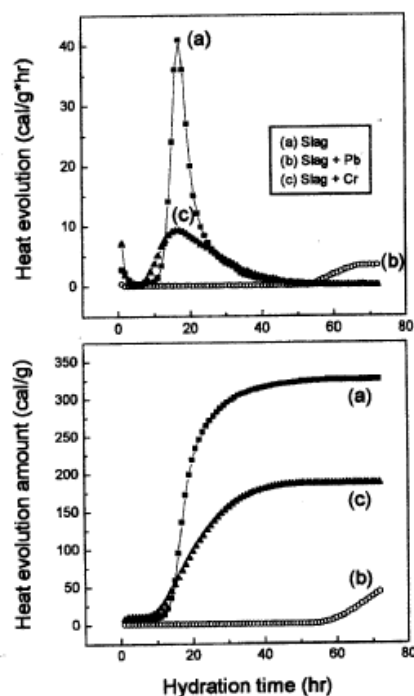
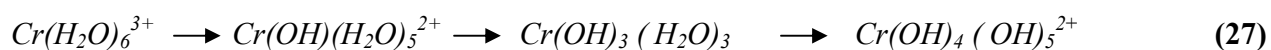


Figura 20: Calor de hidratação das pastas de escória pura e com metal
Fonte: RHA *et al.*, (1999)

Foi observado que na amostra com sal de Pb houve um atraso na liberação de calor. Já, em relação à amostra com sal de Cr, a influência no processo de hidratação foi menos significativa.

RHA *et al.*, (1999) explicam que a presença do Cr teve dois papéis no processo de hidratação da escória: um foi o efeito na ativação do gel alumino-silicato, impedindo a formação da etringita e formando um obstáculo de pega do silicato de cálcio no período inicial de hidratação. O outro efeito seria uma reação forçando a substituição da água (H_2O) pelo íon OH^- na fase líquida. De acordo com os autores, a reação química da escória num meio alcalino ficaria conforme a equação 27 a seguir.



Na reação, a água foi substituída pelos íons OH^- e então a concentração deste na água foi reduzida. Conseqüentemente, o efeito ativador álcali também foi reduzido, afetando a hidratação da escória. Diante deste estudo, RHA *et al.*, (1999) concluíram que o encapsulamento do Pb se deu por meios

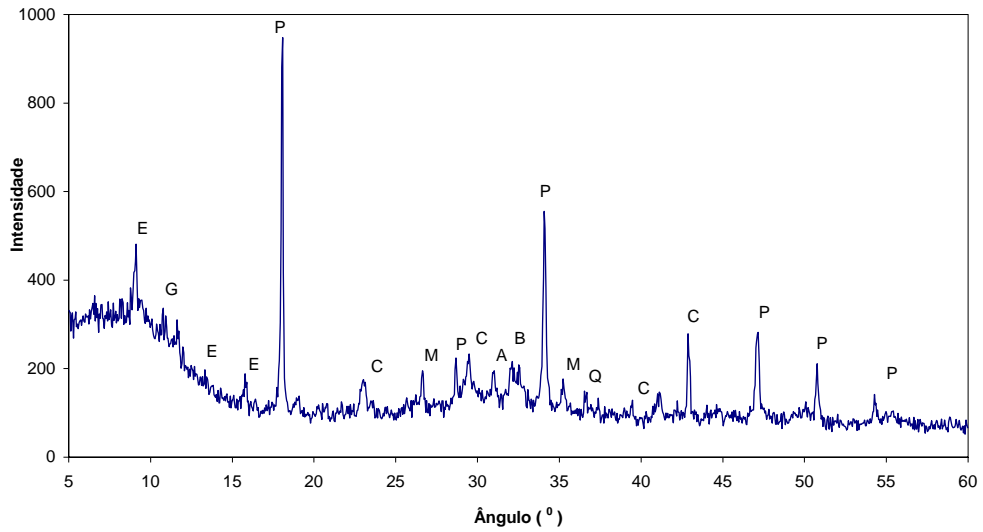
físicos através da matriz hidratada devido à formação da película impermeável. Já, em relação aos íons de Cr, foi observado que estes aceleraram a hidratação inicial da escória e geraram hidratos de aluminato.

THEVENIN e PERA (1999), Através de medidas de condutividade e análise químicas em soluções (CPC + PbNO₃ + água) somadas às análises de DRX, realizadas na fração sólida da solução, eles estudaram o efeito do nitrato de chumbo na hidratação do cimento Portland. Esta combinação de técnicas possibilitou identificar quais os compostos formados nos tempos em foram registradas quedas nos valores de condutividade na solução monitorada.

Sem dúvida, a técnica de DRX é a ferramenta mais empregada no estudo da influência de matérias não convencionais na hidratação do cimento. WANG e VIPULANANDAN (1999) fizeram um estudo sobre Solidificação/Estabilização do Cr⁺⁶, incorporando-o na matriz do cimento Portland tipo I através do K₂CrO₄. Além da DRX, os pesquisadores empregaram ensaios de determinação dos tempos de pega. Foram usadas concentrações de 0,5, 2,0 e 5% (em peso) de K₂CrO₄ (1% de K₂CrO₄ corresponde a 2800 ppm de Cr⁺⁶) e adotada uma razão a/c de 0,5, para todos os traços. As análises de DRX permitiram observar a presença de Cr⁺⁶ não tratado pelo sistema S/E, detectada pelos picos de K₂CrO₄ em 2θ ~ 30° em todas amostras, identificando, desta forma, a ineficiência do sistema do tratamento. Entretanto, os autores perceberam ainda que, à medida que aumentaram a quantidade do metal, o Ca(OH)₂ foi diminuindo e a formação do composto Ca(CrO₄) (equação 28) foi identificada em 2θ = 32,3° e 35,2°.

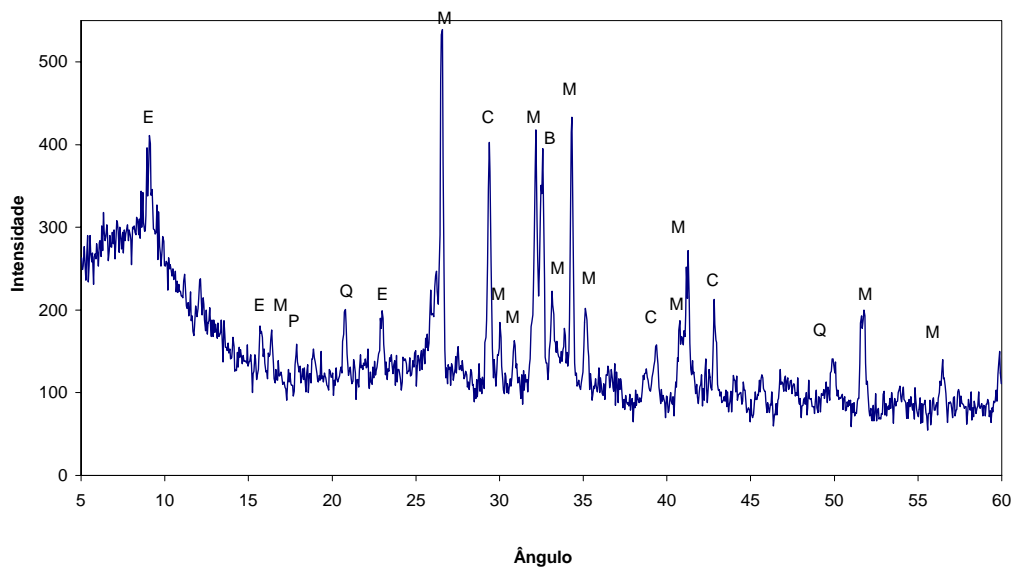


A formação dos compostos hidratados em misturas solidificadas constituídas por resíduo têxtil, por cimento Portland comum e por cinza pesada também foi investigada por LUZ *et al.*, (1998). Através da DRX (figura 21 e 22) e da ATD (figura 23) a formação das principais fases hidratadas do cimento Portland (C-S-H e portlandita) foi constatada.



P=Portlandita, M=Mulita, Q=Quartzo, C=Calcita, E=Etringita, A=Alita, B=Belita, G=Gipsita

Figura 21: Difratoograma do traço pobre em cinza pesada (10%) aos 28 dias
Fonte: LUZ *et al.*, (1998)



P=Portlandita, M=Mulita, Q=Quartzo, C=Calcita, E=Etringita

Figura 22: Difratoograma do traço rico em cinza pesada (40%) aos 28 dias
Fonte: LUZ *et al.*, (1998)

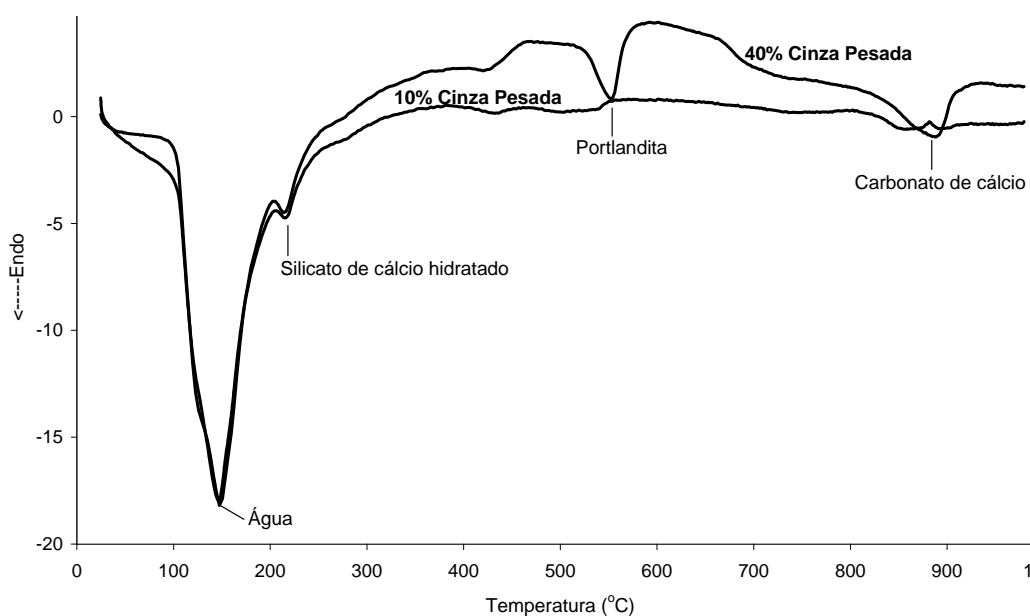


Figura 23: Análise Térmica Diferencial dos traços 3.1.6 e 3.4.3
 Fonte: LUZ *et al.*, (2001)

A constante utilização de análises de ATD e, principalmente de DRX, evidencia que estas técnicas são consagradas em pesquisas quanto à identificação de fases formadas durante a hidratação dos cimentos. Ambas são excelentes ferramentas para estudar as mudanças na cristalinidade e acompanhar o aparecimento e desaparecimento de fases durante o processo normal de hidratação ou quando em presença de outros materiais.

Entretanto, a DRX e a ATD apresentam limitações e, dependendo do objetivo do estudo, poderão não ser suficientes para a identificação e/ou entendimento dos mecanismos ocorridos. As substituições oxi-aniônicas, por exemplo, não poderão ser identificadas somente com a DRX, empregando a base de dados JCPDS ou com a análise térmica diferencial. Como exemplo, pode ser citada a identificação da etringita. As possíveis substituições ocorridas em sua estrutura dão como origem produtos com distâncias angulares bastante próximas as dela, o que dificulta identificação qualitativa.

McCARTHY *et al.*, (1992) compararam os difratogramas da etringita contendo poluentes. A figura 24a exibe a difração aos raios – X da etringita, enquanto que 24 b e 24c referem-se à etringita contendo selênio e cromo, respectivamente.

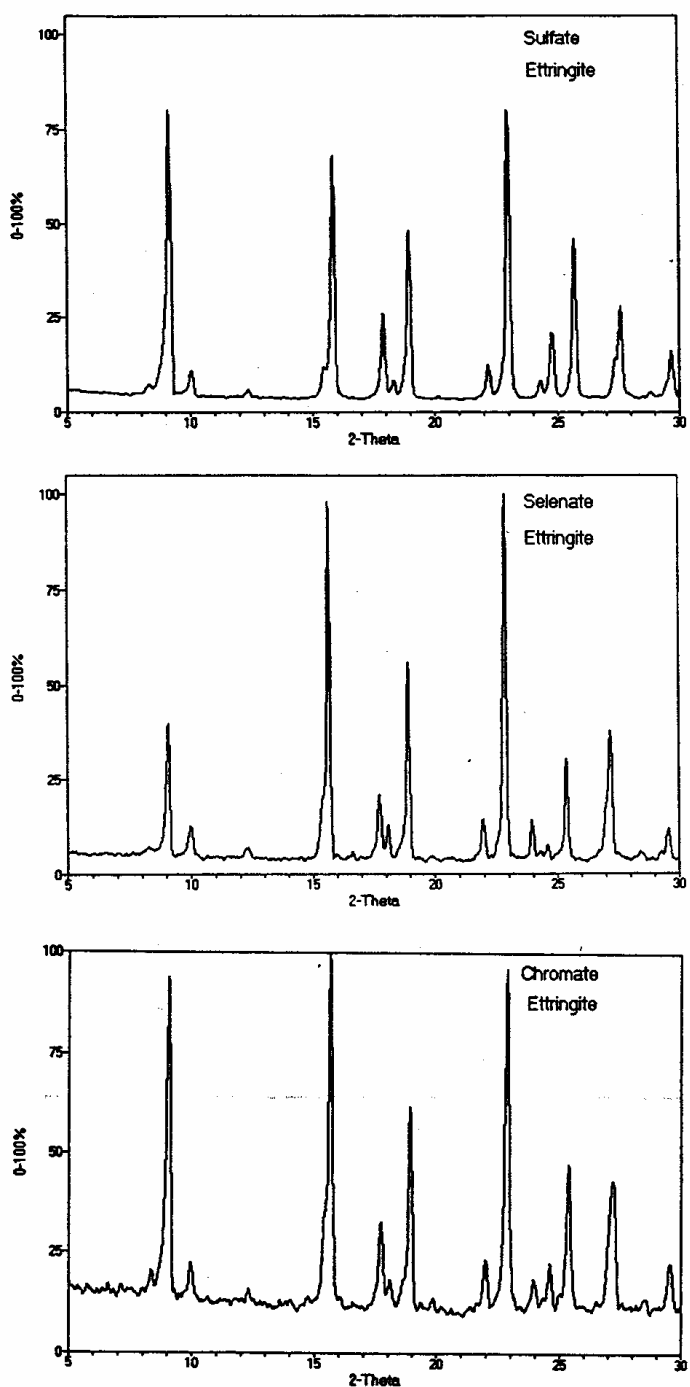


Figura 24: Difratomogramas: etringita(a), etringita + selênio (b), etringita + cromo (c)
 Fonte: McCARTHY *et al.*, (1992)

Percebe-se que os gráficos são quase idênticos, exceto pela ligeira mudança na posição dos picos, causados pela diferença de tamanho dos grupos oxianions, e nos parâmetros de célula ($a = 11,221$ e $c = 21,46$ para etringita pura e $a = 11,381$ e $c = 21,45$ para etringita contendo cromato).

A limitação da técnica, portanto, é que nem sempre é possível identificar se ocorreram incorporações de metais na estrutura nas fases hidratadas formadas. Desta forma, estudos mais aprofundados quanto à modificação dos parâmetros estruturais das células ou técnicas capazes de identificar a composição química da fase formada, como a espectrometria de energia dispersiva-EDS, devem ser juntamente empregadas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite obter informações microestruturais de objetos sólidos, possibilitando a análise a respeito da morfologia ou estado cristalino das partículas. Além disto, através da micro-sonda EDAX, a técnica permite identificar pequenos teores de elementos e compostos não detectáveis pela difração aos raios-X. As análises químicas pontuais permitem determinar a composição das fases hidratadas formadas, possibilitando observar a existência de metais pesados sobre as mesmas.

Medidas de condutividade em soluções propiciam acompanhar a velocidade de hidratação nos tempos iniciais, ajudando a investigar a interferência de materiais adicionados ao cimento.

2.3.2 Determinação do potencial de lixiviação

Testes de lixiviação são essenciais na avaliação da eficiência da técnica de Solidificação/Estabilização e, por isto, estão presentes na grande maioria dos trabalhos científicos relacionados a este assunto.

No Brasil não são estabelecidos testes, normas ou protocolos que avaliem a performance de matrizes obtidas do processo de Solidificação/Estabilização. Nos Estados Unidos (USA), o Código de Regulamentação Federal estabelece o TCLP (Toxity Charateristics Leaching Procedures) para avaliar o potencial de liberação de resíduos solidificados/estabilizados (WILES, 1987).

Diante da inexistência de normas e protocolos específicos às matrizes solidificadas, os testes de lixiviação empregados no desenvolvimento de trabalhos científicos são os que mais apresentam variação quanto aos procedimentos de experimentação.

As diferentes simulações quanto às condições finais de disposição final, aliadas à tentativa de avaliar a durabilidade da matriz em longo prazo, acarretam modificações quanto ao tipo de amostra (monolítica ou fragmentada), ao lixiviante (ácido, água deionizada ou destilada), à relação amostra/lixiviante, à renovação de lixiviante, ao tempo de duração e à idade da amostra ensaiada.

GLASSER (1997) cita que o mais aceitável é a renovação do lixiviante porque ele simula uma disposição ambiental na qual a água subterrânea circula através do resíduo acondicionado. Quanto aos outros procedimentos, como a acidificação, por exemplo, o autor explica que eles podem ou não ser realistas. Segundo ele, os ácidos ionizados (HNO_3 , HCl) dissolvem a matriz levando poucos resíduos sólidos (SiO_2 tende a permanecer insolúvel). Ácidos duplamente ionizáveis (H_2SO_4) exibem comportamentos mais complexos, pois enquanto a camada das superfícies do cimento dissolve, a precipitação dos sais pode ocorrer dentro da matriz, deixando os poros bloqueados pelo gesso, etringita, etc. Ele também descreve que, em geral, os álcalis são os constituintes mais solúveis.

POON e CHEN (1999) fizeram um estudo sobre ensaios de lixiviação em materiais solidificados monolíticos visando obter dados comparativos entre o método convencional (onde o fluxo se dá em torno da amostra), e o método modificado (onde o fluxo se dá através da amostra), conforme ilustrado na figura 25.

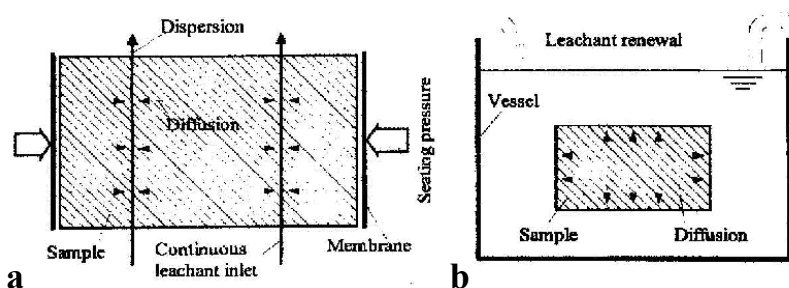


Figura 25: Modelos do método modificado (a) e convencional (b) de lixiviação
Fonte: POON e CHEN (1999)

Segundo os autores, no caso 'a', o trajeto dos contaminantes se dá em uma direção e, então, resulta em ações de difusão-dispersão. Quando o lixiviante atravessa o resíduo (caso 'a'), ele leva a fração de contaminantes e, ao mesmo tempo, a fração imóvel é continuamente solubilizada para reestabilizar o equilíbrio, causando um gradiente de concentração que acelera o processo de lixiviação. De acordo com os autores, em razão do mencionado fato, este ensaio pode ser utilizado para estudar o processo de solidificação de resíduos ao longo do tempo. Já, no modelo tradicional (caso 'b'), a lixiviação é governada principalmente pela difusão, que acontece em todas as direções, e os efeitos de dispersão não são significantes. Neste trabalho foram preparados dois tipos de amostra. Numa os íons metálicos (Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} e Ni^{+2}), combinados com nitrato (XNO_3) e, na outra, o cromato de potássio (K_2CrO_4) foi empregado para avaliação do cromo hexavalente

(Cr⁺⁶). Os materiais empregados foram o cimento Portland comum (CPC) e a cinza pulverizada de combustível (PFA) em proporção de 40/60 (CPC/PFA). A relação água/aglomerante empregada foi de 0,5. Para o ensaio com fluxo atravessando a amostra (caso 'a'), o lixiviante utilizado foi uma solução de ácido acético diluído, com pH de 2,88 e o lixiviado coletado em intervalos regulares, desde 2 horas até 43 dias. Após cada um deles uma porção de lixiviante era renovada.

De acordo com os autores, a mudança do valor do pH é um resultado da dissolução do Ca(OH)₂, e silicatos de cálcio hidratados e, por isto, os autores relacionaram o pH do lixiviado com a concentração do Ca liberado. As figuras 26 e 27 mostram, respectivamente, o comportamento do pH nos ensaio de lixiviação com fluxo através e em torno das amostras. A figura 'a' refere-se às amostras com os íons (Pb⁺², Zn⁺², Cu⁺², Ni⁺²), enquanto que a 'b' às amostras com íon cromo (Cr⁺⁶).

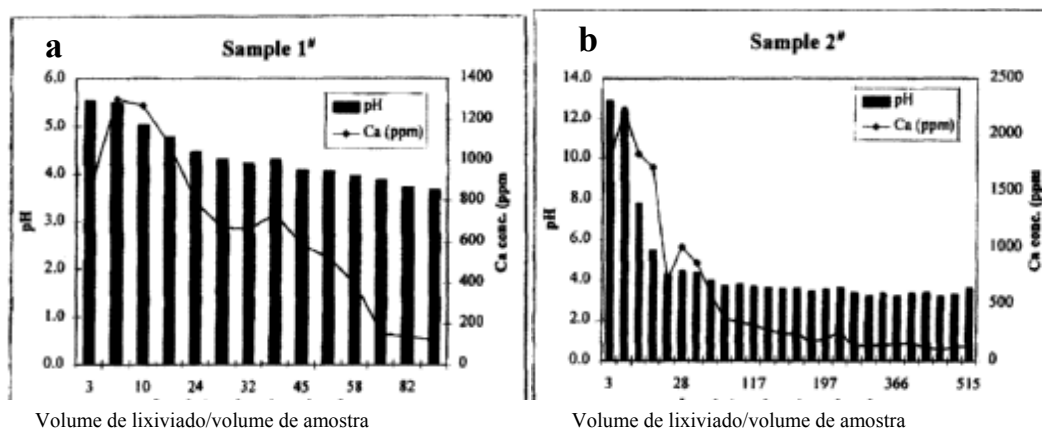


Figura 26: Ensaio de lixiviação modificado (fluxo através da amostra)

Fonte: POON e CHEN (1999)

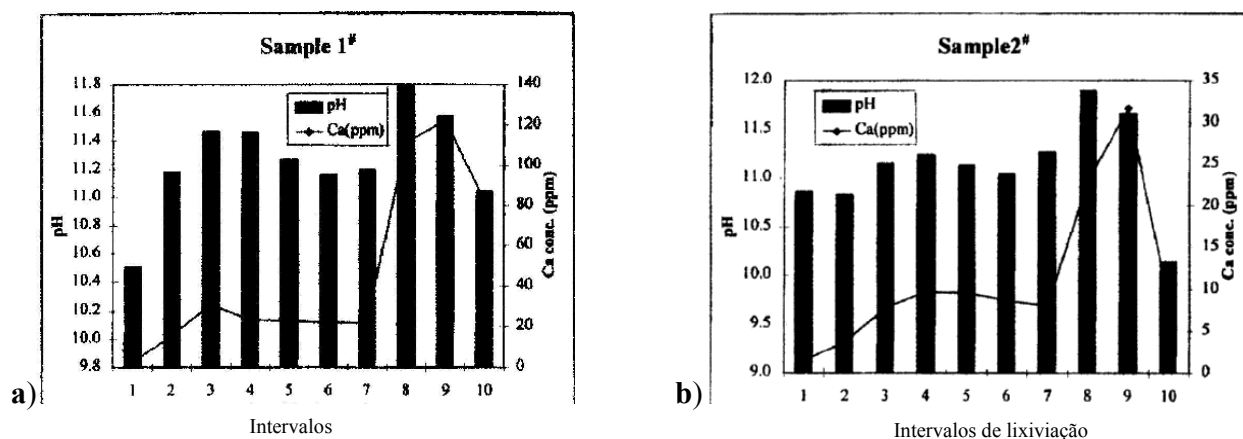


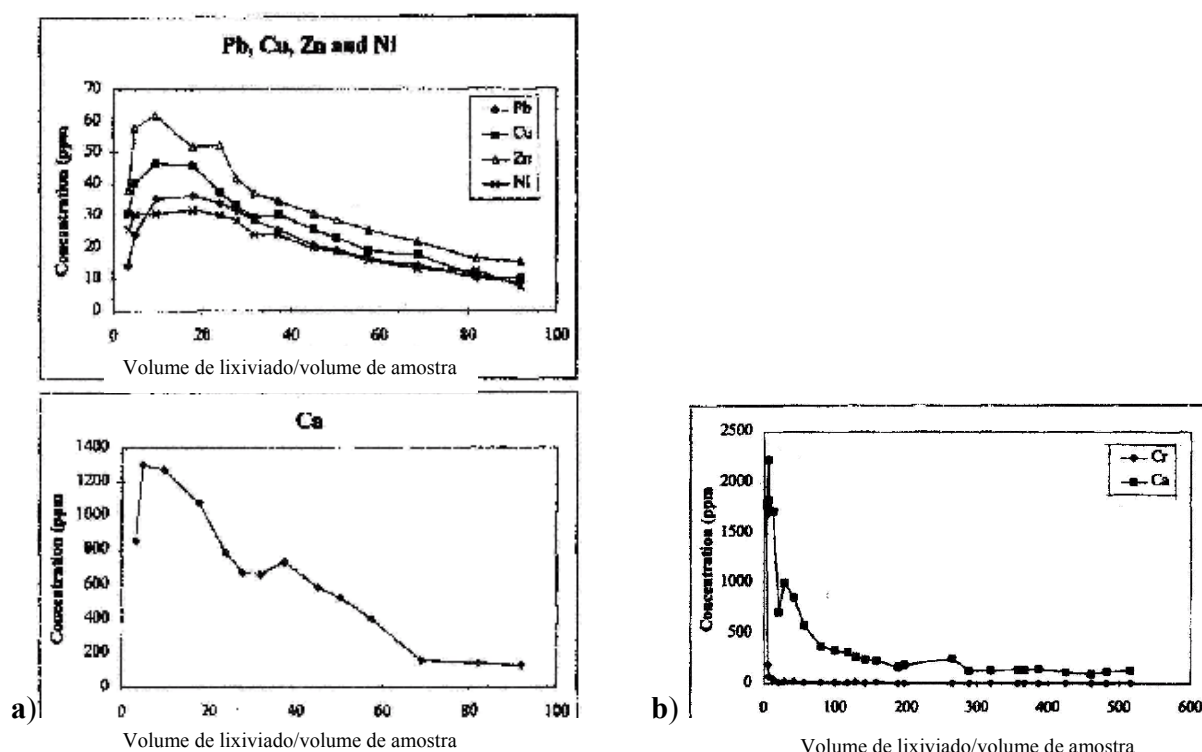
Figura 27: Ensaio de lixiviação dinâmico (fluxo em torno da amostra)

Fonte: POON e CHEN, (1999)

Na figura 28, onde o fluxo foi através da amostra, o lixiviante transportou quantidades relativamente grandes de Ca e com o tempo, sua concentração no sistema também foi diminuindo, gerando conseqüente diminuição no lixiviado, tanto no caso 'a' como no 'b'. Já, para o ensaio dinâmico (figura 29), as camadas superficiais das amostras seriam degradadas pelo lixiviante ácido e, embora a difusão tenha acontecido também no núcleo da amostra devido ao sistema poroso saturado, a perda do Ca foi principalmente da camada superficial e, portanto, mais baixa que o anterior, sendo identificada em ambos os casos (a e b).

POON e CHEN (1999) também observaram que o grau de degradação da camada aumentou gradualmente com o tempo, o que causou um aumento de Ca no lixiviado no mesmo período. O decréscimo ocorrido após o oitavo intervalo (ver figura 27) é explicado pelos autores como sendo uma conseqüência da degradação da superfície da amostra, a qual atinge um grau de erosão mais profunda, ocasionando um decréscimo na liberação do cálcio.

A figura 28 mostra a variação da concentração dos metais pesados relacionada à liberação de Ca, no ensaio com fluxo através da amostra encontrada pelos autores, também para as amostras 'a' e 'b'.



a) amostras com os íons (Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2}) b) amostras com íon cromo (Cr^{+6})

Figura 28: Liberação de metais e cálcio no lixiviado com fluxo através da amostra

Fonte: POON e CHEN, (1999)

Através dos gráficos acima os autores observaram que a lixiviação dos metais foi muito rápida no estágio inicial, porém decresceu num período curto de tempo. Os metais incluídos em forma de sal (Cu, Ni, Pb e Zn) apresentaram curvas semelhantes. Para o Cr, que foi adicionado na forma de dicromato, a curva mostrou uma forma muito diferente dos demais porque, segundo os autores, este íon não formou um precipitado.

Já a figura 29, a seguir, mostra as curvas dos mesmos metais pesados investigados, porém para o caso de lixiviação dinâmica. Comparando os dois testes, os autores também observaram curvas completamente distintas.

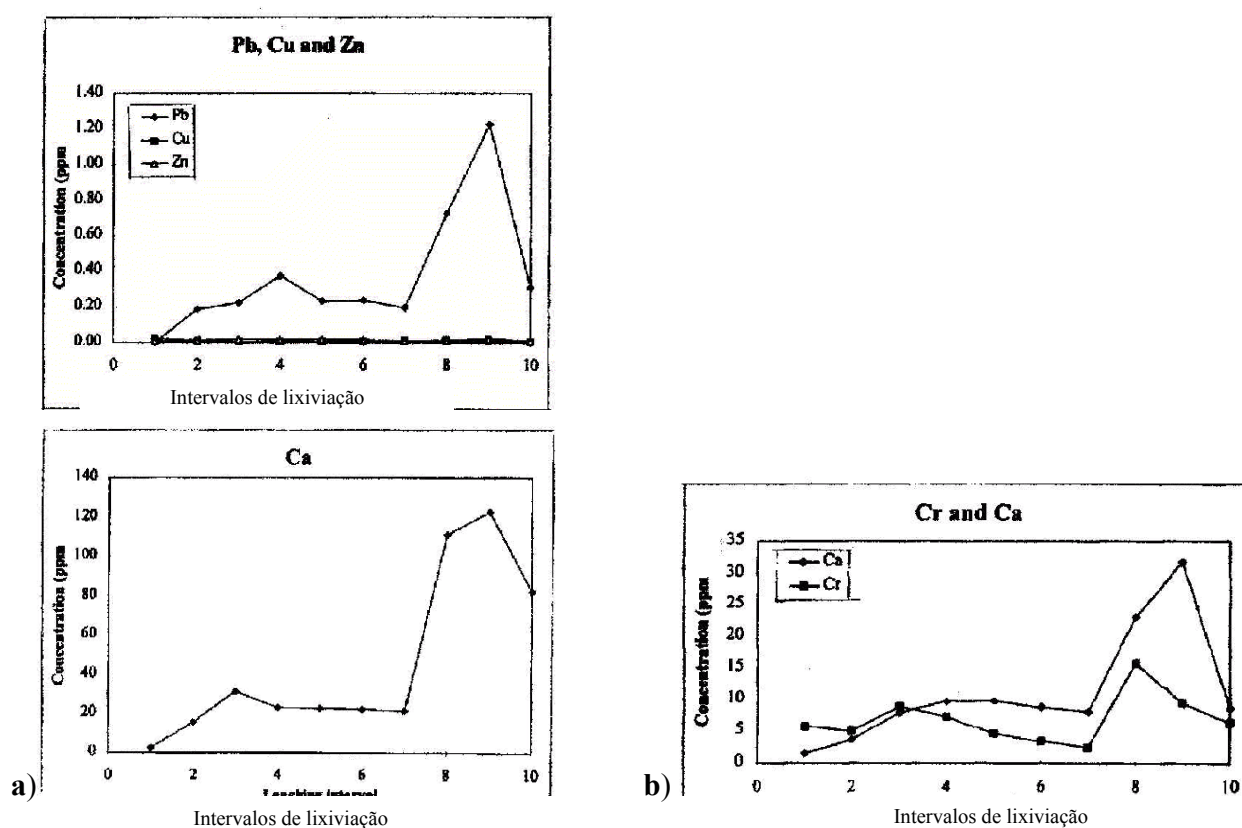


Figura 29: Liberação de metais e cálcio no lixiviado com fluxo em torno da amostra
Fonte: POON E CHEN (1999)

Observa-se que as concentrações de metais foram inicialmente baixas, o que POON e CHEN (1999) atribuem ao alto valor de pH. Porém, após a sétima extração, devido à degradação da camada superficial, ocorreu a perda do Ca e a liberação dos metais, principalmente do Pb.

Segundo eles, o efeito de dispersão sempre acelera o processo de lixiviação e, por esta razão, a difusão efetiva de contaminantes no teste com fluxo através da matriz é mais alta que no teste dinâmico. Eles concluem explicando que ambos os processos podem avaliar o processo de lixiviação ao longo do tempo, porém o fluxo através da amostra seria para casos onde a matriz sólida já alcançou um nível mais avançado de degradação.

Observa-se neste trabalho que, apesar de restringirem suas técnicas de trabalho, a metodologia empregada conseguiu obter bons entendimentos a respeito dos mecanismos de liberação.

DIET *et al.*, (1998), após investigar o processo de hidratação de cimento Portland no processo S/E (citado anteriormente), realizaram também testes de lixiviação semi-dinâmica em matrizes com seis tipos de lodo sintético, obtidos de uma combinação de Zn (nitrato), de Cr (dicromato de potássio) e de Fe (cloreto de Fe), com sulfato e ácido fosfórico. As amostras (com 28 dias de idade e monolíticas) foram colocadas em reservatórios plásticos fechados contendo água deionizada agitada externamente em proporção de 5:1 (água :sólido, em peso). As extrações de lixiviados ocorreram após intervalos de 3, 6,5, 17, 33, 46, 68, 94 e 122 horas, com reposição de lixiviado.

Diante dos resultados onde, após dez extrações, a massa acumulativa do metal nunca foi maior que 7% do total e a concentração de cromo nos lixiviados ficou abaixo do limite de detecção (cerca de 0,1ppm), os autores interpretam os resultados obtidos como promissores. Percebe-se neste trabalho que os testes de lixiviação visaram apenas avaliar a eficiência a respeito do processo de S/E quando metais foram incorporados à matriz cimentícia.

ILBÁÑEZ *et al.*, (1998) utilizaram modelos de difusão em um trabalho de S/E empregando cinzas volantes e pesadas, oriundas da queima do carvão no processo termelétrico, juntamente com o cimento Portland. O resíduo tratado foi o de desulfurização (FGD) em termelétrica da Alemanha e os testes de lixiviação foram usados para a avaliação da eficiência do tratamento. Os testes de lixiviação foram feitos com amostras monolíticas, com renovação do lixivante (água destilada) e ausência de agitação. Tal medida baseou-se em testes preliminares, os quais não identificaram diferenças quando se empregou a agitação magnética. A relação (volume de lixivante)/(área superficial do sólido) foi de 5/6, o controle do pH foi realizado a cada intervalo de renovação do lixivante e o elemento analisado foi o sulfato.

Baseando-se nos resultados de lixiviação que obtiveram, os autores afirmaram que o uso de cimento Portland propicia satisfatórios sistemas de S/E e que a utilização da cinza leve, embora reduza o custo do processo, acarreta fortes influências no índice de lixiviação. Em relação à cinza pesada,

apesar de utilizá-la, os autores não trazem comentários sobre o seu desempenho na matriz sólida. Neste trabalho também foi verificado que existe uma influência no método de cura empregado verificando-se, neste caso, melhores resultados na cura imersa em água. Neste estudo, o teste de lixiviação visou, unicamente, à avaliação da eficiência do processo.

PARK (1999), com o objetivo de avaliar a eficiência do processo, também realizou ensaios de lixiviação (TCLP) em suas matrizes com escória de alto forno, estabilizada a partir da combinação do cimento Portland comum, CKD (*cement kils dust*) e acelerador de pega QSA (*quick setting agent*). As amostras foram ensaiadas nas idades de 1, 3, 7, 14 e 28 dias e trituradas em dimensões entre 5 e 50mm. A solução lixiviada foi a água destilada com pH igual a 6 com proporção sólido/líquido de 1:10 (em peso). A solução foi submetida a um agitador magnético por um período de 6 horas e os resultados são dados pela figura 30.

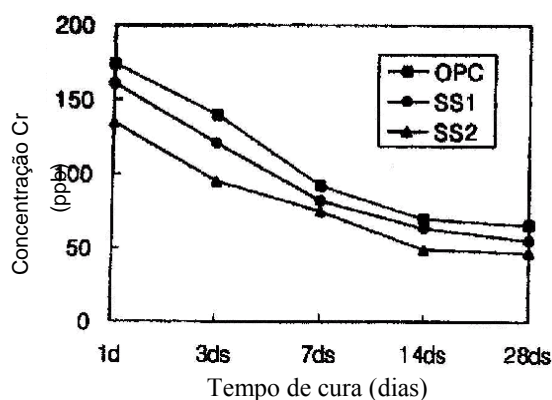


Figura 30: Lixiviação do íon Cr nos materiais cimentícios
Fonte: PARK (1999)

São observadas concentrações lixiviadas mais altas quando o cimento Portland foi empregado sozinho (OPC) e por isto, os autores interpretam como efetivo o uso destes materiais em processo de estabilização, combinados como o cimento referido.

RHA *et al.*, (1999) fizeram ensaios de lixiviação em matrizes solidificadas/estabilizadas utilizando o cimento Portland, a escória de alto forno, o gesso e a cinza leve para estabilizar resíduos sintético obtidos a partir de nitratos de Cr ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e Pb($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Também foi empregado um ortossilicato (Na_2SiO_3). As amostras foram curadas por 3, 7, 14 e 28 dias. Em seguida foram trituradas até dimensão máxima de 9,5mm. O lixiviante empregado foi uma solução ácido acético de

pH=2,88 ± 0,05 e a agitação foi feita por 24 hs sendo a proporção empregada de 1:20 (sólido:líquido) em massa. Nas pastas ensaiadas, as concentrações no lixiviado apresentaram-se mais baixas quando o cimento Portland comum foi empregado no sistema, tanto de Pb quanto de Cr. Quanto à utilização de cinza leve em substituição parcial ao cimento, a quantidade de íons de Cr lixiviados diminuiu. Neste estudo, novamente, os ensaios de lixiviação foram empregados unicamente para avaliar a eficiência dos materiais empregados na fixação do Cr e Pb.

THEVENIN e PERA (1999), em relação aos ensaios de lixiviação, obtiveram um gráfico de liberação de Pb em função do pH e, por meio dele, tiveram a confirmação de que o mecanismo de extração é em função deste potencial (figura 31).

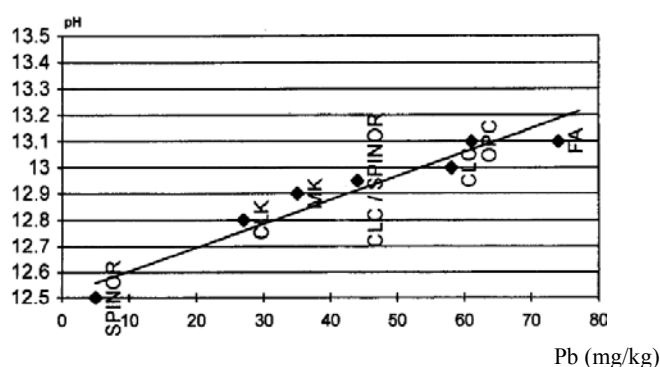


Figura 31: Variação de pH x liberação de Pb nos materiais cimentícios
Fonte: THEVENIN e PERA (1999)

O pH é um parâmetro essencial em estudos de lixiviação, embora nem sempre seu alto valor esteja associado à estabilidade da matriz, dependendo do tipo de ensaio e do metal em questão, como já visto em trabalhos anteriormente citados.

ASAVAPISIT *et al.*, (1997) também empregaram o pH como ferramenta para entender a liberação do Pb, do Zn e do Cd, em solução de cimento, ao longo de 4 dias. Os aumentos e reduções de tal parâmetro durante este período, puderam ser associadas às liberações ocorridas de Pb e de Zn, principalmente, e justificadas pelo comportamento anfotérico destes.

PARSA *et al.*, (1996) fizeram um trabalho com métodos diferentes dos usuais, considerando a importância dos parâmetros pH do resíduo, dosagem e pressão de compactação no processo de lixiviação, realizado de acordo com o TCLP (*Toxic Characteristic Leaching Procedure*). Neste estudo, eles utilizaram a cinza volante obtida da queima do carvão no processo termelétrico (classes

C) como único aglomerante para estudar a Solidificação/Estabilização de resíduo produzido em laboratório. O resíduo misturado foi obtido de sal de nitrato, ácido nítrico e água, resultando numa concentração final de 500 ppm para o nitrato de Cr, com pH em torno de 5. Para ensaios onde foram requeridos valores maiores de pH, fez-se a correção com hidróxido de cálcio.

Os valores de pressão, traços e pH bem como os resultados encontrados no TCLP são dados pela tabela 5.

Tabela 5: Valores obtidos no TCLP: traços, pressões e condições de pH diferentes

Amostras	pH	Pressão hidráulica (MPa)	Resíduo:Cinza leve	Cr (mg/l)
1	7,50	6,21	1:6,8	0,970
2	8,99	9,14	1:7,5	0,470
3	7,50	13,44	1:8,0	0,270
4	7,50	13,44	1:6,8	0,270
5	8,99	17,75	1:6,3	0,200
6	10,00	13,44	1:6,8	0,210
7	6,01	17,75	1:6,3	0,390
8	6,01	9,14	1:6,3	0,720
9	5,00	13,44	1:6,8	0,680
10	6,01	9,14	1:7,5	0,790
11	6,01	17,75	1:7,5	0,420
12	8,99	17,75	1:8,0	0,150
13	7,50	20,68	1:6,8	0,090
14	7,50	13,44	1:6,8	0,300
15	8,99	9,14	1:6,3	0,520
16	7,50	13,44	1:6,0	0,350
17	7,50	13,44	1:6,8	0,280

Fonte: PARSA *et al.*, (1996)

Ao contrário do esperado, constatou-se que o pH e a pressão de compactação foram mais significativos que o traço utilizado. Os pares (1,4) que apresentam traço e valores de pH iguais, porém, diferentes valores de pressão obtiveram valores no TCLP bem diferentes (a amostra compactada com maior pressão apresentou valores mais baixos) mostrando neste caso a forte influência deste fator em tais amostras. Os pares (9,14) com o mesmo traço, pressões iguais e valores de pH diferentes, também mostraram distintos valores no TCLP (a amostra com pH mais baixo apresentou valores maiores). Já, quando os valores de pH e pressão de compactação foram fixos e variou-se o traço conforme os pares (3,16) e (2,15), não foram observadas diferenças significativas. Na realidade, este trabalho difere dos demais porque visou investigar quais os fatores que mais influenciam os sistemas de S/E com cinza diante de ensaios de lixiviação. É uma

metodologia importante para efetuar a dosagem e determinar a pressão ideal de moldagem. Entretanto, tais ensaios não são suficientes para avaliação da eficiência dos sistemas de S/E.

WANG e VIPULANANDAN (1999) investigaram a existência da relação entre a quantidade de contaminante presente no resíduo e a quantidade de contaminante lixiviada em matrizes solidificadas com cimento Portland comum, contendo resíduos sintético (Cr^{+6} na forma de cromato de potássio) em dosagens de 0,5, 2,0 e 5,0%. O método de ensaio seguiu o procedimento do TCLP mas com duração de 96 hs (o tempo normal é de 18 hs), com o intuito de avaliá-la continuamente.

A figura 32 mostra os resultados obtidos para os três traços, onde se percebe que a eficiência do tratamento depende da quantidade de inicial de Cr^{+6} .

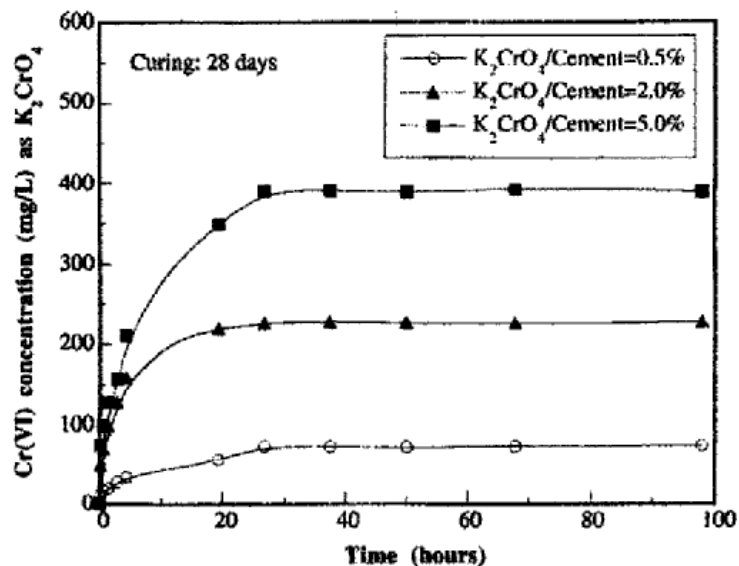


Figura 32: Lixiviação do Cr^{+6} durante o teste TCLP
Fonte: WANG e VIPULANANDAN (1999)

A equação 29 refere-se ao modelo de difusão proposto pelos autores:

$$C(t) = \frac{Q_0}{A(t) + B(t) \times Q_0} \quad (29)$$

Onde:

C(t): concentração do contaminante depois de 18 ou 96 hs (mg/l);

Q₀: quantidade inicial adicionada (mg/l);

A(t) = 0,006 para t = 18hs e 0,008 para t = 96hs

B(t) = 0,001 para t = 18hs e t = 96hs

Pode ser observado que os testes de lixiviação são ensaios acelerados na tentativa de compensar seu curto tempo de duração. Apesar deles serem utilizados em todos os trabalhos de S/E como indicadores do desempenho da matriz, geralmente não são capazes de distinguir os mecanismos físicos e químicos, todavia sendo bons parâmetros qualitativos para identificar a presença ou ausência destes mecanismos.

LUZ *et al.*, (1998), no estudo que fizeram sobre a solidificação de resíduo têxtil com cimento Portland e cinza pesada para obtenção de materiais de construção, abordaram testes de lixiviação padronizados (NRB 10005) e modificados, além de ensaios de solubilização (modificado) para testar a eficiência do tratamento.

As amostras foram ensaiadas aos 28 dias, trituradas em dimensões menores que 9,5mm. Foram colocadas em água deionizada por 24 hs com pH igual a 5, controlado com ácido acético. A tabela 6 mostra os resultados dos testes de lixiviação realizados conforme a NBR 10005.

Tabela 6: Resultado do teste de lixiviação e limites da NBR 10004, em mg/l

Elemento	Traços			NBR 10004	
	*3.3.4	*3.1.6	*3.0.7	Listagem 7	Listagem 8
Sódio	12,200	10,170	12,520		200,000
Amônia	1,950	2,170	3,440		
Potássio	52,600	53,590	30,060		
Magnésio	0,300	0,210	0,190		
Cálcio	3233,900	2437,610	2331,160		
Fluoreto	577,400	355,520	360,070	150,000	1,500
Cloreto	N.D.*	N.D.*	N.D.*		250,000
Nitrato	N.D.*	N.D.*	N.D.*		10,000
Fosfato	N.D.*	N.D.*	N.D.*		
Sulfato	5,600	48,700	13,530		400,000
Chumbo	N.D.**	N.D.**	N.D.**	5,000	0,050
Cromo tot.	N.D.**	N.D.**	N.D.**	5,000	0,050
Cádmio	0,018	N.D.**	N.D.**	0,500	0,005
Alumínio	0,520	0,120	0,330		0,200
Ferro	0,271	0,526	0,189		0,300

* 3.0.7: 30% Lodo. 0% Cinza.50% Cimento

3.1.6: 30% Lodo.10% Cinza.60% Cimento

3.3.4: 30% Lodo.30% Cinza.40% Cimento

Fonte: LUZ *et al.*, (1998)

Foi observado que houve uma boa retenção dos elementos, com exceção do fluoreto, porém, este não traria problemas para misturas solidificadas com aplicação na construção. A presença de metais pesados como chumbo e cromo não foi detectável. O cádmio foi detectado apenas em uma mistura,

porém, seu limite ficou abaixo do valor estipulado pela NBR 10004, que dá a listagem dos valores máximos permitidos.

Em corpos-de-prova curados em câmara úmida, também aos 28 dias, foram realizados ensaios de acordo com a NBR 10005, com e sem o emprego de ácido, com a finalidade de investigar a influência do mesmo na condição de lixiviação. A tabela 7 expõe os resultados obtidos.

Tabela 7: Estudo comparativo sobre as condições de lixiviação

Elemento	Amostras								NBR 1004
	3.1.6		3.2.5		3.3.4		3.4.3		List.7 - Lixiv.
	c/ácido	s/ácido	c/ácido	s/ácido	c/ácido	s/ácido	c/ácido	s/ácido	(mg/l)
Sódio	132,0	138,0	110,00	124,0	86,00	112,00	88,0	112,0	
Sulfato	4,45	3,23	20,70	1,17	92,77	19,24	111,66	100,00	
Fluoreto	0,94	0,96	0,98	0,90	1,62	1,53	2,45	1,54	150,0
Ferro	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	0,04	
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Cromo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,0
Amônia	1,51	2,59	2,95	3,32	2,75	3,27	1,70	1,78	

3.1.6: 30% Lodo.10% Cinza.60% Cimento

3.2.5: 30% Lodo.20% Cinza.50% Cimento

3.3.4: 30% Lodo.30% Cinza.40% Cimento

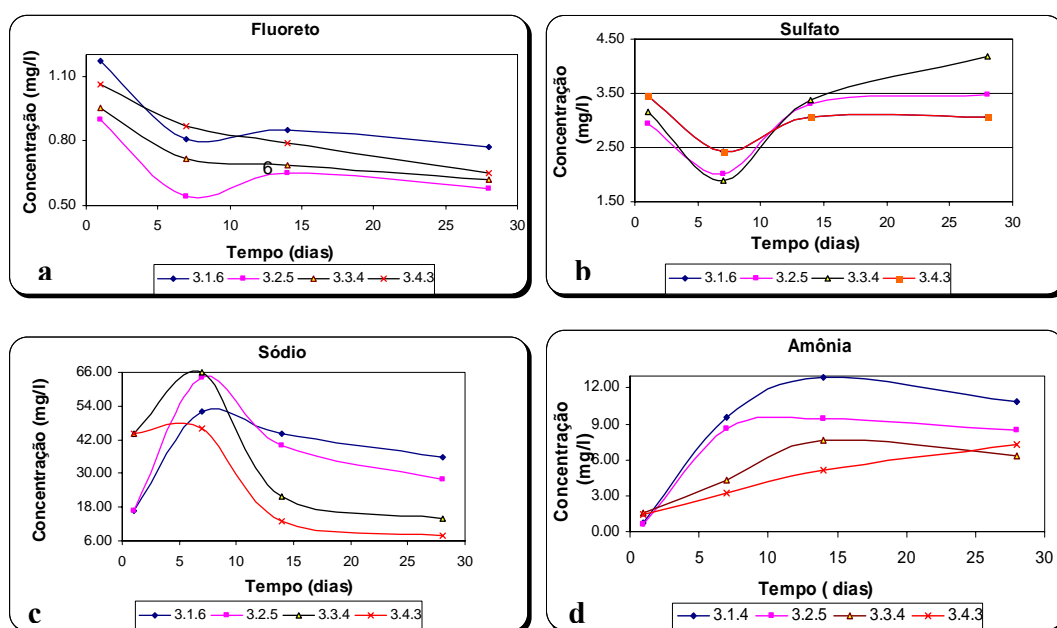
3.4.3: 30% Lodo.40% Cinza.30% Cimento

Fonte: LUZ *et al.*, (2000)

Através dos resultados expostos pela tabela 7, verifica-se que a liberação dos elementos não variou significativamente quando os métodos de ensaio empregados foram diferentes, ou seja, quando as amostras foram submetidas às piores condições (com a adição de ácido). As concentrações dos elementos presentes não sofreram grandes alterações, com exceção do sulfato, indicando assim que a liberação destes pelas misturas solidificadas praticamente não é influenciada pelo valor do pH presente.

Verifica-se ainda que metais pesados (cádmio e cromo) não foram detectados na solução lixiviada e que os demais não ultrapassaram os valores dados pela NBR 10004 como limite máximo permitido. Entretanto, estes ensaios de curta duração estabelecidos pela NBR visam apenas à classificação do resíduo. Como já comentado anteriormente na revisão bibliográfica, tais ensaios não permitem a avaliação do comportamento em amostras monolíticas que é a situação real para materiais contendo resíduos e destinados à construção civil.

Os ensaios de solubilização foram efetuados em corpos-de-prova curados em câmara úmida (amostra monolítica) aos 28 dias. Atingido este tempo, foram imersos em baldes, devidamente tapados, contendo 3 litros d'água da torneira, por onde permaneceram até que fossem alcançadas as “idades” desejadas: 2, 7, 14 e 28 dias. A “idade” refere-se ao tempo em que o corpo de prova ficou imerso em água, após ter atingido os 28 dias. Nas idades de 2, 7, 14 e 28 dias a amostra foi analisada e fez-se a renovação da água. Os gráficos a seguir (figura 33) mostram o resultado obtido.



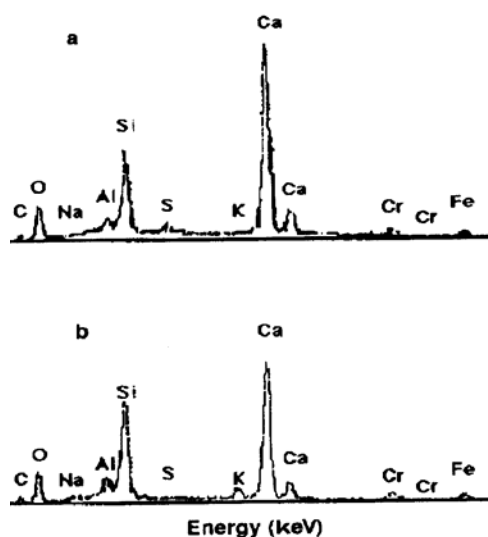
3.1.6: 30% Lodo.10% Cinza.60% Cimento
 3.2.5: 30% Lodo.20% Cinza.50% Cimento
 3.3.4: 30% Lodo.30% Cinza.40% Cimento
 3.4.3: 30% Lodo.40% Cinza.30% Cimento

Figura 33: Ensaio de solubilização aos 28 dias
 Fonte: LUZ *et al.*, (2000)

Através dos gráficos acima, verifica-se que para um mesmo elemento os traços trabalhados tiveram o mesmo comportamento no decorrer do tempo havendo, entretanto, diferenças quanto à quantidade liberada. Percebe-se que, para todos, a partir dos quinze dias (aproximadamente), a liberação dos elementos começa a apresentar um comportamento linear. No caso da amônia (gráfico d), esta alcança um valor constante. Já, o fluoreto (gráfico a) e o sódio (gráfico c) começam a aparecer em menores quantidades enquanto que o sulfato (gráfico b) é o único elemento que aumenta sua concentração na água da cura com o passar do tempo. O ferro foi encontrado nas demais idades.

Analisaram-se também alguns metais pesados como o cromo e o cádmio, porém, não foram encontrados em nenhuma idade.

MOLLAH *et al.*, (1992) investigaram a fixação do cromo trivalente (Cr^{+3}) em compostos hidratados do cimento Portland. Os autores confeccionaram pastas contendo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e, após 28 dias de hidratação, submeteram as amostras aos ensaios de lixiviação. A avaliação quanto à fixação do metal foi, neste caso, efetuada por determinação da composição química da amostra, anteriormente e após o ensaio, através da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX), conforme os gráficos da figura 34.

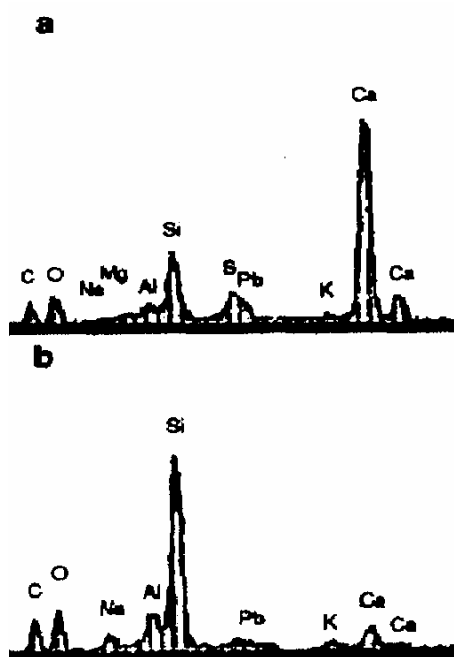


Anteriormente ao ensaio de lixiviação (a) Após o ensaio de lixiviação (b)

Figura 34: Composição química das pastas com cromo
Fonte: MOLLAH *et al.*, (1992)

Os picos correspondentes à presença do cromo foram identificados em ambos os casos. Conforme os autores, esta técnica pode quantificar as amostras ao longo de $1\mu\text{m}$ de profundidade, ou seja, não é restrita apenas à análise da superfície. Eles concluíram, portanto, que o cromo está distribuído no interior da amostra e que o ensaio de lixiviação não ocasionou sua liberação para o meio.

COCKE *et al.*, (1992), em estudo semelhante ao anterior, avaliaram a fixação do chumbo (Pb) em pastas de cimento Portland. A figura 35, a seguir, apresenta a composição química da pasta lixiviada e não lixiviada.



Anteriormente ao ensaio de lixiviação (a) Após o ensaio de lixiviação (b)

Figura 35: Composição química das pastas com chumbo

Fonte: COCKE *et al.*, (1992)

Neste caso, diferentemente do anterior, evidencia-se uma redução do pico do metal, indicando que este foi lixiviado. Através de ensaios complementares (MEV e XPS), os autores identificaram a decomposição dos compostos de hidratação durante o ensaio de lixiviação.

A técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX) permite informações bastante precisa quanto à composição qualitativa e quantitativa de uma amostra. A constatação de que a altura do pico do elemento em questão apresentou intensidade reduzida após os ensaio, como o caso do Pb, revela, seguramente, que houve lixiviação. Entretanto, a constatação da mesma intensidade do pico antes e após o ensaio de lixiviação, não quer dizer o mesmo não foi lixiviado. Para o Cr, por exemplo, a NBR 10004 especifica um valor máximo de 5 ppm no lixiviado, o que correspondente a 0,0005%. Este valor é bastante pequeno para poder ser assegurado na análise química da amostra, antes e após o ensaio. Entretanto, pode ser afirmado, que as concentrações lixiviadas não são grandes.

Os ensaios de lixiviação são indispensáveis na avaliação da capacidade retentora de aglutinante ou de eventuais adições.

As condições de disposição final do resíduo deverão influenciar os procedimentos do teste. Entretanto, testes acelerados modificados, visando à investigação do comportamento da matriz ao longo do tempo, também são importantes podendo, entretanto, caracterizaram-se extremistas em alguns casos.

Os procedimentos da norma brasileira de lixiviação, a NBR 10005, são bastante agressivos, pois amostra fica em agitação durante 24hs sob condições de pH ácido. Entretanto, o objetivo visa apenas à classificação do resíduo, juntamente com a NBR 10006. Nesta, última, entretanto, o ensaio é menos agressivo porque, embora o resíduo permaneça por um maior tempo (7 dias) imersos em água, não há necessidade de acidificação do meio e não há agitação.

Desta forma, a avaliação quanto ao potencial de lixiviação de uma matriz sólida (MS) deverá levar em consideração as condições finais de disposição.

2.3.3 Avaliação da Resistência Mecânica

A resistência mecânica é um parâmetro importante em matrizes solidificadas, pois pode ser relacionada com a porosidade e a permeabilidade da matriz. Além disto, em alguns casos, como aplicação na construção civil, ela é fator essencial. Apesar disto não são muitos trabalhos que a englobam em seus métodos de avaliação.

No estudo de PARK (1999), já referido anteriormente, o material cimentício foi composto de cimento Portland comum (CPC), de *cement kiln dust* (CKD) e de um acelerador de pega (QSA) e foi empregado para tratamento da escória. As misturas foram confeccionadas com traço de 1,000:0,125:0,200 (material cimentício : escória : água) e ensaiadas com 1, 3, 7 e 28 dias. Amostras contendo apenas o CPC como material cimentício, de mesmo traço, também foram moldadas.

Neste estudo, PARK (1999) obteve melhores resistências com a combinação de CPC-CKD-QSA, em todas as idades, enquanto que, quando empregou o cimento Portland comum sozinho, obteve os piores resultados. O autor justifica o resultado citando a importância da finura dos grãos. Segundo ele, a mistura SS2 superfície específica por apresentar uma maior superfície específica, apresentou-se mais reativa além de agir como um preenchedor de vazios, resultando numa maior densificação.

LOMBARDI *et al.*, (1998) no seu trabalho de estabilização da cinza leve de resíduo hospitalar com cimento de alta resistência inicial, também realizou ensaios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. A relação cinza leve/cimento ficou entre 0,25 e 1,50, com consistência fixa. Os resultados mostraram que para todas as misturas a resistência diminuiu muito e foi proporcional ao aumento da relação cinza leve/cimento. Os autores atribuem as pequenas resistências à baixa quantidade de cimento e à alta quantidade de água empregada (a cinza requer mais água).

A influência da água na resistência mecânica é bastante conhecida, em função da porosidade que a mesma causa quando não combinada. Desta forma, ensaios comparativos de resistência, com relação a/c diferentes, torna complicado a avaliação da influência do material com queda de resistência. Desta forma, o uso de aditivos plastificantes ou superplastificantes, podem evitar tal prejuízo. Desta forma, é possível obter misturas com mesma relação a/c e de mesma consistência.

No trabalho de WANG e VIPULANANDAN (1999), fez-se um estudo sobre Solidificação/Estabilização com cimento Portland comum do Cr^{+6} , incorporado na matriz através do K_2CrO_4 . Foram estudadas amostras com relação a/c de 0,5 e quantidades de resíduos de 0,5, 2 e 5%. Os autores verificaram que para o traço com maior quantidade de metal houve uma queda de 44% em relação ao traço de referência (sem K_2CrO_4). Isto evidencia que o Cr além de não ter sido retido na matriz (como visto nos ensaios de lixiviação), afetou a formação dos compostos hidratados.

LUZ *et al.*, (2001) fizeram um trabalho solidificando resíduos têxteis com cimento e cinza pesada para obter material de construção e obtiveram resistências mecânicas apreciáveis, na ordem de 25 MPa, aos 90 dias, para amostras com 30% de resíduo, 30% de cinza pesada e 40% de cimento, mostrando condições bastante interessantes, em relação ao comportamento mecânico da matriz.

A figura 36 mostra os resultados obtidos em diferentes condições de cura.

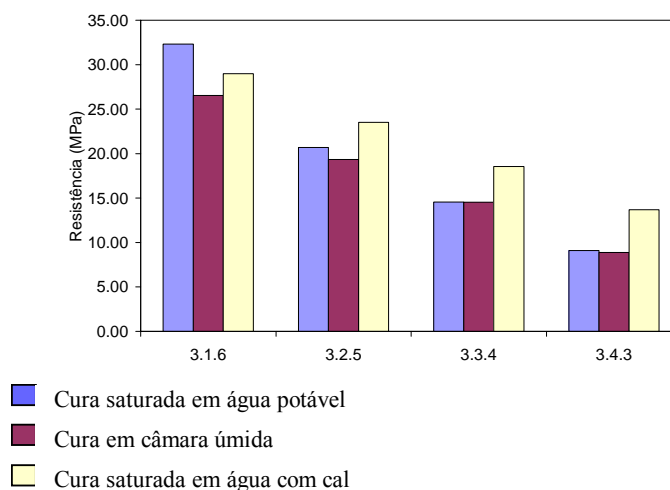


Figura 36: Resistência mecânica aos 90 dias

Fonte: LUZ *et al*, (2001)

Percebe-se que o tipo de cura interfere consideravelmente na resistência mecânica e, por isto, é interessante que se faça a avaliação do desempenho mecânico em outras condições de hidratação.

Os testes mecânicos normalmente são empregados como auxiliares na investigação quanto à contribuição e/ou prejuízo que o resíduo e/ou outro material com função aglutinante (novos cimento, materiais pozolânicos...) possa trazer ao sistema cimentício criado.

É claro que estudos baseados unicamente em resistência são bastante pobres uma vez que, se empregados como única ferramenta, não possibilitam obter informações a respeito das interações ocorridas entre o resíduo e o aglutinante, o que é essencial nos processos de S/E.

Entretanto, quando empregados com técnicas capazes de investigar as fases formadas hidratadas, como a DRX e a ATD, o trabalho pode trazer informações a respeito da influência da superfície específica, relação a/c e tempos de cura e, com isto, auxiliar na elaboração dos traços, na necessidade de tratamento prévio do resíduo (secagem e moagem) e no ambiente de cura.

As seguintes conclusões podem ser delineadas a partir da revisão bibliográfica sobre a avaliação da eficiência do processo de S/E:

- Teste de comportamento mecânico e ensaios de análise química do líquido extraído dos poros (TLP), dos extratos de solubilização e da água de cura, podem ser empregados tanto para avaliar o comportamento da matriz tanto para entender as interações ocorridas entre o resíduo e o aglutinante.

- A resistência mecânica, a durabilidade, a alcalinidade do meio e as possíveis solubilizações apresentadas pelas matrizes solidificadas, são características intrínsecas de cada uma. Desta forma, a taxa de liberação dos poluentes são afetados pelos parâmetros de razão líquido/sólido, área superficial de contato, tempo de exposição, técnica de agitação e número de eluições.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 INTRODUÇÃO

Diante do objetivo de valorizar o lodo galvânico (LDG) através do processo de Solidificação/Estabilização, duas vias de estudo foram testadas:

- Valorização do LDG em cimentos sulfo-aluminosos (CSA), obtendo um cimento **CSA'** como produto final;
- Valorização do LDG em matrizes solidificadas, a partir do cimento sulfo-aluminoso e da cinza pesada CZP, obtendo uma matriz sólida (**MS**) como produto final.

Inicialmente, um estudo de elaboração do cimento sulfo-aluminoso (CSA) foi realizado a partir do clínquer sulfo-aluminoso e do fosfogesso (em substituição à gipsita) como fonte de sulfato de cálcio. O organograma da figura 37 resume as etapas da metodologia empregada.

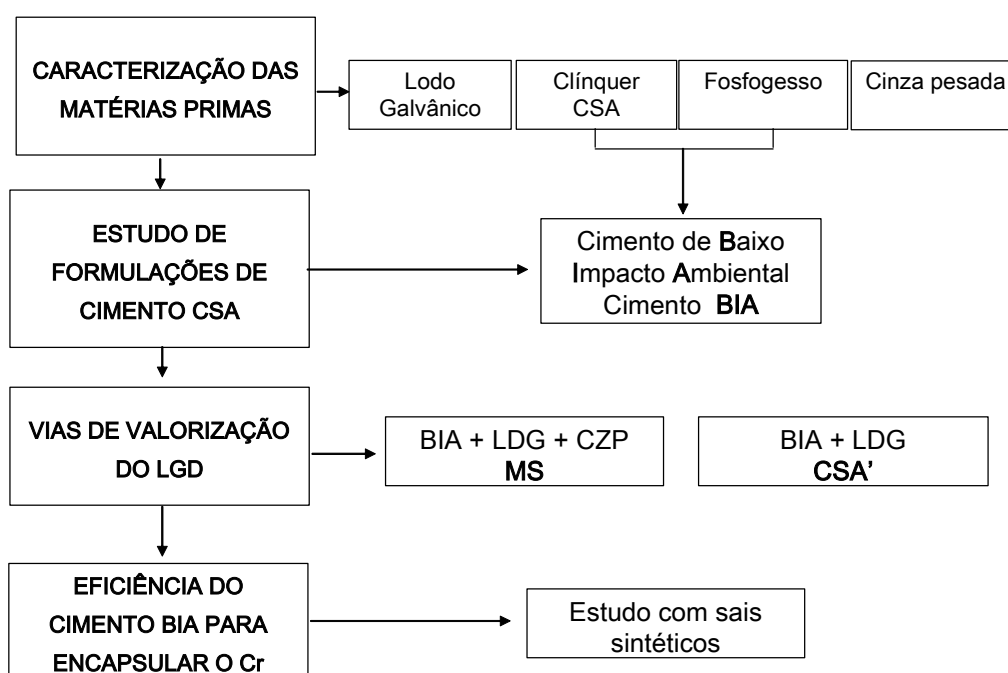


Figura 37: Metodologia empregada para valorização do LDG

3.2 TECNICAS DE IDENTIFICAÇÃO EMPREGADAS

3.2.1 Análise Química

3.2.1.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O equipamento empregado neste estudo foi, o EDX, modelo 700 da marca Shimadzu, detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. O EDX-700 é um sistema XRF de energia dispersiva, conhecido como EDS. Isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementares, possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm. O EDX-700 pode ser utilizado para a determinação de Na - U ($z = 11$ a 92) de amostras líquidas e sólidas.

3.2.1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA, DE MASSA E DE EMISSÃO ÓPTICA

Nestas análises, uma tocha de ICP (plasma indutivamente acoplado) serve como atomizador e ionizador.

A Espectrometria de Emissão Atômica (AES) é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentrações maiores (porcentagem) e menores (ppm), em uma ampla variedade de amostras, tais como: amostras geológicas, ambientais e água, aços e ligas, orgânicas, agricultura e alimentos. O princípio fundamental da Espectrometria de Emissão Atômica consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma as amostras transportadas em forma de aerossol sofrem uma seqüência de processos físico-químicos (dissociação e ionização). Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pelas redes de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (MS) é uma das mais importantes técnicas para a análise elementar devido aos seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, ao seu alto grau de seletividade e à sua precisão e exatidão.

A técnica é baseada na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. É uma técnica

multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente uma função de sua primeira energia de ionização. A separação dos íons é feita eletronicamente, através da razão m/z , onde m é a massa do íon e z a sua carga. Para evitar interferências, sempre que possível procura-se selecionar isótopos do elemento cuja razão m/z não seja sobreposta pela razão do isótopo de algum outro elemento. Assim, quando a formação de íons monovalentes é otimizada, se obtém, após a detecção, um espectro relativamente simples.

A Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado, devido à colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna a seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa. Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições; as linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento. A intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição, e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado. A luz emitida é focalizada para uma lente que tem a função de ampliar e focalizar a zona de descarga luminosa do plasma quando projetada sobre a fenda de entrada, promovendo melhor iluminação da rede de difração. Uma vez tendo passado pela lente, a luz emitida chega ao monocromador, onde um prisma ou uma rede de difração isola a linha de medida.

3.2.2 Mineralogia

3.2.2.1 DIFRAÇÃO AOS RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração aos raios-X (DRX) visa à determinação mineralógica qualitativa do material, da fase cristalina, de modo rápido e eficiente. Este ensaio consiste em gerar um feixe de raios-X fazendo - o atingir a amostra. Uma parte deste feixe é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde, novamente, uma fração do feixe é espalhada, passando o restante para a terceira camada. O efeito acumulativo deste espalhamento pelos centros regularmente espaçados nos cristal é a difração do feixe.

Para ser analisada, a amostra é moída na forma de um pó fino e homogêneo. Desta forma, um número enorme de pequenos cristais estarão orientados em todas as direções possíveis. Quando o feixe de raios – X atravessa o material, um número significativo de partículas deve estar orientado para cumprir as condições de Bragg (equação 30):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (30)$$

O θ é o ângulo em que o feixe atinge a superfície do cristal e d a distância interplanar do cristal.

A identificação de uma espécie a partir do seu difratograma de pó está baseada na posição das linhas, normalmente em termos de 2θ , e suas intensidades relativas. O primeiro é calculado em função de d , pela lei de Bragg, usando o comprimento de onda (λ) da fonte. A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomo em cada conjunto de planos.

A identificação, baseada na posição das linhas (2θ) e nas intensidades relativas, é feita de forma empírica, comparando-se o gráfico com a carta padrão de cada substância. Se eles coincidem, pode-se dizer que o pico refere-se à presença daquela substância. Para tanto, a determinação das fases foi baseada nas cartas da base de dados de JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies).

A fonte mais comum empregada nesta técnica de identificação é o tubo de raios X., podendo ser constituído de tungstênio, cromo, cobre, molibdênio, ródio, escândio, prata, ferro e cobalto.

Neste estudo, a difração aos raios – X (DRX) foi realizada em um aparelho da marca Rigaku, modelo Mini Flex, do departamento da Física da UFSC, com os seguintes parâmetros de análise:

- comprimento de onda de $KCu_{\alpha} = 1,54\text{Å}$;
- intervalo de análise de $2\theta = 5^{\circ}$ e $2\theta = 70^{\circ}$;
- passo de $0,05^{\circ}$ e tempo de 1s.

A figura 38 mostra a preparação da amostra e o aparelho empregado nas análises de difração aos raios –x (DRX).

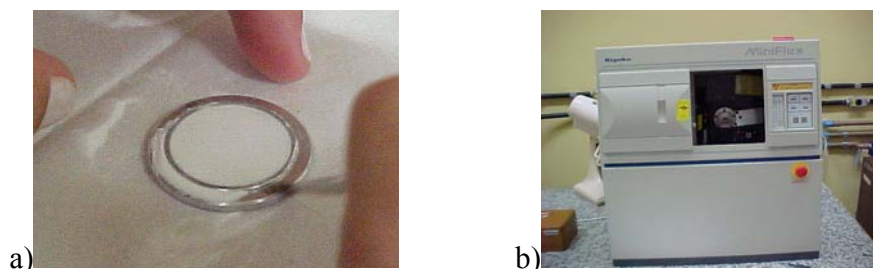


Figura 38: Preparação da amostra para DRX (a), aparelho Rigaku DRX do departamento de Física/UFSC (b)

3.2.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre a substância e um material de referência é medida em função da temperatura durante o período em que a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada. Este gradiente envolve o aquecimento da amostra e do material de referência de tal modo que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença entre a temperatura (ΔT) da amostra e da referência T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) é então monitorada e colocada em gráfico em função da temperatura da amostra, proporcionando um termograma diferencial.

As análises foram realizadas no laboratório ValoRes sob as seguintes condições de ensaio:

- velocidade constante de 10°C/min;
- ambiente natural;
- padrão inerte caulim calcinado;
- porta amostra de alumina;
- massa ensaiada de 600mg (partículas < 150 μ m),
- termopares tipo K e registro automático dos dados durante o ensaio em datalogger.

A figura 39 mostra o equipamento de ATD empregado, consistindo de um forno com aquisição dos dados em datalogger.



Figura 39: Equipamento de ATD do laboratório ValoRes: forno e aquisição de dados

3.2.2.3 ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) não só pode ser usado para compostos orgânicos, como também para compostos inorgânicos.

A radiação infravermelha é outra espécie de radiação eletromagnética cujo espectro começa num dos limites do espectro da luz (o vermelho) e se estende até à zona das ondas hertzianas (radar, televisão, rádio).

Nas moléculas, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando elas são sujeitas à radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. A absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos das moléculas. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as ligações químicas existentes e os tipos de moléculas presentes nas amostras.

Para a análise é necessário preparar a amostra a ser analisada, de forma a colocá-la no interior do espectrômetro, na forma de uma pastilha homogênea. A técnica do pastilhamento com brometo de potássio (KBr) visa à obtenção da transparência no intervalo de onda estudada (450 a 4000 cm^{-1}).

Cinco miligramas de amostra é misturado com cerca de 300 mg de pó de KBr. A mistura é feita em almofariz e pistilo e a análise feita em 30 mg de amostra, prensada com 10 KN .

Os raios Infravermelhos incidirão na amostra e os raios serão comparados com outros (de referência), isso é feito à medida que a frequência da radiação incidente é alterada.

A partir disso, o espectrômetro cria um gráfico com os resultados, ou seja, ele mostrará a absorção em função da frequência. As bandas em 3450 e 1640 cm^{-1} normalmente ocorrem devido à umidade absorvida.

Neste estudo, o equipamento empregado foi da marca PerkinElmer, modelo Spectrum One, do URG-Matériaux do INSA/Lyon.

3.2.3 Granulometria

3.2.3.1 GRANULOMETRIA A LASER

A técnica consiste em, inicialmente colocar o material em suspensão em um líquido mantido em movimento dentro de um recipiente de faces paralelas. Em seguida a célula de medida é interpolada sobre um feixe de luzes (laser de néon e hélio) o qual é difracionado pelos grãos em movimento. O raio difratado é analisado por uma série de detectores fotoelétricos concêntricos, sendo que a reflexão dos raios luminosos sobre um grão é inversamente proporcional ao diâmetro deste. Desta forma, os grãos de maiores dimensões são responsáveis pelo desvio de maiores quantidades de energia e provocam menores ângulos (em relação ao eixo de propagação do feixe). Para as menores partículas, o ângulo de desvio é maior, mas a quantidade de energia desviada é mais importante.

Através de uma análise estatística das informações coletadas torna-se possível deduzir a granulometria de amostra.

O aparelho empregado foi o Mastersizer Micro de Malven, com intervalos de leituras de 0,3 a 300 μm .

3.2.3.2 DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO BET

O princípio do método é baseado na adsorção de gás pelos materiais estudados.

O método é baseado na adsorção física de moléculas sobre uma determinada superfície. Através da introdução de moléculas gasosas, uma fina camada tende a se formar e cobrir a toda a superfície do suporte. Empregando a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), é possível estimar o número de moléculas necessárias para cobrir a superfície do suporte (Nm). Desta forma, multiplicando Nm pela superfície ocupada, obtém-se a superfície específica desejada.

Para a determinação, uma massa determinada é submetida à uma desgasificação. O conjunto da célula de medida é mergulhado num banho de nitrogênio a fim de manter a sua temperatura constante. Quantidades conhecidas de nitrogênio são sucessivamente introduzidas na célula. A pressão residual permite calcular a superfície específica que está relacionada diretamente com a quantidade de nitrogênio adsorvida. As superfícies específicas são calculadas com a ajuda de um dispositivo BET COULTRONICS Micromeritics 2100^E com precisão de 1%.

3.2.4 Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação e análise microestrutural de objetos sólidos possibilitando a obtenção de informações a respeito da morfologia ou estado cristalino das partículas.

O princípio visa à irradiação de uma área ou de um microvolume por um fino feixe de elétrons. As interações entre este feixe e a superfície irradiada implicam na radiação de emissões de elétrons secundários, dentre outros que, qdo captados corretamente fornecem informações características sobre a amostra, relacionadas à sua topografia e à sua cristalografia.

Desta forma, a medida que o feixe varre a amostra, os sinais sofrem modificações conforme as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução.

Além das observações visuais, a micro-sonda EDAX, acoplada ao microscópio, permite análises químicas pontuais através da técnica dispersiva de raios -X, facilitando a identificação dos cristais formados, bem como a detecção de pequenos teores de elementos e compostos não detectáveis pela difração aos raios-X.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) empregado foi o Philips-XL30, do laboratório de materiais (LabMat) da Engenharia Mecânica da UFSC, equipado com micro-sonda EDAX.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS - PRIMAS

A figura 40 abaixo apresenta os ensaios realizados na caracterização das matérias - primas envolvidas no processo de Solidificação/Estabilização do lodo galvânico (LDG). Além destes, foram também caracterizados os sais sintéticos utilizados na avaliação individual dos poluentes.

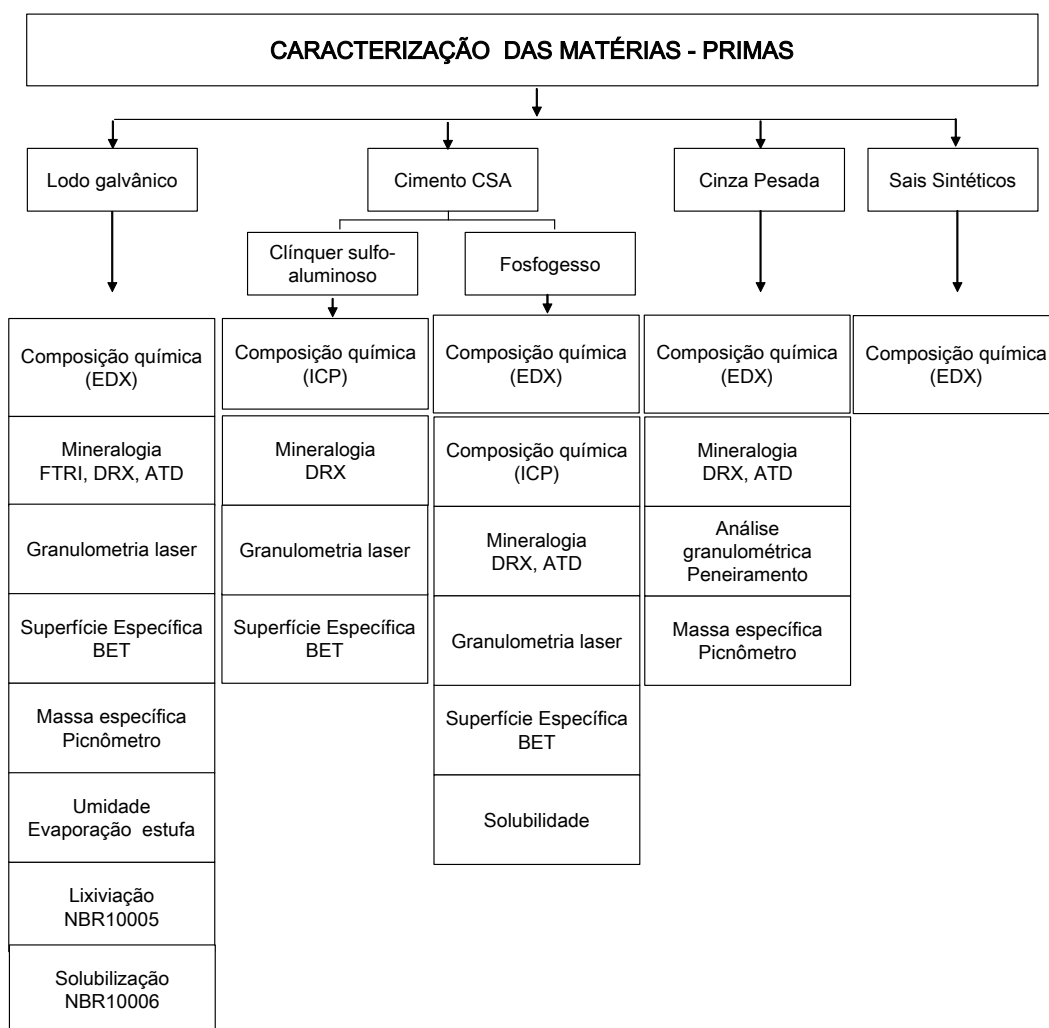


Figura 40: Ensaios empregados para caracterização das matérias - primas

3.4 ELABORAÇÃO DO CIMENTO SULFO-ALUMINOSO COM FOSFOGESSO – CIMENTO BIA

A elaboração do cimento sulfo-aluminoso foi feita empregando-se o fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio, em substituição à gipsita, caracterizando um cimento de baixo impacto ambiental (BIA). Duas vias de valorização do fosfogesso, em substituição à gipsita natural, foram estudadas.

A figura 41 apresenta as duas vias de valorização consideradas

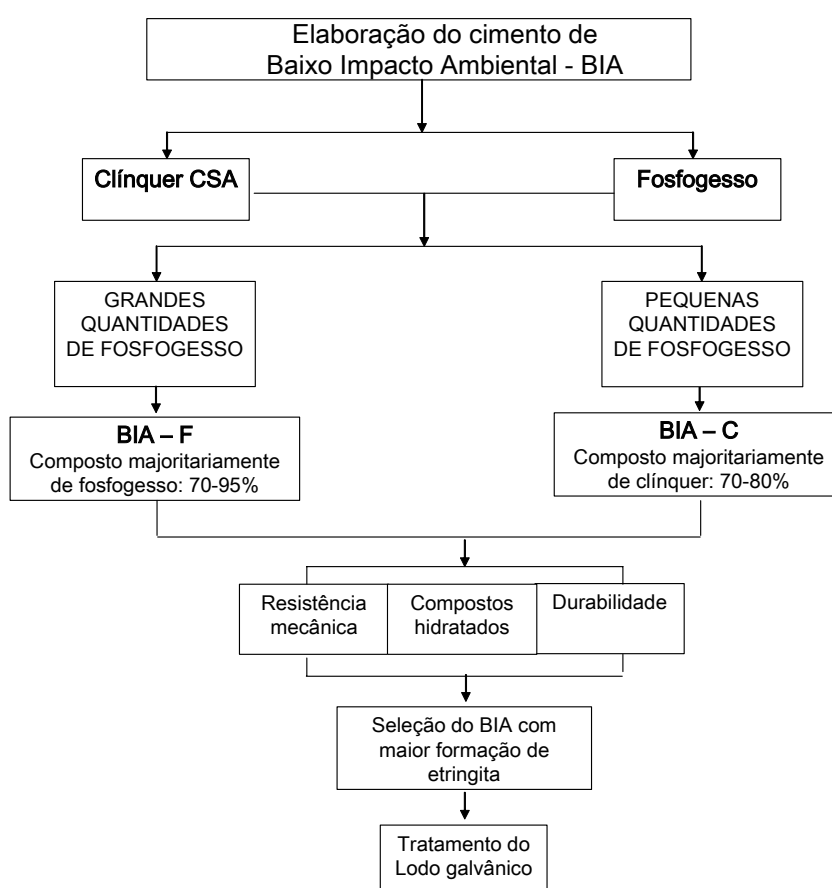


Figura 41: Fluxograma geral da formulação do cimento BIA a partir do clínquer sulfo-aluminoso e do fosfogesso

Na primeira, as quantidades de fosfogesso empregadas foram bastante superiores às convencionalmente usadas, variando de 70 a 95%, em massa. O objetivo foi obter um cimento com a mínima quantidade de clínquer e a máxima de fosfogesso (BIA-F).

No segundo caso, o fosfogesso foi testado, em substituição à gipsita, nas quantidades convencionalmente empregadas, de 20 a 30%, em massa. Desta forma, o cimento foi composto majoritariamente de clínquer (BIA-C).

A realização das etapas experimentais, apresentadas no fluxograma acima, permitiu selecionar a formulação adequada para o tratamento do lodo galvânico (LDG), baseando-se nos seguintes critérios:

- assegurar a estabilização do fosfogesso;
- obter máximas formações da fase etringita;
- alcançar resistências mecânicas altas.

Na seqüência itemizada, a seguir, encontram-se os detalhes de cada etapa empregada no estudo do BIA – F, formado majoritariamente de fosfogesso, e do BIA-C, formado majoritariamente de clínquer sulfo-aluminoso.

3.4.1 Elaboração do cimento BIA-F

Baseando-se na propriedade do cimento sulfo-aluminoso de necessitar de quantidades mais importantes de sulfato de cálcio, esta etapa teve como objetivo avaliar a eficiência do fosfogesso em cimentos compostos majoritariamente por este subproduto, buscando desta forma, reduzir seu custo de produção e obter um cimento com baixo impacto ambiental (BIA).

Três tipos de clínquer sulfo-aluminoso foram empregados na elaboração do cimento BIA. As etapas desenvolvidas são apresentadas pela figura 42.

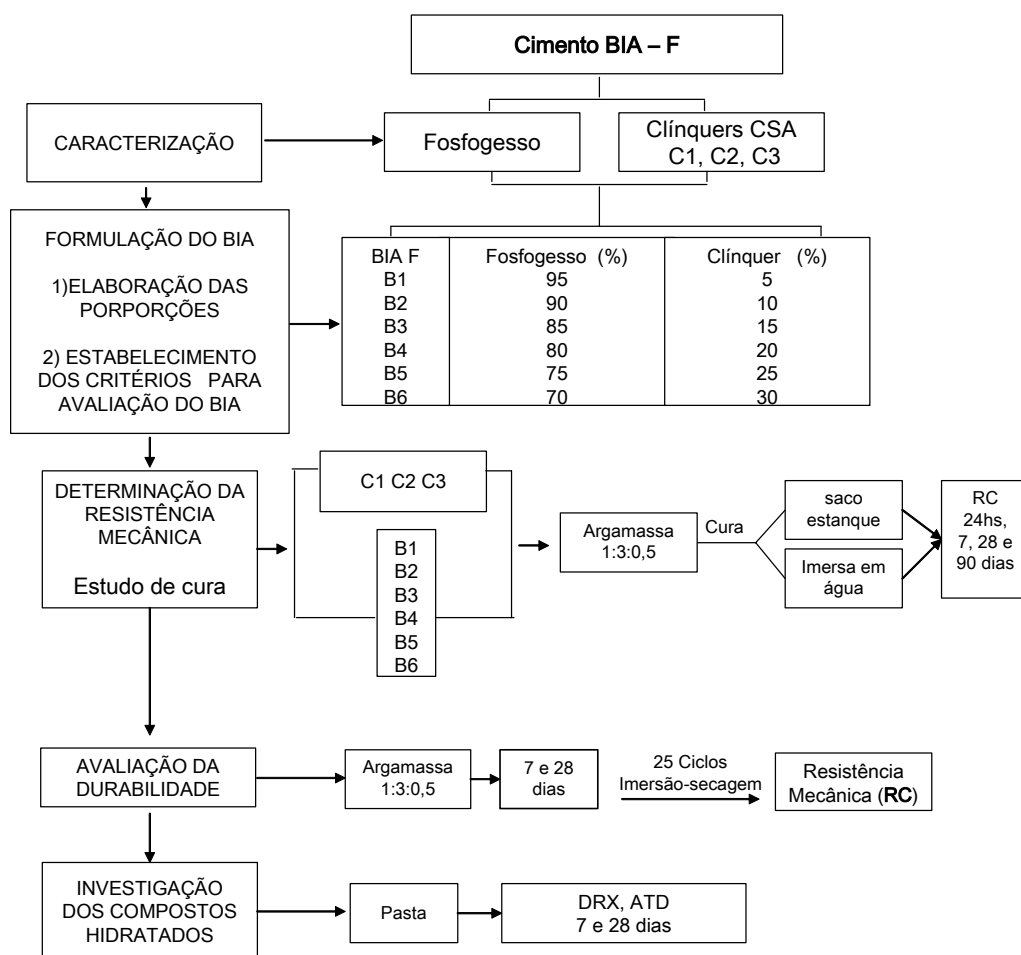


Figura 42: Etapas envolvidas na elaboração e avaliação do cimento BIA-F

Buscando-se obter o máximo consumo fosfogesso, a quantidade de clínquer empregada variou de 5 a 30%, em massa, enquanto que a de fosfogesso variou de 70 a 95%, com intervalos de 5%,

conforme as formulações apresentadas na tabela 8. Três tipos de clínquer sulfo-aluminoso (C1, C2 e C3) com diferentes composições mineralógicas foram testados.

Tabela 8: Formulações estudadas a partir do clínquer C1

Denominação BIA-F	% Fosfogesso	% Clínquer
B1	95	5
B2	90	10
B3	85	15
B4	80	20
B5	75	25
B6	70	30

Inicialmente as seis formulações (B1 à B6) foram estudadas a partir de um único tipo de clínquer sulfo-aluminoso (C1). Para os clínquers C2 e C3 as formulações avaliadas foram somente as de composição B2, B4 e B6.

Esta etapa da pesquisa foi realizada no URGC-Matériaux, no INSA-Lyon. Desta forma, a elaboração das argamassas, a partir do cimento BIA, foi feita de acordo com a norma francesa NF EN 196-1, com areia normalizada AFNOR.

3.4.1.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO

Os cimentos desenvolvidos foram testados em argamassa padrão, nas relações de 1:3 (cimento:areia) e a/c de 0,5, em massa, misturada em argamassadeira, moldada em fôrmas prismáticas de dimensões 4x4x16cm (base x altura x comprimento) e testada quanto à resistência nas idades de 24 horas, 7, 28 e 90 dias de cura.

Dois tipos de cura foram estudados: imersa em água e em saco estanque. O objetivo do primeiro foi verificar se as argamassas obtidas a partir das formulações ricas em fosfogesso permaneceriam insolúveis em água. A cura em saco estanque (selado) foi realizada como comparação, visando avaliar qual dos tipos propiciaria uma melhor hidratação sem a interferência de agentes externos (água, umidade, CO₂...).

As curas estudadas seguiram o procedimento abaixo:

- **cura em saco estanque:** 2 dias após a moldagem as amostras foram retiradas dos moldes e armazenadas em sacos plásticos selados e mantidas em sala climatizada (temperatura de 20°C e 50% de umidade relativa) até a véspera do rompimento, quando então foram retiradas dos sacos mas mantidas em sala climatizada durante 24 horas.

- **cura imersa em água:** a desmoldagem também foi feita com 2 dias após a moldagem. As amostras foram imersas em água e mantidas em sala climatizada (temperatura de 20°C e 50% de umidade relativa), onde permaneceram até a véspera do rompimento. Após, foram também retiradas da água de imersão e mantidas em sala climatizada, ao ar, durante 24 hs.

As argamassas obtidas foram ensaiadas à flexão e à compressão. Para tanto, o procedimento adotado foi o método do Cubo Equivalente, estabelecido pela ASTM 116-90.

De acordo com NEVILLE (1997), como os corpos-de-prova têm seção transversal quadrada (4x4cm), a resistência à compressão pode ser determinada a partir das duas partes do prisma obtidas após a ruptura à flexão, aplicando-se carga por meio de placas quadradas de tamanho igual à seção transversal do prisma (figura 43).



Figura 43: Determinação da resistência: método do cubo equivalente – Prensa do INSA-Lyon

Durante a realização do ensaio assegurou-se que a parte superior dos prismas (face mais irregular) não ficasse em contato com o cutelo do dispositivo de flexão ou com a placa inferior e/ou superior do ensaio de compressão. Neste estudo o número de amostras ensaiadas foi de 3 e 6, para flexão e compressão, respectivamente.

3.4.1.2 AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE

A avaliação da durabilidade foi baseada nos experimentos de ROY *et al.*, (1999). Neste estudo os autores avaliaram a durabilidade de concretos sob ação atmosférica. Para tanto, desenvolveram métodos de aceleração do processo através de ciclos de imersão-secagem com posterior medição da resistência mecânica.

O ensaio consistiu em submeter as amostras curadas a 25 ciclos de imersão/secagem. Cada ciclo correspondeu a 6 horas de exposição em estufa à 60°C e 18 horas subsequentes de imersão em água, mantida em ambiente climatizado (20°C e 50%UR). Este ensaio foi realizado em argamassas padrão em corpos-de-prova prismáticos, de dimensões 4x4x16cm (largura x altura x comprimento) e curados em saco estanque. Ao fim de 7 e 28 dias de hidratação, foram submetidos a 25 ciclos e em seguida rompidos.

3.4.1.3 INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS

Para avaliação da hidratação elaboraram-se pastas em cilindros acrílicos de dimensões de diâmetro (ϕ) = 2 cm e altura (h) = 4 cm. A quantidade de água incorporada foi a necessária para obter trabalhabilidade da pasta e igual a 0,4 (relação água/cimento). As amostras, após desmoldadas, foram mantidas em saco estanque, em sala climatizada (temperatura de 20°C e 50% de umidade relativa), até a véspera das idades desejadas (7 e 28 dias). Interrompeu-se a hidratação secando-se as amostras em estufa à 60°C, durante 24hs e moendo-as a 150 μ m.

As fases hidratadas foram identificadas através da técnica de análise térmica diferencial (ATD) e da técnica de difração aos raios - X (DRX).

Nesta etapa moldaram-se pastas que, após 24 horas, ficaram imersas em água para monitoramento do pH da água de cura, registrando-se valores entre 8,80 e 11,20. Esta medida fez-se necessária para a avaliação quanto à propensão às manifestações biológicas (fungos e bolores), susceptíveis em meios ácidos.

3.4.2 Elaboração do cimento BIA-C

A avaliação do uso do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio, na elaboração do cimento sulfo-aluminoso, foi realizada a partir da resistência mecânica e da formação dos compostos hidratados formados.

Os procedimentos realizados nesta avaliação são exibidos pela figura 44.

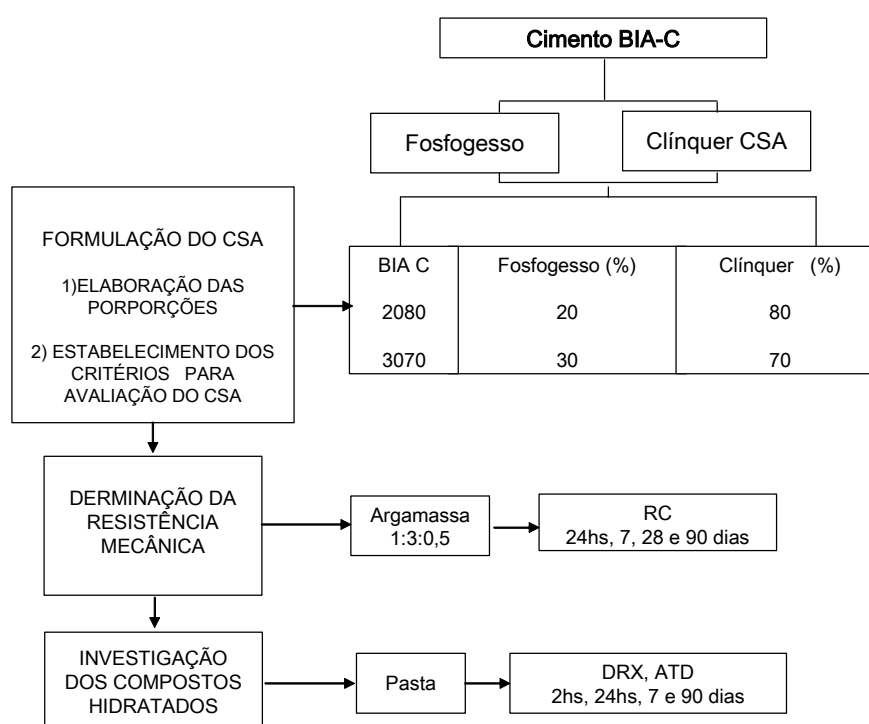


Figura 44: Estudo do fosfogesso para formulação do cimento BIA -C

A determinação da resistência mecânica e a formação dos compostos hidratados foram realizadas conforme já descrito no item 3.4.1.1.

A avaliação da durabilidade para o BIA-C fez-se desnecessária uma vez que as formulações BIA2080 e BIA3070 foram constituídas majoritariamente de clínquer sulfo-aluminoso (80 e 70% respectivamente).

3.5 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO DO LODO GALVÂNICO

O objetivo desta etapa foi avaliar a eficiência do cimento sulfo-aluminoso, obtido a partir de pequenas quantidades de fosfogesso e grandes de clínquer sulfo-aluminoso, de forma a garantir máximas formações de etringita para encapsulamento dos poluentes presentes no lodo galvânico. Portanto, foram empregadas as formulações convencionais do cimento sulfo-aluminoso (BIA-C), ambas obtidas a partir do clínquer sulfo-aluminoso e do fosfogesso:

- a) BIA 2080: 20%fosfogesso.80%clínquer, denominada, **CSA 2080**
- b) BIA 3070: 30%fosfogesso.70%clínquer, denominada, **CSA 3070**

3.5.1 Valorização do lodo galvânico

A figura 45 apresenta as duas vias de valorização do lodo galvânico (**LDG**), estudadas a partir do processo de Solidificação/Estabilização, onde o cimento sulfo-aluminoso (CSA) foi o aglutinante testado.

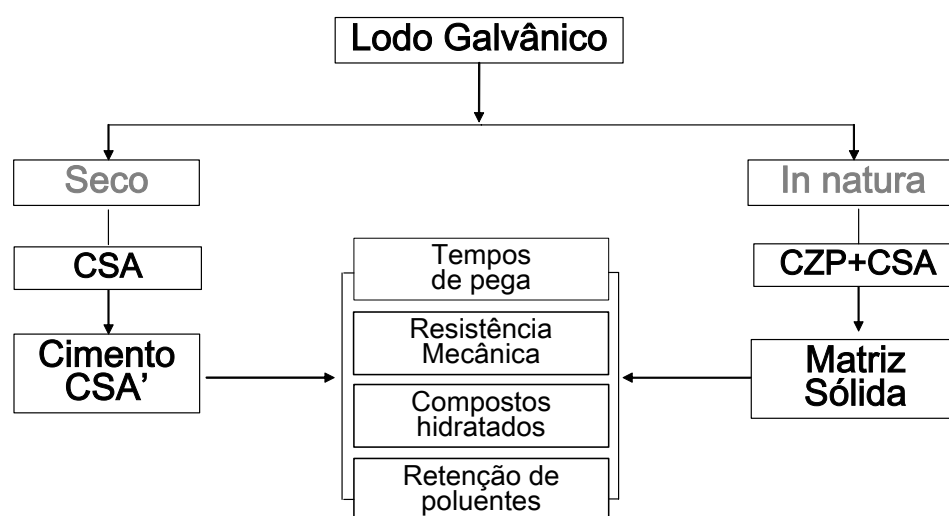


Figura 45: Vias de valorização do lodo galvânico através do cimento sulfo-aluminoso

A primeira via de valorização objetivou a obtenção de um cimento sulfo-aluminoso contendo lodo galvânico (CSA') e por isto este foi previamente secado e moído. Na realidade, neste caso, o processo empregado refere-se à estabilização do lodo galvânico. Já a segunda diz respeito ao processo de Solidificação/Estabilização do lodo galvânico, no estado *in natura* onde, além do

aglutinante (CSA), a cinza pesada (CZP) foi igualmente empregada na elaboração da matriz sólida (MS).

Todo o estudo de valorização do LDG foi realizado com o clínquer sulfo-aluminoso C2, com exceção da determinação dos tempos de pega e resistência mecânica à compressão, em que o clínquer C1 foi utilizado no caso do CSA'.

3.5.1.1 EMPREGO DO LODO GALVÂNICO SECO: OBTENÇÃO DO CIMENTO CSA'

O lodo galvânico (**LDG**) foi previamente secado (50°C) e moído (80 µm) obtendo-se, desta forma, um produto de superfície específica B.E.T bastante elevada, de 19,5 cm²/g. Este procedimento foi adotado buscando-se aumentar a reatividade das partículas, fator positivo no processo de estabilização (PARK, 1999, SHIH e LIN, 2003).

O LDG seco foi então empregado como adição, como substituição parcial ao cimento sulfo-aluminoso (CSA) em 25%, em massa, constituindo desta forma um cimento CSA' (CSA'=25%LDG + 75%CSA).

A quantidade de 25% foi determinada em função da presença de cálcio no lodo galvânico (LDG). A norma francesa P18-305 estipula quantidades máximas de adições ao cimento Portland Comum (CPC) que variam em função da natureza destas. Para aquelas de composição calcárias, o teor máximo permitido é de 25%, ou teor (T) de 0,25, diante da condição de alcançar um índice mínimo de resistência de 0,71, conforme a equação 31:

$$T = \frac{A}{A + C} \leq 0,25 \quad (31)$$

Onde:

A = quantidade de adição (em massa)

C = quantidade de cimento Portland comum (em massa)

T = teor de adição

Com o objetivo de adicionar o máximo possível de LDG ao cimento sulfo-aluminoso, o teor (T) foi fixado em 0,25 e, portanto, o CSA' (cimento sulfo-aluminoso com adição) foi composto de 25% de LDG e 75%CSA.

A figura 46 apresenta as etapas envolvidas na elaboração do cimento CSA', obtido a partir das duas formulações de CSA (CSA2080 e CSA3070) e do lodo galvânico seco.

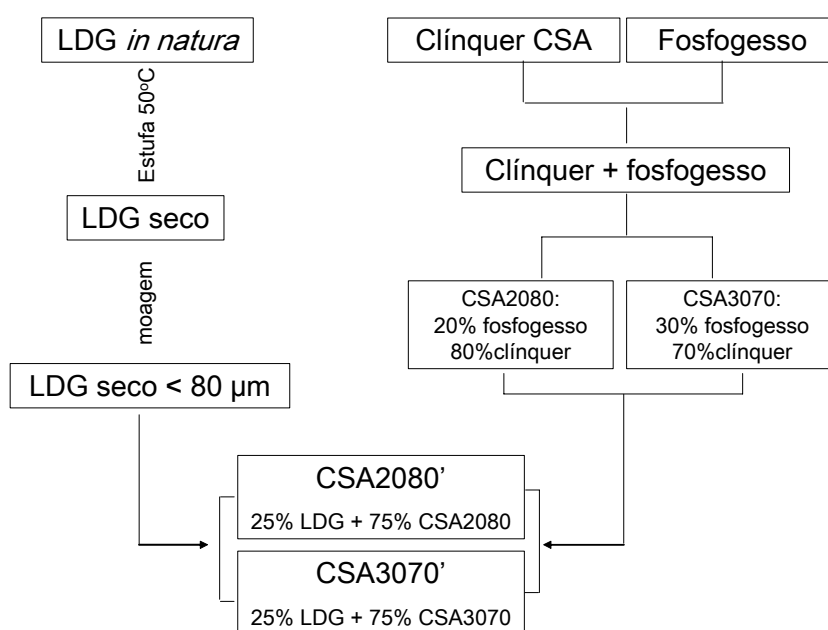


Figura 46: Elaboração do cimento CSA'

3.5.1.2 EMPREGO DO LODO GALVÂNICO *IN NATURA*: OBTENÇÃO DA MATRIZ SÓLIDA

O lodo galvânico (LDG) foi empregado *in natura* e, além do CSA, a cinza pesada (CZP) foi utilizada. A estrutura porosa e o aspecto esponjoso da CZP foram evidenciados por *CHERIAF et al.*, (1999), conforme citado na literatura. Em função da sua elevada capacidade de retenção de água, o uso da CZP visou à absorção da fração líquida do LDG ($h = 80\%$) e dos eventuais contaminantes nela presentes. Desta forma, além da possibilidade de retenção dos poluentes em suas partículas, o pré-tratamento minimizaria a ação dos metais presentes no LDG no processo de hidratação do CSA. A elaboração da matriz sólida (MS) foi feita de acordo com os itens abaixo:

i) Quantidade de cinza pesada (CZP)

O conteúdo de cinza pesada foi determinado em função da quantidade de LDG. O objetivo foi adotar uma porção de cinza capaz de propiciar a absorção da fração líquida do lodo, caracterizando uma mistura solta e seca. Para tanto, três dosagens foram testadas, com proporcionamento unitário entre a CZP e o LDG de 1:1,00; 1:1,25 e 1:1,50 (CZP:LDG), em que a primeira foi a que proporcionou o aspecto desejado.

ii) Quantidade de cimento (CSA) e relação água cimento (a/c)

A quantidade de cimento para elaboração da matriz sólida (MS) foi idêntica àquela empregada na valorização via seca, (item 3.5.1.1), na formulação do CSA', ou seja, uma relação CSA/LDG de 3, considerando a umidade, conforme a equação 32:

$$\frac{CSA}{LDG \times (1 - h)} = 3 \quad (32)$$

Observa-se que o denominador da equação refere-se ao conteúdo de lodo seco ($LDG_{seco} = LDG_{natura} \times (1 - h)$). A relação a/c foi de 0,5, igual a empregada na valorização via seca.

O proporcionamento da matriz sólida (MS) foi feito em massa uma vez que, em função da natureza pastosa do LDG, a dosagem em volume, torna-se complicada. O produto resultante foi, portanto, constituído de 38,5%LDG_38,5CZP_23%CSA, ou seja, 77% de resíduo (LDG + CZP).

A figura 47 resume as etapas realizadas para elaborar a matriz sólida a partir das duas formulações de CSA (2080 e 3070), do lodo galvânico (LDG) e da cinza pesada (CZP).

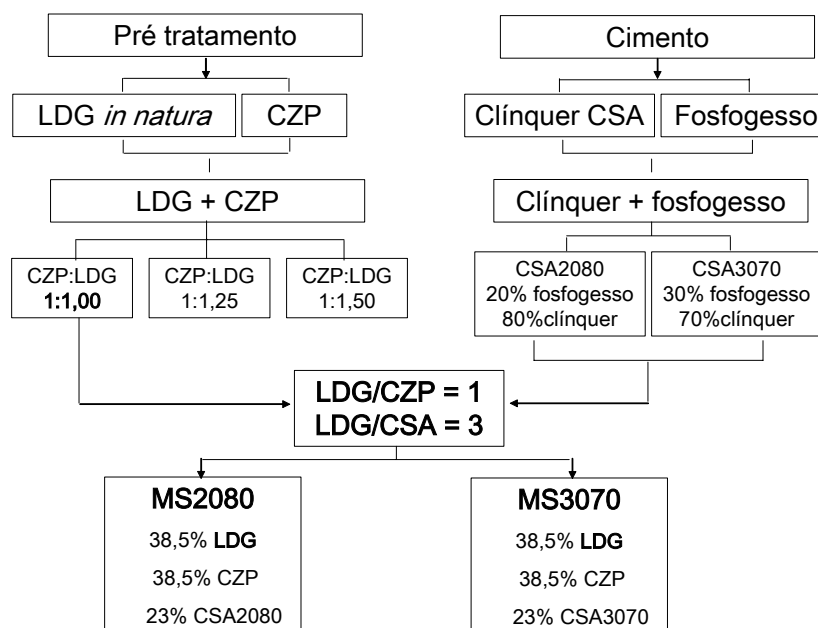


Figura 47: Elaboração das matrizes sólidas (MS)

3.5.2 Experimentos realizados

Os produtos obtidos a partir das duas vias de valorização (CSA' e matrizes sólidas - MS) foram estudados quanto às fases formadas (hidratos) e às fases consumidas. Os tempos de pega, a resistência mecânica e o potencial de lixiviação e a solubilização dos elementos potencialmente tóxicos também foram determinados.

Para tanto, os produtos de valorização obtidos, MS e CSA', foram comparados a produtos de referência (pastas e argamassas) sem LDG e sem CZP. A figura 48 exibe onde foram realizadas as medições e as referências utilizadas para cada um, conforme a propriedade medida.

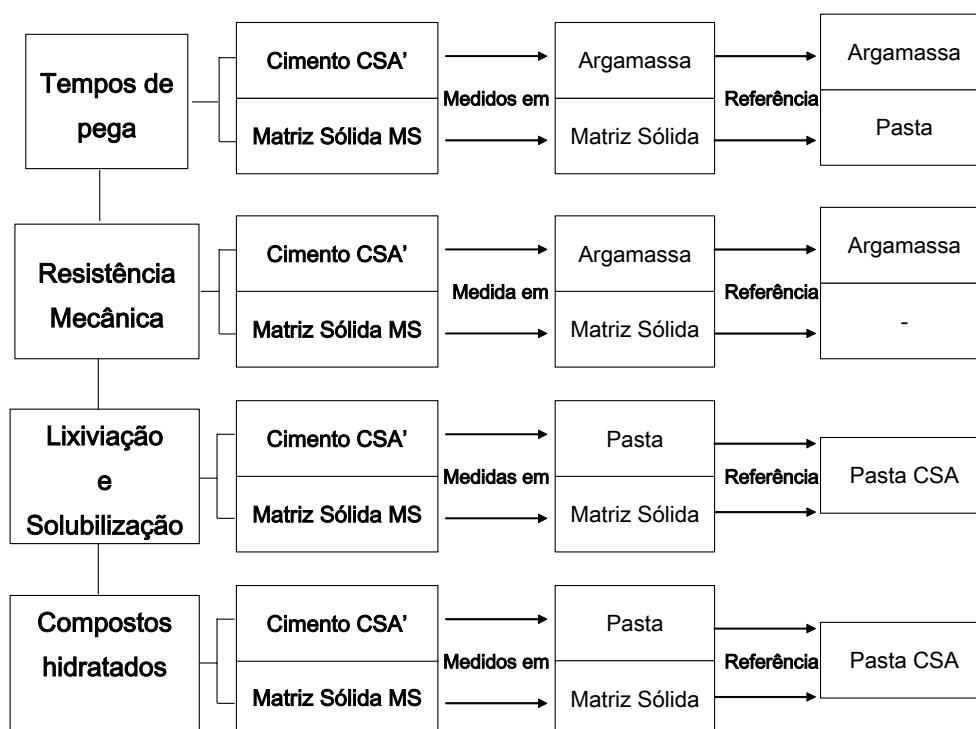


Figura 48: Experimentos realizados com o cimento CSA' e com a matriz sólida MS

i) Confeção das argamassas de CSA'

A resistência mecânica do CSA' (25%LDG + 75%CSA) foi determinada a partir de argamassas normalizadas 1:3:0,5, de acordo com a norma francesa NF EN 196-1, referente à determinação de resistência de cimentos e realizadas no URG- Matériaux, no INSA de Lyon.

O espalhamento (flow test) foi mantido igual ao das suas referências (argamassas-padrão a partir do CSA puro) sendo possível através do emprego de superplastificante. A mistura foi realizada em argamassadeira normalizada

ii) Confeção das Matrizes Sólidas (MS)

Inicialmente a cinza pesada (CZP) e o lodo galvânico (LDG) foram misturados e deixados em repouso por 24hs em saco estanque, visando à absorção da fração líquida do resíduo pela CZP. Passado este período, a água de amassamento ($a/c = 0,5$) e o CSA foram separadamente homogeneizados durante 1 minuto (velocidade baixa), para a formação de uma pasta que imediatamente foi adicionada à mistura LDG_CZP e novamente misturados durante 3 minutos (1 minuto em velocidade baixa e os 2 seguintes em alta). A figura 49 exhibe os passos para a moldagem da matriz sólida.

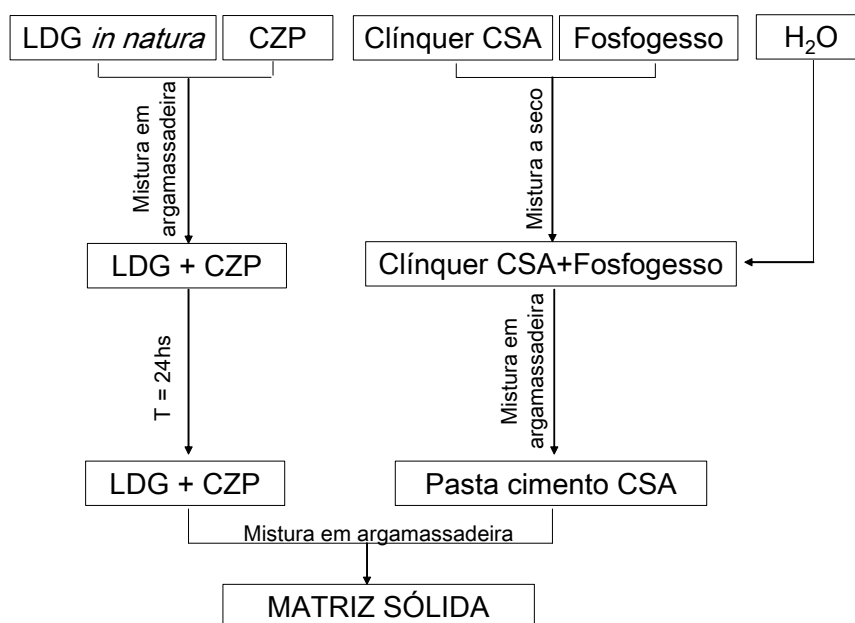


Figura 49: Mistura das matérias primas envolvidas na elaboração da matriz sólida

iii) Confeção das Pastas

As pastas de referência e as pastas de CSA' foram moldadas manualmente, com relação a/c de 0,4, fixada em função da consistência, e moldadas em micro-cilindros ($\Phi = 3$ cm, $h = 4,5$ cm).

3.5.2.1 TEMPOS DE PEGA

A medição dos tempos de pega das argamassas de CSA' (25%LDG + 75%CSA), das matrizes sólidas (MS) e das suas respectivas referências, foi realizada com a agulha de Vicat, de acordo com a NBR 7215, considerando-se o início quando a agulha permanece a 2 mm da placa do fundo e o fim a 38 mm.

3.5.2.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

i) Argamassas de Referência e argamassas CSA'

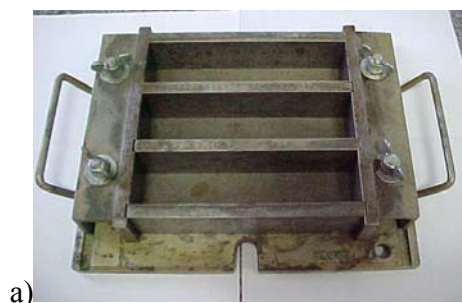
A confecção dos corpos de prova foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- Moldagem: mistura em argamassadeira e adensamento em mesa de choques ' flow table', em duas camadas de 60 golpes cada, e moldada em fôrmas prismáticas de dimensões 4x4x16 cm.
- Cura: saco estanque em sala climatizada (20°C e 50% UR) até idade de ensaio
- Idade de rompimento: 24hs, 3, 7, 28 e 90 dias.

ii) Matrizes Sólidas MS (CSA + LDG in natura + CZP)

A confecção dos corpos-de-prova foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- Moldagem: mistura em argamassadeira, adensamento em mesa vibratória, em duas camadas durante dois minutos, e moldada em fôrmas prismáticas de dimensões 4x4x16 cm (figura 50).
- Cura: saco estanque em sala climatizada (20°C e 50%RH) até idade de ensaio
- Idade de rompimento: 24hs, 3, 7, 28 e 90 dias.



(a) Molde prismático



(b) Mesa vibratória

Figura 50: Equipamentos empregados na confecção dos corpos-de-prova das matrizes sólidas (MS)

As argamassas obtidas a partir do CSA' (75%CSA + 25%LDG_{seco}) e as matrizes sólidas (CSA+LDG_{in natura}+CZP) foram ensaiadas à flexão e à compressão. Para tanto, o procedimento adotado foi método do Cubo Equivalente, conforme citado anteriormente no item 3.4.1.1.

3.5.2.3 LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

3.5.2.3.1 Condições de ensaio

A eficiência do cimento sulfo-aluminoso e da cinza pesada quanto à retenção dos poluentes presentes no lodo galvânico foi avaliada por meio de ensaios de lixiviação e solubilização, conforme a NBR 10005 e 10006 (1987), respectivamente. Durante os ensaios fez-se o acompanhamento do pH, da condutividade e da resistividade elétrica.

Para a lixiviação não foi realizada a adição de ácido para correção do pH, uma vez que a condição ácida (pH igual a 5), exigida pela norma, não condiz com a proposta de aplicação do CSA' e da MS deste estudo. Além disto, o monitoramento do pH, da condutividade e da resistividade elétrica ao longo do ensaio ficaria comprometido. Para estas medidas foram empregados o pHmetro DM2 e o condutímetro DM 31, ambos da Digimed, do laboratório ValoRes.

As condições dos ensaios foram as seguintes:

i) Lixiviação

- material ensaiado com granulometria inferior a 9,5mm;
- lixiviante: água destilada e deionizada (água DD);
- relação água/sólido = 16;
- tempo de agitação (em orbital) = 24hs.

ii) Solubilização

- amostra monolítica (cilindro);
- solvente: água destilada e deionizada (água DD);
- relação água/sólido = 4;
- tempo de ensaio = 7 dias.

3.5.2.3.2 Preparação das amostras

As amostras foram confeccionadas em micro-cilindros (figura 51a) e mantidas nos moldes em ambiente climatizado (20°C e 50%UR) até idade de ensaio. A interrupção da hidratação fez-se por secagem em estufa à 60°C, durante 24 hs.

Para o ensaio de lixiviação, atingida a idade desejada, as amostras cilíndricas (figura 51b) foram fragmentadas até granulometria inferior a 9,5 mm (figura 51c), imersas em água e submetidas à agitação. Para o teste de solubilização o cilindro foi imerso diretamente na água e não houve agitação.



Figura 51: Moldes cilíndricos (a) e amostras submetidas ao ensaio de solubilização (b) e lixiviação (c)

As seguintes pastas e matrizes sólidas foram avaliadas:

- 1 Ref2080: Pasta Referência CSA 2080 (20%fosfogesso e 80%clínquer)
- 2 Ref3070: Pasta Referência CSA 3070 (30%fosfogesso e 70%clínquer)
- 3 LDG 2080: CSA'2080 (75%CSA2080 + 25%LDG_{seco})
- 4 LDG 3070: CSA'2080 (75%CSA3070 + 25%LDG_{seco})
- 5 MS 2080: Matriz sólida CSA 2080 (LDG_{natura}+ CZP + CSA2080)
- 6 MS 3070: Matriz sólida CSA 3070 (LDG_{natura} + CZP + CSA3070)

3.5.2.3.3 Análise química

Para o ensaio de lixiviação, as pastas foram testadas com 2, 18, 24 hs e 3, 7, 28 e 90 dias.

Além da determinação quantitativa e qualitativa dos elementos presentes na solução (lixiviado), as pastas e matrizes sólidas tiveram suas composições químicas determinadas anteriormente e após o ensaio (material retido no filtro), para que fossem verificadas possíveis modificações decorrentes do teste.

Todas as análises, tanto das pastas quanto dos lixiviados, foram determinadas através da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX), modelo 700 da Shimadzu do laboratório ValoRes (figura 52).



Figura 52: Aparelho EDX do laboratório ValoRes empregado nas análises químicas

Para a determinação da composição química no EDX das amostras sólidas (pastas matrizes sólidas antes e após o ensaio de lixiviação) as amostras foram secadas em estufa ventilada, na temperatura de 60°C e, em seguida, moídas a 150 μm e compactadas em pastilhas cilíndricas, de 2g e 2cm de diâmetro, sob pressão de 4kgf/mm². A figura 53 a seguir apresenta uma pastilha da matriz sólida com 90 dias de idade.



Figura 53: Pastilha prensada da matriz sólida (MS 3070) aos 90 dias de hidratação

Para a análise do lixiviado, logo após o término do ensaio, as amostras foram filtradas, a vácuo, em membrana Whatman 40, sem cinzas. Em seguida, uma pequena quantidade foi transferida para o porta amostra (figura 54a), fazendo-se a análise qualitativa e quantitativa (figura 54b).



Figura 54: Porta amostra usado na análise do lixiviado (a) e análise do lixiviado no EDX (b)

Os lixiviados das amostras com 28 dias de hidratação foram avaliados quantitativamente por ICP-MS, quanto à presença do Cr, principal poluente do LDG. Tal procedimento foi realizado em função da precisão desta técnica (concentrações em ppt).

Em função dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, fez-se a escolha das pastas e das idades a serem analisadas por ICP-MS, quanto à presença do Cr. Para a análise a solução obtida do ensaio foi igualmente filtrada em membrana Whatman 40 sem cinzas. O equipamento empregado foi um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, marca Perkin-Elmer SCIEX, modelo Elan 6000, sendo a introdução das amostras efetuadas por nebulização pneumática.

A figura 55 exibe o procedimento adotado para as análises de lixiviação e solubilização.

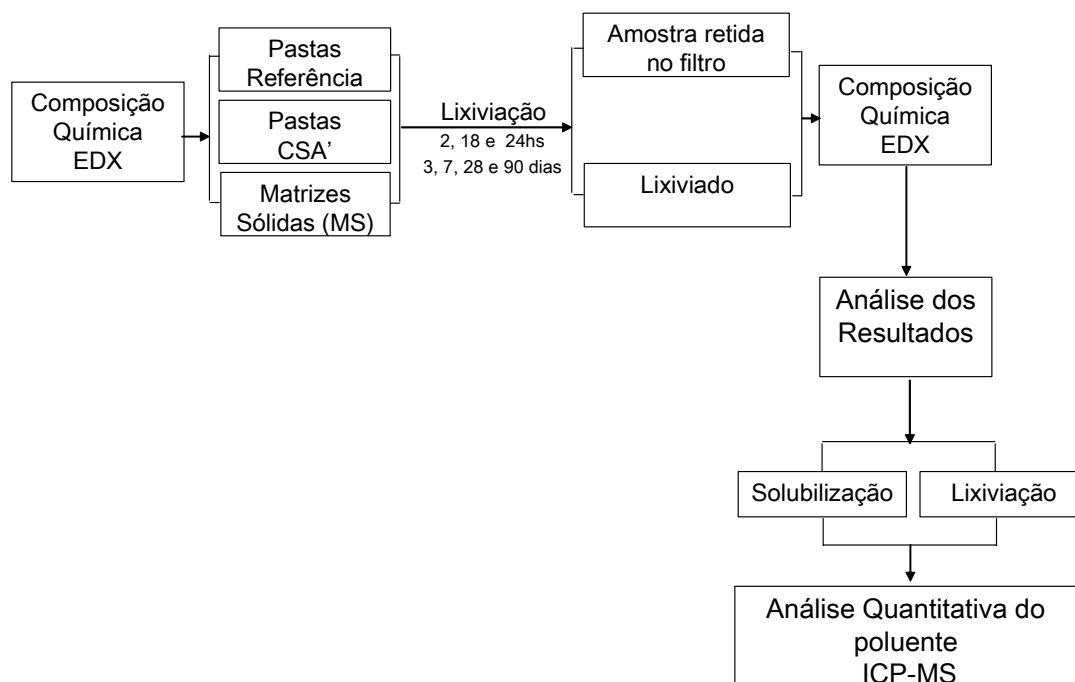


Figura 55: Procedimento para avaliação da retenção dos poluentes das pastas de CSA' e nas matrizes sólidas (MS)

3.5.2.4 INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS

3.5.2.4.1 DRX. ATD e MEV

Além da determinação da composição química das pastas hidratadas, as amostras também foram submetidas aos ensaios de difração aos raios-x (DRX), de análise térmica diferencial (ATD) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de identificar as fases hidratadas formadas.

Para a DRX e a ATD, a análise foi feita em pó (150 µm) após secagem em estufa ventilada na temperatura de 60°C nas idades de 2hs, 24hs, 7 dias e 90 dias. Estes tempos foram escolhidos visando acompanhar a formação dos hidratos ao longo do tempo, considerando a rápida hidratação do cimento sulfo-aluminoso. Os equipamentos foram os mesmos empregados na caracterização das matérias-primas (item 3.2.2.)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada na observação e análise microestrutural das pastas hidratadas. Através deste ensaio, é possível obter informações a respeito da morfologia ou do estado cristalino das partículas, além da verificação da presença de pequenos teores de elementos e compostos não detectáveis pela difração aos raios-X. Para tanto, fragmentos das pastas hidratadas foram secados em estufa ventilada, à 60°C, e recobertos com uma camada de ouro (Au).

O aparelho usado foi o microscópio eletrônico de varredura - MEV, modelo PHILIPS XL30, equipado com micro-sonda do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

As idades de hidratação estudadas foram de 2hs e 90 dias, buscando verificar as possíveis modificações químicas e morfológicas ao longo do processo de hidratação cimento sulfo-aluminoso.

3.5.2.4.2 Água combinada AC

A perda de massa ao fogo (PF) das pastas de referência, da pasta de CSA' e das matrizes sólidas foi obtida durante a varredura na análise térmica diferencial (ATD), a partir de 0,600g de amostra. O valor de perda de massa ao fogo (PF) obtido na ATD corresponde à perda de massa ao fogo das matérias primas (PF_{mp}) e à água combinada (AC), conforme equação 33.

Sabendo-se que:

$$PF = PF_{mp} + AC \quad \text{ou} \quad AC = PF - PF_{mp} \quad (33)$$

O cálculo da perda de massa ao fogo das matérias primas (PF_{mp}) para cada uma das pastas analisadas é mostrado pela equações 34 - 39, a seguir:

Pasta Referência

$$PF_{Ref2080} = 0,2xPF_{fof} + 0,8xPF_{clínquer} \quad (34)$$

$$PF_{Ref3070} = 0,3xPF_{fof} + 0,7xPF_{clínquer} \quad (35)$$

Pasta CSA' (25%LDG + 75%CSA)

$$PF_{CSA2080'} = 0,25x PF_{Ref2080} + 0,75xPF_{LDG} \quad (36)$$

$$PF_{CSA3070'} = 0,25x PF_{Ref3070} + 0,75xPF_{LDG} \quad (37)$$

Matriz Sólida - MS (38,5LDG + 38,5CZP + 23%CSA)

$$PF_{MS2080} = (0,385xPF_{LDG})x(1-h) + 0,385xPF_{CZP} + 0,23x PF_{Ref2080} \quad (38)$$

$$PF_{MS3070} = (0,385xPF_{LDG})x(1-h) + 0,385xPF_{CZP} + 0,23x PF_{Ref3070} \quad (39)$$

Onde :

PF_{fof} = Perda de massa ao fogo do fosfogesso

$PF_{clínquer}$ = Perda de massa ao fogo do clínquer

PF_{LDG} = Perda de massa ao fogo do logo galvânico

PF_{CZP} = Perda de massa ao fogo da cinza pesada

h = umidade do LDG

3.6 EFICIÊNCIA DO CSA QUANTO AO ENCAPSULAMENTO DO CROMO

De acordo com os ensaios de caracterização e a bibliografia, o cromo é o principal poluente presente no lodo galvânico (LDG). Considerando seus dois estados de oxidação, Cr^{+3} e Cr^{+6} , sabe-se que o último, além de ser prejudicial à saúde, é o mais solúvel e, portanto, mais difícil de ser retido na matriz cimentícia. O objetivo desta etapa é, portanto, avaliar separadamente a capacidade de retenção do cromo, em ambos os estados de oxidação, por meio de sais sintéticos.

A figura 56 exibe os procedimentos envolvidos nesta etapa.

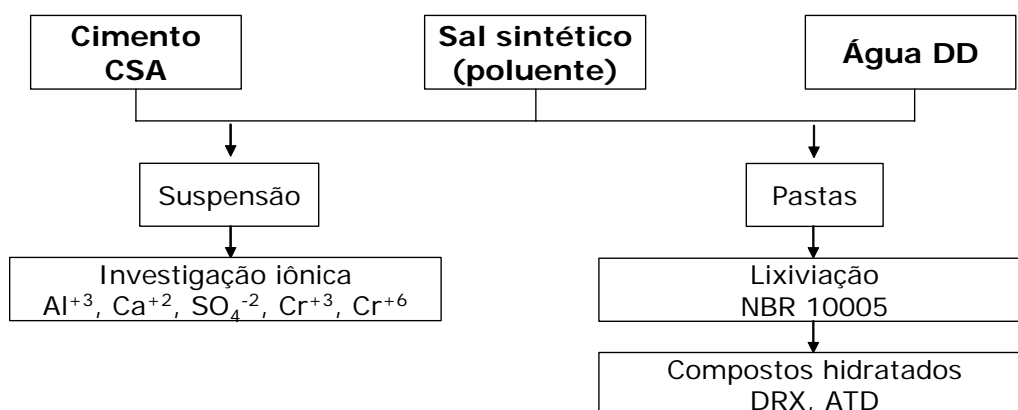


Figura 56: Etapas envolvidas na avaliação do cimento sulfo-aluminoso quanto à retenção do poluente

3.6.1 Investigação iônica

A alteração da cinética dos principais íons envolvidos no consumo de yelimita e gipsita e na formação da etringita, nas primeiras horas de hidratação do cimento sulfo-aluminoso – CSA (Al^{+3} , Ca^{+2} , SO_4^{-2}), foi investigada quando em presença do cromo (Cr), através de sais sintéticos.

Para avaliar os dois estados de oxidação do cromo os sais sintéticos empregados foram: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os dois primeiros referem-se ao estado hexavalente e o último ao trivalente. A presença de Na e Cl não foi uma preocupação quanto à mudança na velocidade de hidratação, haja vista as pequenas quantidades empregadas (0,002% para Na e 0,014% para Cl).

Neste estudo o clínquer sulfo-aluminoso empregado foi o C1 e as formulações do cimento as mesmas estudadas anteriormente: CSA2080 (20%fosfogesso e 80%clínquer) e CSA3070 (30%fosfogesso e 70%clínquer).

Realizaram-se ensaios de condutividade com o objetivo de investigar como e em quais tempos a presença do cromo influencia a dissolução dos íons. Para tanto, os sais de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram separadamente incorporados às amostras de CSA em quantidade de 0,024 mol de Cr/Kg de CSA (THEVENIN, 1996). Amostras de referência (sem sais) foram igualmente ensaiadas.

A figura 57 refere-se à foto do aparelho de medição de condutividade do URGC-Matériaux do INSA/Lyon. Ele permite medir simultaneamente a condutividade de várias suspensões de cimento ou de outra natureza, durante agitação. Cada célula cilíndrica é equipada com dois eletrodos, os quais permitem a medida da condutividade da solução, e um dispositivo para agitação das soluções durante a duração do ensaio.

A parte líquida da suspensão foi composta pela água deionizada sendo os sais foram previamente diluídos em toda a água prevista. Em seguida, o cimento foi lançado na solução sendo a relação a/c igual a 4, bastante diluída.

A duração total do ensaio foi de 15hs e as determinações iônicas efetuadas conforme as variações observadas ao longo das curvas de condutividade, obtidas numa primeira varredura e avaliadas por ICP-OES.



Figura 57: Aparelho de medição da condutividade do INSA/Lyon

3.6.2 Determinação do potencial de lixiviação

A eficiência do cimento sulfo-aluminoso quanto à retenção do cromo, em ambos os estados de oxidação, foi igualmente avaliada por meio de ensaios de lixiviação nas duas formulações anteriormente estudadas: CSA 2080 (20 fosfogesso e 80% clínquer) e CSA 3070 (30 fosfogesso e 70% clínquer).

Realizaram-se ensaios em pastas de CSA contendo sais sintéticos de cromo. A quantidade de Cr introduzida nas pastas, por meio de sais sintéticos foi de 8%, estipulada respeitando-se duas condições:

- 1 - *Solubilidade do sal sintético*: a quantidade pré-determinada não deveria causar sua precipitação na água de amassamento,
- 2 - *Quantidade presente no LDG*: a concentração de cromo não deveria ultrapassar a quantidade presente no LDG.

Em função de quantidade de sal ser bastante elevada, o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi empregado em substituição ao $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para avaliação do Cr^{+3} , uma vez que o nitrato não influencia na velocidade de reação, diferente do Cl. A avaliação do cromo hexavalente foi realizada através do $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A partir das duas formulações de cimento sulfo-aluminoso (CSA2080 e CSA3070) foram moldadas pastas com relação a/c = 0,4 contendo sais sintéticos. A quantidade de cromo foi a mesma nas quatro pastas e calculada em função da massa molecular do sal. As quantidades de materiais empregadas nas pastas contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} são exibidas pela tabela 9:

Tabela 9: Material empregado na confecção das pastas de CSA (g)

Material	CSA2080		CSA3070	
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{+3}$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{+6}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{+3}$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{+6}$
Clínquer	80	80	70	70
Fosfogesso	20	20	30	30
Sal	50	29,25	50	29,25
Água	40	40	40	40

Percebe-se que para obter a mesma concentração de cromo nas 4 pastas, a quantidade de nitrato de cromo (correspondente ao Cr^{+3}) foi superior à de cromato de sódio (correspondente ao Cr^{+6}).

Para a confecção das pastas, diluiu-se previamente o sal sintético na água de amassamento. O clínquer e o fosfogesso foram misturados separadamente a seco, recebendo em seguida a água de amassamento com sal sintético. A mistura da pasta realizou-se de forma manual sendo, na seqüência, moldada em micro-cilindros plásticos com dimensões de 3 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura evitando, assim, a carbonatação das pastas hidratadas.

Após moldagem, mantidas em ambiente climatizado (20°C e 50%UR) até idade de ensaio de 28 dias e 90 dias, foram quebradas até granulometria inferior a 9,5 mm e submetidas ao ensaio.

Pastas de referência (sem sal sintético) de mesma relação água/cimento (a/c) foram igualmente moldadas a fim de verificar as diferenças causadas pela presença do sal.

Realizou-se o ensaio conforme a NBR 10005, entretanto, não se procedeu a adição de ácido, conforme já descrito em 3.5.2.3. A análise do lixiviado foi realizada através da técnica de energia dispersiva de raio X (EDX), também descrita em 3.5.2.3.

O monitoramento do pH, da condutividade e da resistividade elétrica ao longo do ensaio também foi realizado (figura 58b). Igualmente aos ensaios de lixiviação anteriormente efetuados, as pastas tiveram sua composição química determinada anteriormente e após o ensaio de lixiviação, pela técnica de espectrometria de energia dispersiva (figura 58a).

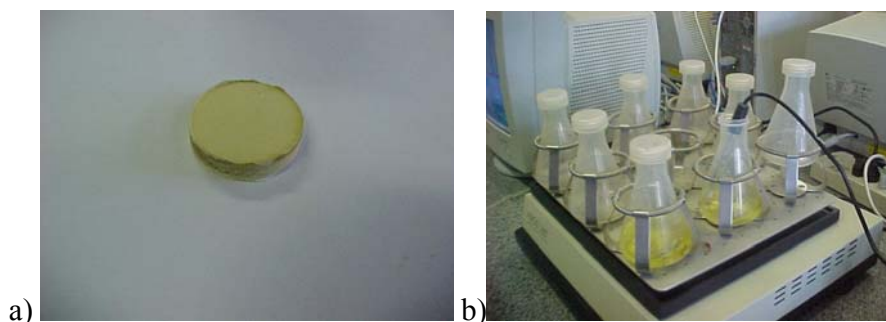


Figura 58: Pastas de CSA com Cr^{+6} : Pastilha utilizada no EDX (a) Ensaio de lixiviação (b)

3.6.3 Determinação dos compostos hidratados

Anteriormente ao ensaio de lixiviação, as amostras foram submetidas aos ensaios de difração aos raios-X (DRX) e de análise térmica diferencial (ATD) aos 28 dias de idade. Para tanto, foram secadas em estufa ventilada na temperatura de 60°C e, em seguida moídas a 150 μm . Os equipamentos e condições de ensaio foram os mesmos já descritos no item 3.5.2.4.1.

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 Resíduo tratado: Lodo galvânico

O lodo galvânico (LDG) é um resíduo industrial, originado do tratamento de superfície em serviço de cromagem.

O LDG empregado neste estudo é oriundo de uma empresa brasileira, situada no município de Palhoça, no Estado de Santa Catarina. A produção deste resíduo é de 5t/ano e atualmente vem sendo eliminado em aterros de classe II.

A figura 59 mostra seu aspecto *in natura*, (figura 59a) e após secagem e moagem à 80 μ m (figura 59b).

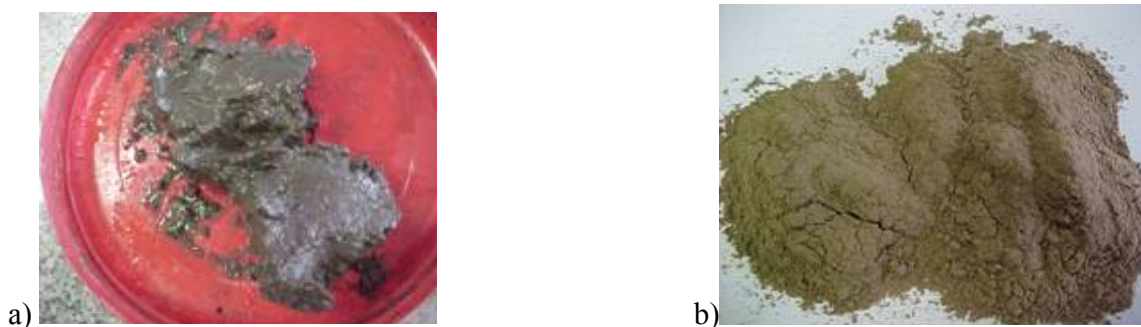


Figura 59: Aspecto do lodo galvânico *in natura* (a) e após secagem e moagem (b)

A composição química do lodo galvânico é apresentada no espectrograma, pela figura 60, e tabela 10.

Tabela 10 Composição química: Lodo galvânico (LDG)

Óxidos	Quantidade (%)	Desvio padrão - σ
SiO ₂	17,534	0,118
Al ₂ O ₃	16,946	0,279
CaO	14,295	0,048
Cr ₂ O ₃	6,295	0,029
K ₂ O	2,452	0,077
MgO	1,754	0,226
Fe ₂ O ₃	1,645	0,013
CuO	1,496	0,008
Na ₂ O	1,297	0,680
Sc ₂ O ₃	1,094	0,011
P ₂ O ₅	1,059	0,065
NiO	0,439	0,005
TiO ₂	0,271	0,014
SO ₃	0,185	0,003
ZnO	0,120	0,003
Cl	0,059	0,001
SrO	0,047	0,001
ZrO ₂	0,012	0,001
PF	33,000	-----

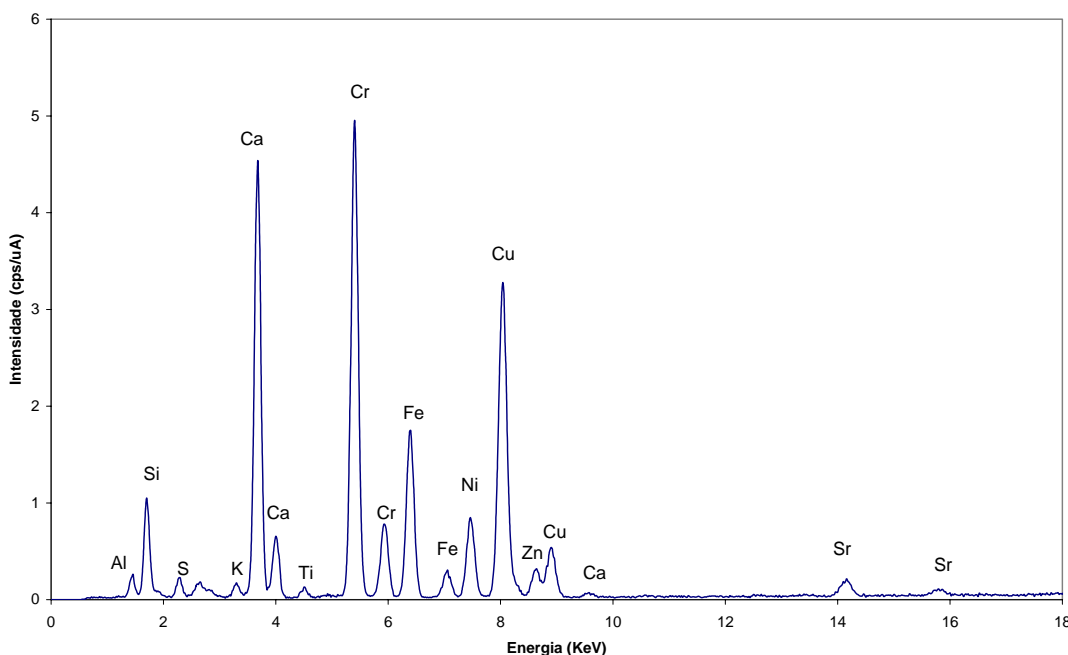


Figura 60: Espectrograma do lodo galvânico (LDG) seco

Os principais elementos são a sílica (SiO_2) a alumina (Al_2O_3) e a cal (CaO), responsáveis por pouco menos que 50% da constituição do lodo galvânico (LDG).

São constatadas as presenças de Zn, Cu, Ni, Ti e Cr como metais pesados destacando-se o último por apresentar quantidade bastante significativa, de quase 7%, quando em forma de óxido (Cr_2O_3).

Diante da importante quantidade de Cr, ensaios de lixiviação e de solubilização, segundo a NBR 10005 e 10006, respectivamente, foram realizados no lodo galvânico visando determinar o potencial de eliminação deste metal. A tabela 11 apresenta as concentrações encontradas, determinadas por ICP-MS.

Tabela 11: Concentrações de Cr total nos extratos dos ensaio de lixiviação e solubilização do LDG em ppm

Solubilização	Lixiviação*	Limites NBR 10004	
		Solubilização	Lixiviação
0,5	2,3	0,05	5,00

* sem adição de ácido acético

Os teste mostram que no ensaio de solubilização a concentração de Cr no lodo galvânico ultrapassou o limite estipulado pela norma NBR 10004.

As figuras 61 e 62 apresentam os gráficos referentes às medidas de condutividade e de resistividade, obtidas durante a realização destes ensaios.

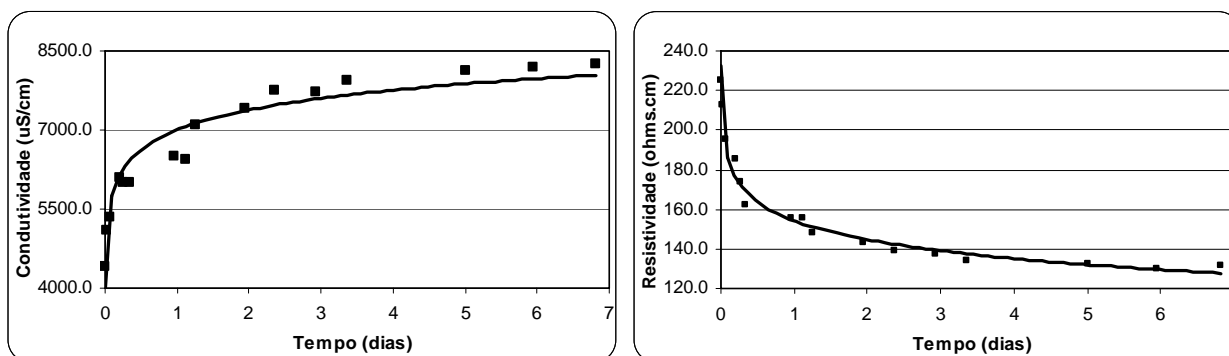


Figura 61: Medidas de condutividade e resistividade realizadas durante o ensaio de solubilização

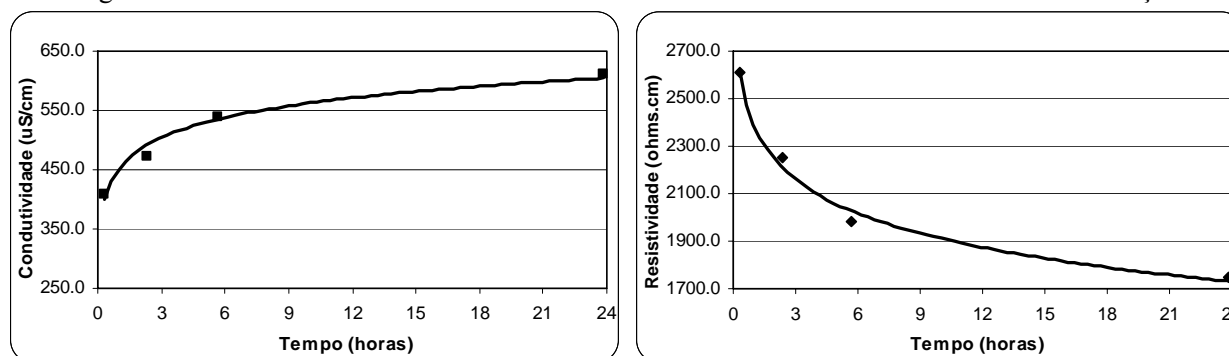


Figura 62: Medidas de condutividade e resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação

Comparando-se as figuras pode ser constatado que o ensaio de solubilização propicia valores mais altos de condutividade, indicando que para esta condição a dissolução dos íons é maior. Os valores inferiores de resistividade confirmam esta observação. Para ambos os parâmetros de medida a diferença existente entre os ensaios é de cerca de 10x.

O fato do ensaio de solubilização ter sido realizado em base seca e a lixiviação, no lodo úmido (*in natura*), pode ter propiciado maior dissolução de íons. Além disto, a quantidade de água em relação à amostra, no ensaio de solubilização, é 4 vezes menor, propiciando uma maior concentração de íons e, portanto, valores maiores de condutividade.

Durante o ensaio de solubilização o valor do pH variou de 7,4 a 8,1, e de 7,0 a 7,8 para o da lixiviação.

O gráfico da figura 63 mostra a difração aos raios X (DRX) obtida de uma amostra de lodo seco. A DRX revela unicamente a presença de quartzo e carbonato de cálcio. Isto explica a importante perda ao fogo de 33%, observada na análise química (tabela 10).

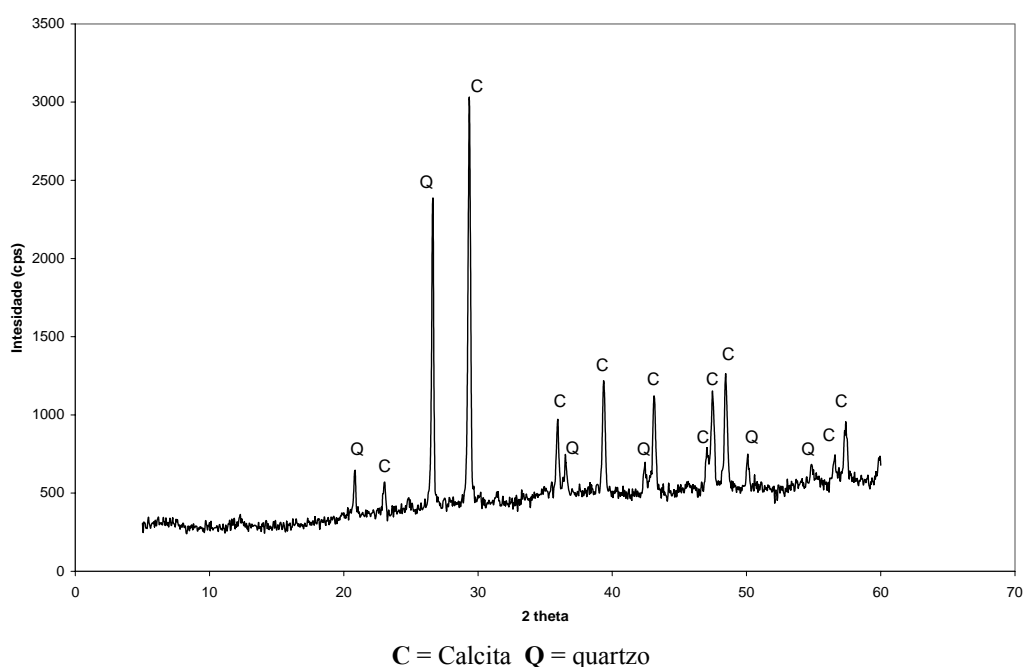


Figura 63: Difratograma do lodo galvânico (LDG)

O quartzo (JCPDS 46-1045) e a calcita (JCPDS 05-0586) têm suas presenças confirmadas pela análise térmica diferencial –ATD (figura 64), em 133°C e 552°C, respectivamente. A análise de infra vermelho (FTIR), ilustrada pela figura 65, também exibe picos correspondentes às presenças destes compostos. As bandas em 2516, 1798, 1424, 873, 712 cm^{-1} correspondem à presença da calcita, enquanto que a presença do quartzo é evidenciada através das bandas em 794 cm^{-1} . As bandas em 3433 e 1627 cm^{-1} referem-se à presença da água. A haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi identificada nas bandas 3695, 3615, 1032, 1090, 913, 533 e 469 cm^{-1} .

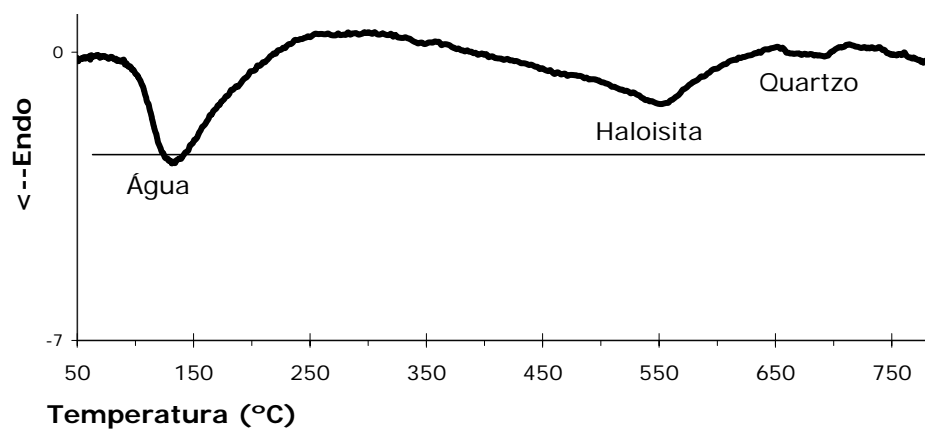


Figura 64: Termograma do lodo galvânico (LDG)

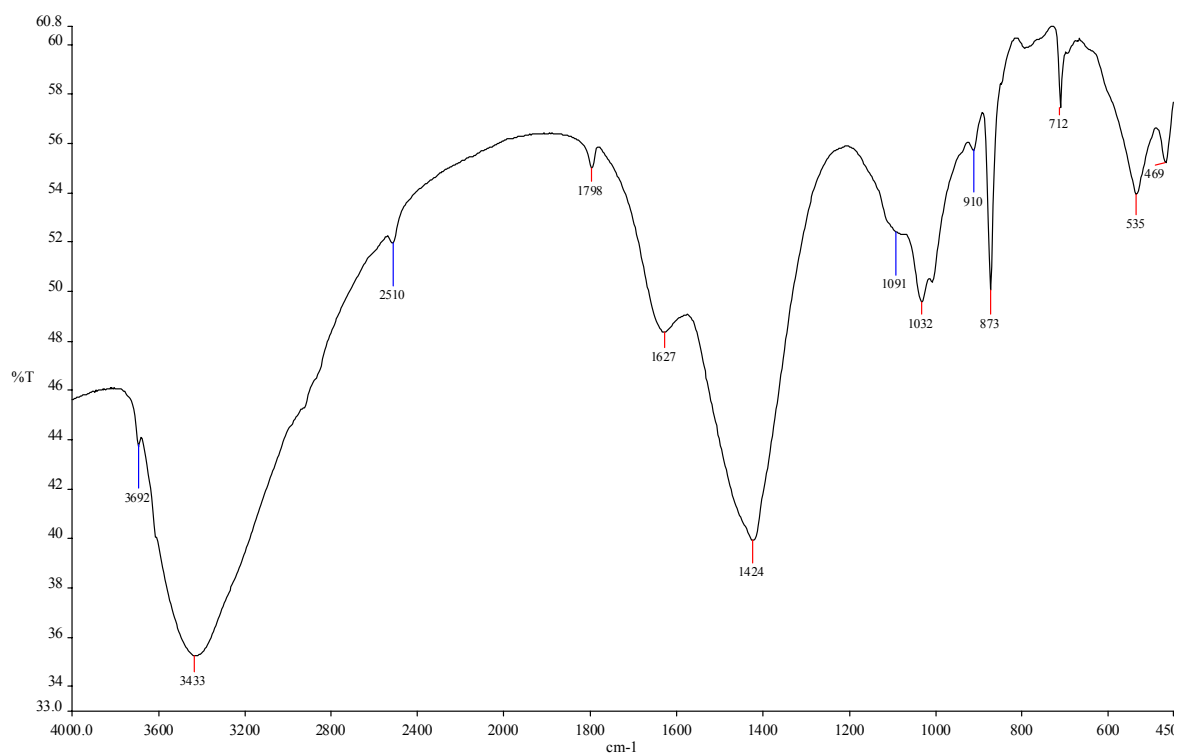


Figura 65: Infra-vermelho (FTIR) do lodo galvânico (LDG)

A figura 66 mostra a distribuição granulométrica laser das partículas de lodo seco.

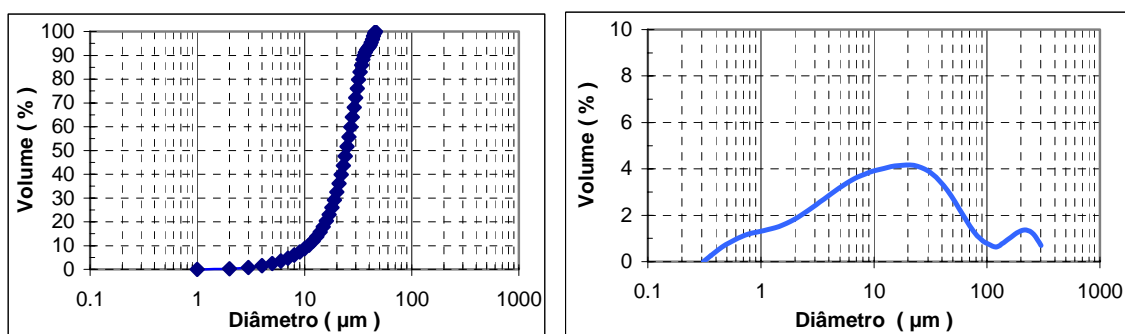


Figura 66: Distribuição granulométrica das partículas do lodo galvânico seco

A granulometria a laser mostra que 100% das partículas têm diâmetros inferiores a 50 μm e que o diâmetro médio situa-se perto de 25 μm .

A tabela 12 apresenta as principais características físico-químicas do lodo galvânico. A determinação da superfície específica B.E.T foi realizada no analisador de área superficial Flowsorb 2300 da Micrometrics, do laboratório Valores, tendo 1 ponto de medida.

Tabela 12: Propriedades físico-químicas do lodo

Propriedades	Valor
Umidade 50°C (%)	76,6
Umidade 100°C (%)	76,9
Massa específica úmida <i>-in natura</i> (g/cm^3)	1,15
Massa específica seca (g/cm^3)	2,32
Superfície específica BET m^2/g	19,5
pH*	9,8

* lodo seco com diluição de 1:1

4.1.2 Cimento: clínquer sulfo-aluminoso + fosfogesso

A tabela 13 apresenta a composição química dos três clínquers sulfo-aluminosos empregados neste estudo, obtidas por espectrometria de emissão atômica como fonte de plasma (ICP-AES).

Tabela 13 Composição químicas dos clínquers (%)

Óxidos	C1	C2	C3
SiO ₂	6,62	6,50	5,38
Al ₂ O ₃	32,1	37,87	34,6
CaO	42,65	40,68	40,2
MgO	0,54	1,50	0,99
Fe ₂ O ₃	8,78	1,17	4,8
TiO ₂	1,05	1,66	2,1
K ₂ O	0,22	0,60	0,12
Na ₂ O	0,05	0,08	0,17
SO ₃	7,73	6,80	10,8
SrO	0,26	0,10	0,19
P.F.	0,23	0,86	0,54

Verifica-se que os três clínquers apresentam a CaO, a Al₂O₃ e o SO₃ como seus principais constituintes. Suas composições são bastante semelhantes destacando-se, entretanto, a diferença quanto à quantidade de Fe, que é presente em menor quantidade no clínquer C2, conferindo-lhe uma coloração mais clara, conforme ilustrado pela figura 67.



Figura 67: Clínquer sulfo-aluminoso C2

As composições mineralógicas dos clínquers foram obtidas por difração aos raios – X (em anexo) e estão na tabela 14.

Tabela 14: Composição mineralógica dos clínquers (%).

Fase	C1	C2	C3
Belita-C ₂ S (JCPDS 49-1673)	17,4	15,6	12,5
Yelimita-C ₄ A ₃ S̄ (JCPDS 33-0256)	60,9	66,4	70,4
Mayenita-C ₁₂ A ₇ (JCPDS 09-0413)	-	7,1	-
Perovskita-C ₃ FT (JCPDS 82-0191)	7,9	9,9	17,1
C ₄ AF (JCPDS 02-0965)	14,0	-	-

Verifica-se que os clínquers C2 e C3 são os que possuem a maior quantidade de yelimita, que é fase responsável pela resistência inicial, junto com a mayenita (ODLER, 2000, KASSELOURI *et al.*, 1995), presente unicamente no clínquer C2. O clínquer C1 apresenta uma maior quantidade de belita; fase que é responsável pela resistência final (ODLER 2000, KASSELOURI *et al.*, 1995).

A tabela 15 mostra os valores de superfície específica apresentados pelos três clínquers. Percebe-se que o C1 apresenta um valor inferior, mostrando-se menos fino em relação aos demais, podendo, portanto, reagir mais lentamente.

Tabela 15: Superfície específica B.E.T

Clínquer	B.E.T (m ² /g)
C1	0,70
C2	1,04
C3	1,14

A figura 68 apresenta a distribuição granulométrica das partículas dos três clínquers sulfo-aluminosos empregados, obtida por granulometria a laser. O clínquer C3 apresenta dimensão máxima de 100 μm enquanto que, para o C1 e C2, tal valor fica em 120 μm , justificando sua superfície específica B.E.T mais elevada. Os diâmetros correspondentes a 50% do material passante (D50) para os C1, C2 e C3 é de 24,7, 23,5 e 43,8 μm , respectivamente.

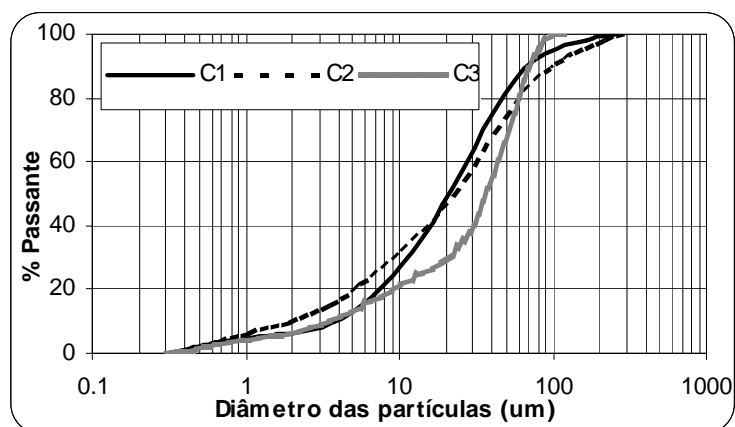


Figura 68: Distribuição granulométrica das partículas dos clínquers sulfo-aluminosos

Os fosfogessos, empregados como fonte de sulfato de cálcio para a elaboração do cimento sulfo-aluminoso, foram coletados em bacias de decantação, nos pontos de entrada da lama e armazenados em bombonas plásticas de 50l. A lama foi secada em estufa ventilada, em temperatura de 105°C,

durante três dias, sendo em seguida micronizada para 80 μ m. A composição química, obtida pela técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX), é exibida pela tabela 16. Pelo espectrograma da figura 69 é possível identificar a ocorrência dos elementos identificados pela tabela.

O cálcio e o sulfato são os componentes majoritários, constituindo mais de 75% composição dos fosfogesso. Como impureza nociva ao cimento, pode ser observada a presença do P, a qual é oriunda do seu processo de geração e que pode interferir nos tempos de pega.

Tabela 16: Composição química: Fosfogesso F.

Compostos	Quantidade (%)	Desvio padrão - σ
CaO	62,136	0,194
SO ₃	15,337	0,041
SrO	4,540	0,019
P ₂ O ₅	4,068	0,301
SiO ₂	2,053	0,157
K ₂ O	1,804	0,250
Al ₂ O ₃	0,735	0,355
Fe ₂ O ₃	0,157	0,015
PF	9,170	-----

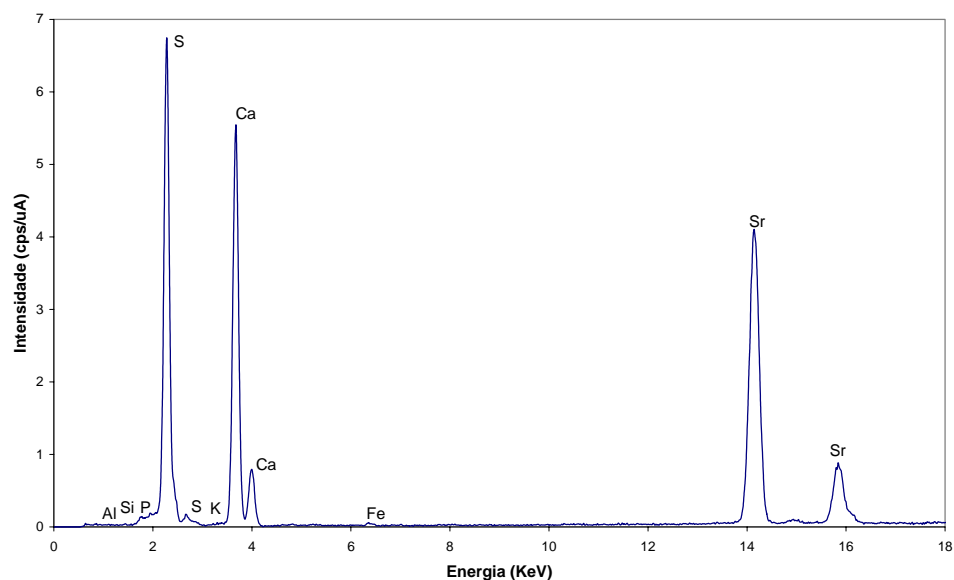


Figura 69: Espectrograma do fosfogesso

A figura 70 apresenta uma foto ilustrando o aspecto do fosfogesso após secado e moído.



Figura 70: Fosfogesso F após secagem e moagem

Os valores de pH encontrados para os fosfogessos F e M foram de 8,77 e 3,44, respectivamente, o que os caracteriza como de natureza levemente básica (fosfogesso F) e ácida (fosfogesso M).

A análise térmica diferencial (ATD) indica a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como o único mineral presente, identificada nos dois picos endotérmicos da figura 71. O maior, a 163°C , refere-se a sua desidratação em hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) enquanto que o segundo, em 207° , corresponde à sua completa desidratação (CaSO_4).

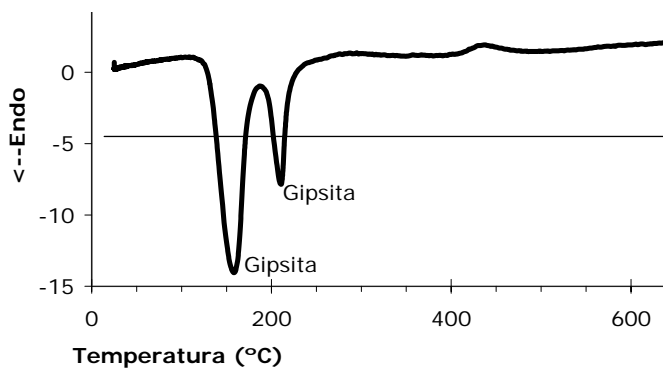


Figura 71: Termograma do Fosfogesso F

A difração aos raios – X (DRX), apresentada pela figura 72, indica igualmente a gipsita (JCPDS 33-0311) como sendo o único mineral presente.

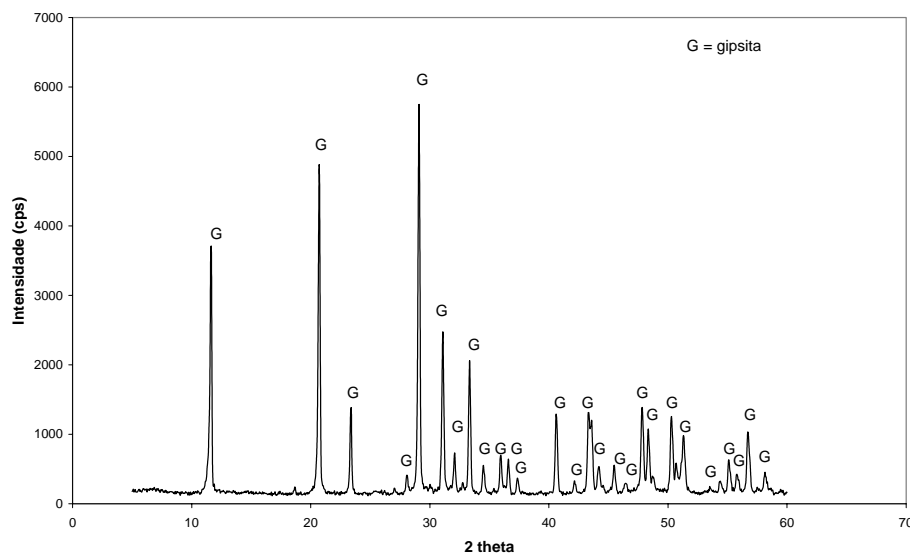


Figura 72: Difratograma do fosfogesso F

Quanto ao aspecto físico, o ensaio de granulometria a laser, ilustrado pela figura 73, mostra que os dois fosfogessos (F e M) apresentam partículas com dimensões compreendidas entre 2-50 μm e que o F é mais fino, ou seja, apresenta um potencial para reagir mais rápido quando em contato com a água de hidratação.

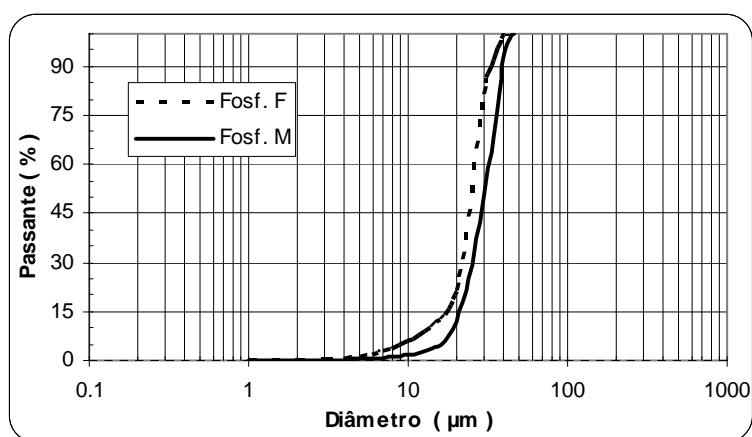


Figura 73: Distribuição granulométrica dos fosfogessos F e M

Para que a solubilidade do fosfogesso fosse determinada, efetuou-se pequenas adições do material em um volume de água conhecido até se observassem precipitações do material no fundo do

recipiente. A partir de três amostras o valor encontrado foi de 2g/l, em pH de 6,80, sendo este próximo daquele encontrado pela bibliografia. A solução ensaiada foi filtrada para identificação dos elementos solúveis onde o cálcio (Ca) e o estrôncio (Sr) foram identificados em quantidades de 44,6 e 16,9 ppm. A NBR 10004 não estabelece limites de concentração quanto à presença destes elementos, caracterizando-o, desta forma, como resíduo classe III (ou classe II B, pela norma atualizada), portanto não perigoso e inerte.

Ainda em relação à caracterização do cimento, constam em anexo medidas quanto aos tempos de pega, calor de hidratação e resistência à compressão. Estes ensaios foram realizados para o clínquer puro e para os cimentos contendo 20% de fosfogesso (CSA2080) e 30% de fosfogesso (CSA3070).

4.1.3 Cinza pesada

A cinza pesada (CZP) foi anteriormente secada e peneirada na malha 2,4 mm. A tabela 17 e a figura 74 mostram a composição química dada pela técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios – X (EDX).

Tabela 17: Composição química da cinza pesada (CZP)

Oxidos	Quantidade (%)	Desvio padrão - σ
Al ₂ O ₃	42,176	0,252
SiO ₂	41,693	0,134
K ₂ O	9,346	0,083
Fe ₂ O ₃	3,147	0,012
TiO ₂	0,832	0,014
CaO	0,732	0,010
ZrO ₂	0,077	0,001
SO ₃	0,018	0,001
SrO	0,012	0,001
PF	1,957	-

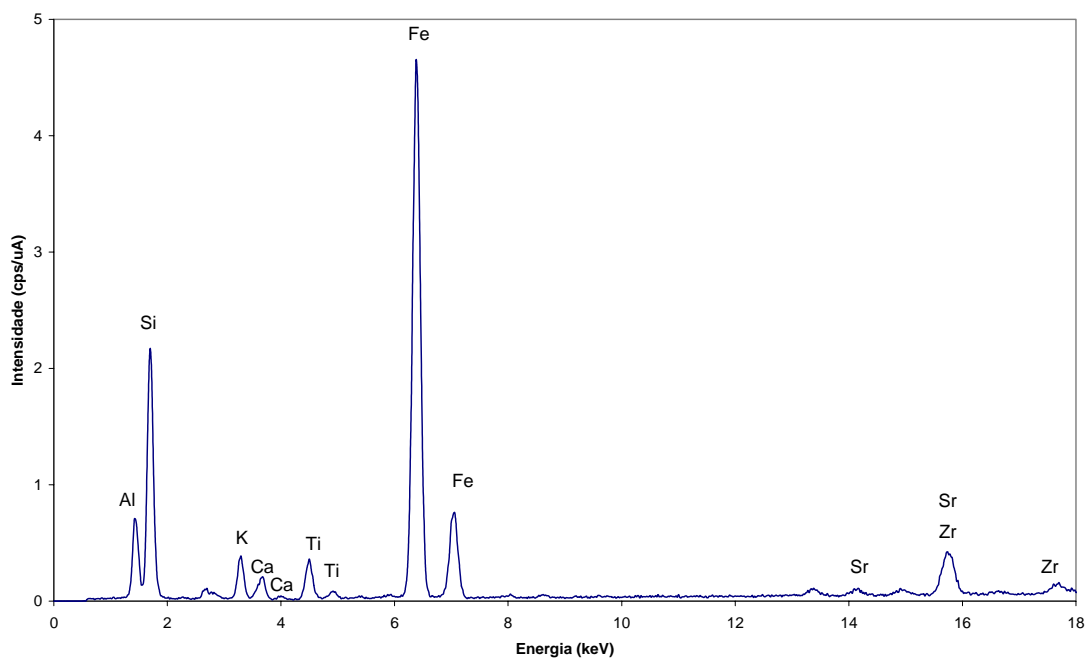
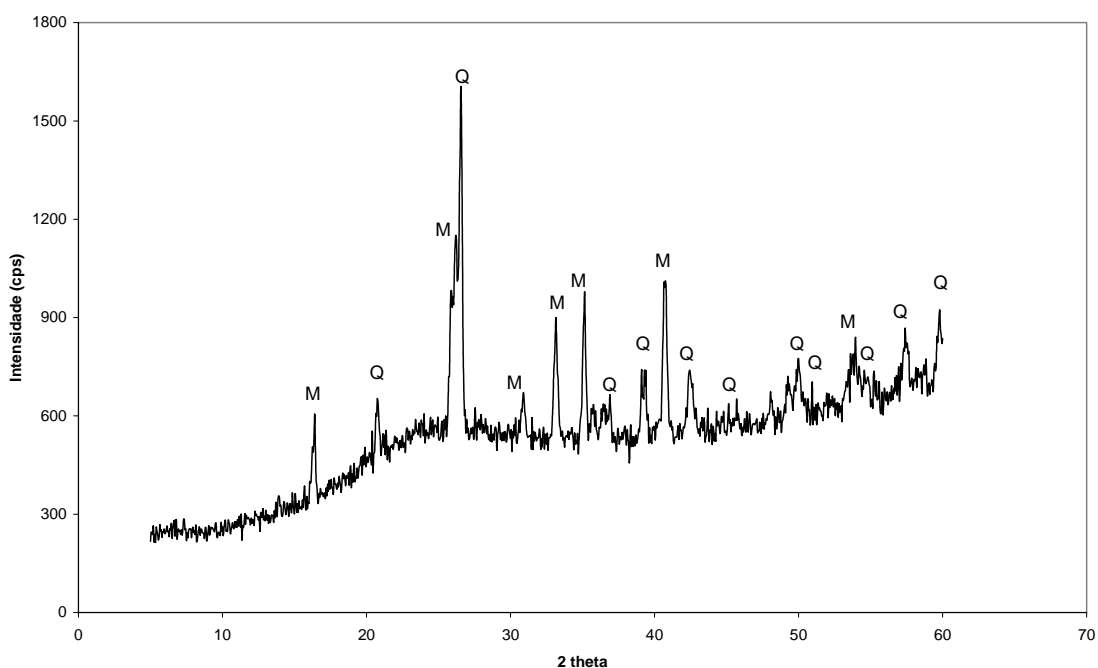


Figura 74: Espectrograma da cinza pesada (CZP)

A espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) confirma a característica sílico-aluminosa da cinza pesada. O potássio destaca-se como terceiro elemento majoritário, sendo seguido pelo ferro. Elementos potencialmente tóxicos não foram identificados em sua composição.

O difratograma da cinza pesada (figura 75) exhibe o quartzo (JCPDS 46-1045) e a mulita (JCPDS 83-1881) como principais fases cristalinas presentes, justificando a constituição sílico-aluminosa apresentada pela tabela 17.



Q = quartzo (SiO_2), M = mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Figura 75: Difratograma da cinza pesada (CZP)

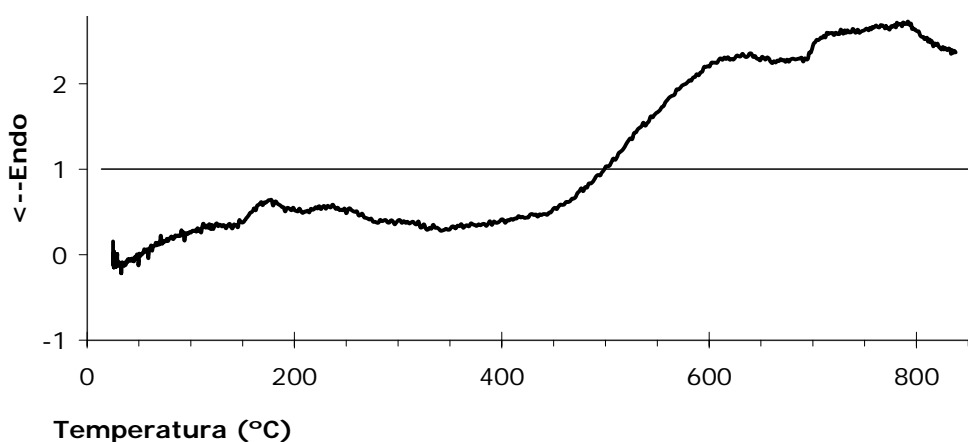


Figura 76: Termograma da cinza pesada (CZP)

A análise térmica diferencial (ATD) da cinza pesada, exibida na figura 76, indica a presença de carbono, (evidenciado pelo pico endotérmico entre 600°C e 700°C).

A figura 77 mostra os grãos que constituem a cinza pesada em fundo branco. As imagens foram obtidas através do microscópio óptico, marca ZEISS, modelo STEMI 2000-C, com aumentos de 25 e 32 vezes, respectivamente, para foto a e foto b.

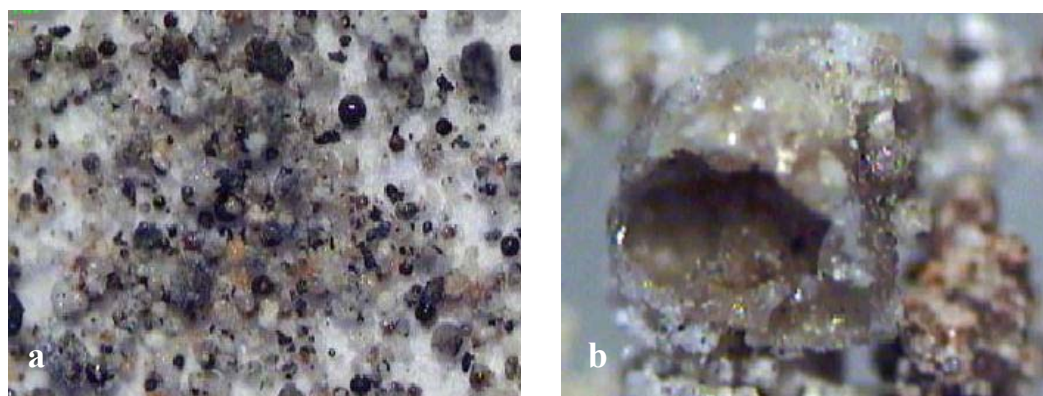


Figura 77: Partículas de cinza pesada

Na figura 77a nota-se a presença de grãos arredondados de cores claras, evidenciando a composição sílico-aluminosa. Os grãos de cor escura indicam a presença de partículas de carbono. Podem ainda ser vistos grãos de coloração amarelada, indicando composição férrica, e vários tons resultantes de uma mistura de compostos.

A figura 77b apresenta um grão de forma arredondada, oco e com aspecto esponjoso. Pela sua coloração pode-se atribuir ao mesmo a composição sílico-aluminosa como majoritária.

Diante da porosidade apresentada por suas partículas, a cinza pesada apresenta uma massa específica relativamente baixa de 1,76 g/cm³, determinada a partir de três medidas do picnômetro.

Ainda em relação ao seu aspecto físico, a figura 78 exibe as curvas granulométricas de duas amostras de cinza pesada, peneirada na malha 2,4 mm. Pelo gráfico verifica-se que as dimensões estão compreendidas entre 0,075 e 2,4 mm e que 50% das partículas apresentam diâmetro maior que 0,25mm.

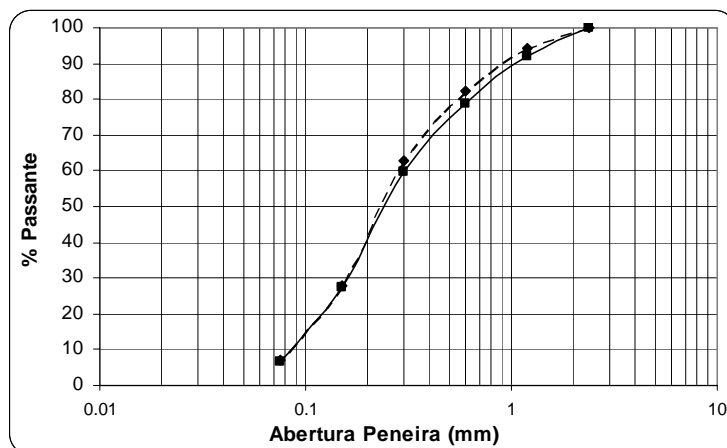


Figura 78: Distribuição granulométrica das partículas de cinza pesada peneirada na malha 2,4mm

4.1.4 Sais sintéticos

Os sais P.A. (padrão para análise) empregados para a avaliação da retenção do cromo (principal poluente do lodo galvânico) também tiveram sua composição química determinada pelo espectrômetro de energia dispersiva – EDX. A tabela 18 e o gráfico 85 mostram os principais compostos determinados quali e quantitativamente.

Tabela 18: Composição química dos sais

Óxidos	Composição (%)			
	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	CrCl ₃ .6H ₂ O	Na ₂ CrO ₄ .4H ₂ O	Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O
Cr ₂ O ₃	100,0	86,5	28,5	56,0
Na ₂ O	-	-	71,5	42,9
ClO	-	13,5	-	-
impurezas	-	-	-	1,0

O nitrato de cromo tem sua composição química determinada em 100% de Cr_2O_3 pois o equipamento empregado não detecta elementos de peso molecular próximo ao C, como é o caso do nitrogênio.

Em função do cromo (Cr) possuir uma camada $K\alpha$ bem mais intensa que a do Na (cerca de 0,00125 cps/uA em 1,04 KeV), o pico de ocorrência deste último fica praticamente imperceptível nos espectrogramas 3 e 4 da figura 79.

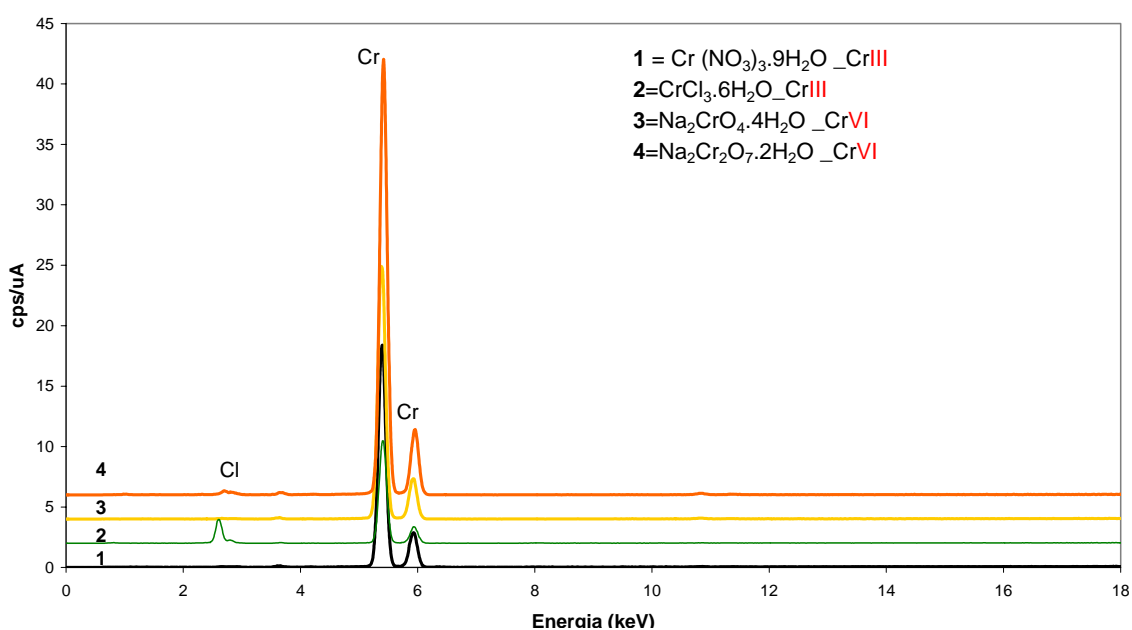


Figura 79: Espectrograma dos sais sintéticos de cromo

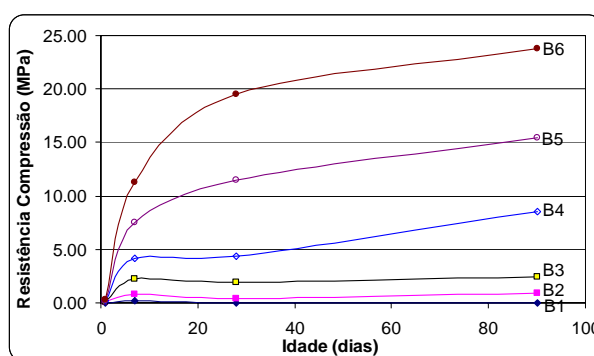
4.2 ELABORAÇÃO DO CIMENTO SULFO-ALUMINOSO COM FOSFOGESSO – CIMENTO BIA

4.2.1 BIA com grande quantidade de fosfogesso: BIA-F

Como mostrado na metodologia, o objetivo desta etapa foi avaliar a possibilidade de uso do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio na elaboração do cimento sulfo-aluminoso, levando em consideração sua solubilidade em água.

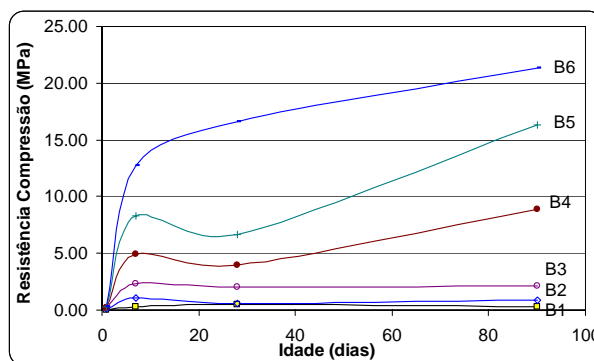
4.2.1.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA

As figuras 80 e 81, a seguir, apresentam o desempenho mecânico de argamassas padronizadas (NF 196-1), de traço 1:3:0,5, em que o cimento empregado foi constituído a partir de grandes quantidades de fosfogesso e de pequenas de clínquer sulfo-aluminoso. A média, os desvios-padrão e os coeficientes de variação obtidos são apresentados pelas tabelas 19 e 20.



B1 = 5%clínquer+95%fosf., **B2** = 10%clínquer+90%fosf., **B3** = 15%clínquer+85%fosf.
B4 = 20%clínquer+80%fosf., **B5** = 25%clínquer+75%fosf., **B6** = 30%clínquer+70%fosf.

Figura 80: B1 a B6 - clínquer C1 - Cura imersa em água



B1 = 5%clínquer+95%fosf., **B2** = 10%clínquer+90%fosf., **B3** = 15%clínquer+85%fosf.
B4 = 20%clínquer+80%fosf., **B5** = 25%clínquer+75%fosf., **B6** = 30%clínquer+70%fosf.

Figura 81: B1 à B6 - clínquer C1 - Cura em saco estanque

Tabela 19: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 80 – conservação imersa em água (MPa)

BIA	24hs			7dias			28 dias			90 dias		
	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
B1	0,00	0,00	0,00	0,22	0,06	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B2	0,10	0,00	0,00	0,82	0,06	0,07	0,41	0,02	0,05	0,92	0,07	0,07
B3	0,15	0,00	0,00	2,19	0,13	0,06	1,91	0,07	0,04	2,40	0,38	0,16
B4	0,19	0,02	0,11	4,16	0,22	0,05	4,32	0,37	0,09	8,55	0,61	0,07
B5	0,25	0,00	0,00	7,51	0,41	0,05	11,53	0,46	0,04	15,48	0,70	0,05
B6	0,32	0,03	0,08	11,29	0,84	0,07	19,55	0,32	0,02	23,74	1,03	0,04

Tabela 20 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 81 – conservação em saco estanque (MPa)

BIA	24hs			7dias			28 dias			90 dias		
	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
B1	0,00	0,00	0,00	0,31	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,34	0,13	0,37
B2	0,10	0,00	0,00	1,02	0,05	0,05	0,54	0,05	0,09	0,92	0,23	0,25
B3	0,15	0,00	0,00	2,32	0,18	0,08	2,03	0,07	0,03	2,09	0,25	0,12
B4	0,19	0,02	0,11	4,93	0,28	0,06	3,98	0,26	0,07	8,88	0,77	0,09
B5	0,25	0,00	0,00	8,28	0,51	0,06	6,69	0,29	0,04	16,34	0,57	0,04
B6	0,32	0,03	0,08	12,78	0,43	0,03	16,60	0,41	0,02	21,34	0,65	0,03

Verifica-se que para as formulações mais ricas em clínquer (B5 e B6) o tipo de cura é significativo apenas aos 28 dias, mostrando-se mais eficiente quando se faz imersão em água. Nas demais idades, considerando os desvios padrões apresentados pelas tabelas 22 e 23 não há diferenças. Observou-se ainda que a resistência às 24 horas é bastante baixa, independente do tipo de cura. Somente as formulações B5 e B6 apresentam aumento significativo de resistência dos 28 aos 90 dias.

Na cura em saco estanque somente a formulação mais rica em clínquer (B6) apresentou incremento de resistência dos 7 aos 28 dias. Para as demais se constatou uma queda de resistência neste mesmo intervalo, indicando que para tais casos a cura em saco estanque não propiciou água suficiente à hidratação das fases.

As fotos da figura 82 mostram que nos casos das formulações B1, B2 e B3, a cura imersa em água degradou os corpos de prova. O mesmo não aconteceu quando a cura foi realizada em saco estanque, mas as resistências alcançadas foram pequenas (menor que 3MPa).



Formulações B1 à B6 da esquerda para a direita

Figura 82: Aspecto dos corpos-de-prova prismáticos aos 28 dias de hidratação.

As figuras 83, 84 e 85, a seguir, apresentam os resultados de resistência mecânica à compressão das formulações B2, B4 e B6, dos 7 aos 90 dias a partir dos 3 clínquers estudados (C1, C2 e C3) e as tabelas 21, 22 e 23 apresentam as médias, os desvios padrão e os coeficientes de variação encontrados.

Na figura 83, aos 7 dias, verifica-se que, independente do tipo de cura, o clínquer C2 propicia as melhores resistências. Nas idades de 28 e 90 dias observa-se o mesmo fato, com exceção da formulação do cimento B6 aos 90 dias (figura 85), onde o clínquer C3 mostrou-se ser o mais eficiente. O C2 apresenta maiores quantidades de mayenita e yelimita e, as quais são responsáveis pela resistência inicial, explicando as maiores resistências alcançadas por este clínquer, para todos as formulações do BIA, aos 7 dias. Em tempos maiores o clínquer C3 apresenta maiores resistências por apresentar mais yelimita, principal responsável pela resistência mecânica.

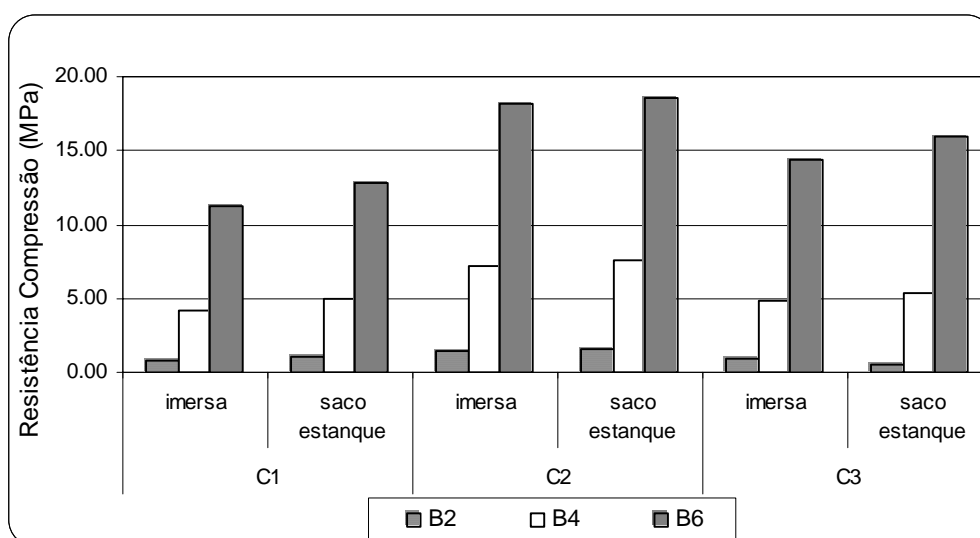


Figura 83: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 7 dias

Tabela 21: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 83 – 7 dias (MPa)

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,82	0,06	0,07	1,41	0,17	0,12	0,85	0,04	0,05
	B4	4,16	0,22	0,05	7,23	0,61	0,08	4,90	0,31	0,06
	B6	11,29	0,84	0,07	18,17	0,56	0,03	14,39	0,92	0,06
Saco estanque	B2	1,02	0,05	0,05	1,53	0,07	0,04	0,55	0,03	0,06
	B4	4,93	0,28	0,06	7,61	0,64	0,08	5,35	0,27	0,05
	B6	12,78	0,43	0,03	18,50	0,51	0,03	15,98	1,05	0,07

Para o B6, aos 28 e 90 dias (figuras 84 e 85 respectivamente), verifica-se nos três clínquer que a resistência é mais importante quando a cura é imersa em água. Isto mostra que, neste caso, a conservação em saco estanque não propicia água suficiente às reações de hidratação.

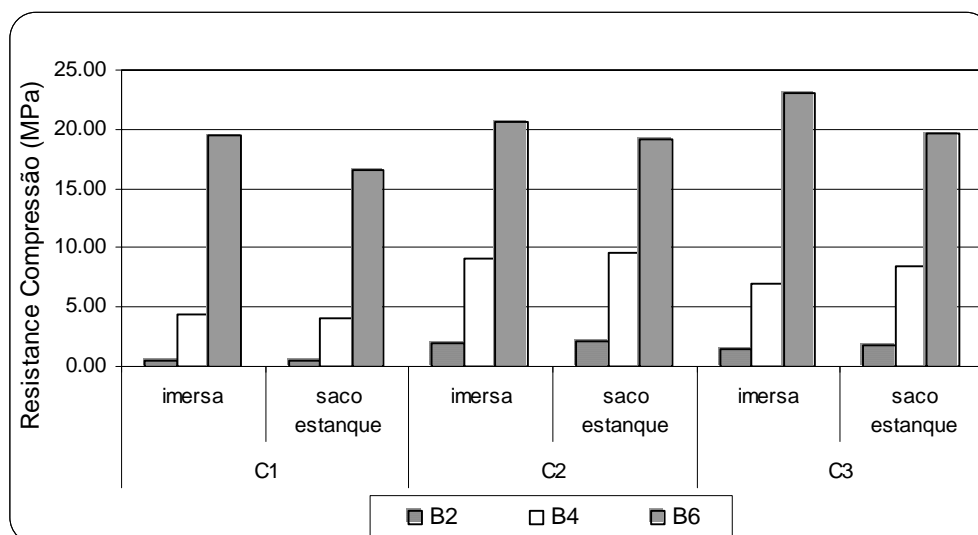


Figura 84: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 28 dias

Tabela 22 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 84 – 28 dias (MPa)

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,41	0,02	0,05	1,92	0,13	0,07	1,38	0,26	0,19
	B4	4,32	0,37	0,09	9,11	0,58	0,06	6,99	0,57	0,08
	B6	19,55	0,32	0,02	20,60	0,64	0,03	23,28	0,76	0,03
Saco estanque	B2	0,54	0,05	0,09	2,15	0,19	0,09	1,76	0,27	0,16
	B4	3,98	0,26	0,07	9,61	0,29	0,03	8,37	0,35	0,04
	B6	16,60	0,41	0,02	19,20	0,57	0,03	19,63	0,50	0,03

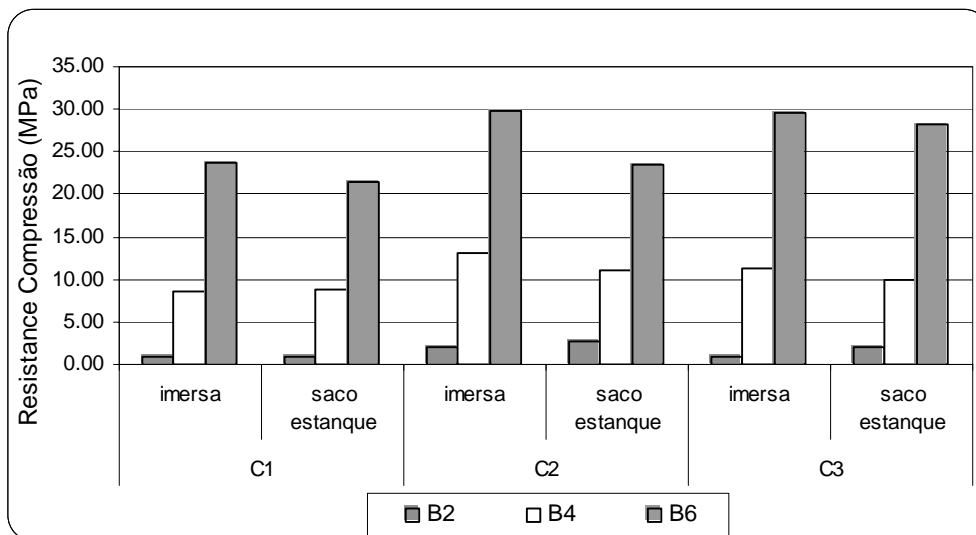


Figura 85: Resistência à compressão: clínquer C1, C2 e C3 – 90 dias

Tabela 23 Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na figura 85 – 90 dias (MPa)

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,92	0,07	0,07	2,00	0,11	0,06	1,00	0,00	0,00
	B4	8,55	0,61	0,07	13,10	1,23	0,09	11,21	0,69	0,06
	B6	23,74	1,03	0,04	29,77	1,92	0,06	29,67	0,70	0,02
Saco estanque	B2	0,92	0,23	0,25	2,74	0,29	0,10	2,09	0,33	0,16
	B4	8,88	0,77	0,09	11,03	1,13	0,10	10,02	1,50	0,15
	B6	21,34	0,65	0,03	23,50	0,89	0,04	28,23	1,34	0,05

4.2.1.2 DURABILIDADE

A partir dos resultados de resistência mecânica obtidos com as formulações B2, B4 e B6, onde os três clínquers C1, C2 e C3 foram empregados, fez-se a avaliação da durabilidade.

O estudo de durabilidade foi realizado apenas com as formulações mais ricas em clínquer (B4 e B6), pois a formulação B2 apresentou resistência bastante pequena (inferior a 3 MPa). Fez-se também a avaliação apenas dos clínquers C1 e C2, já que o terceiro (C3) apresentou desempenho bastante próximo ao C2.

O ensaio consistiu em submeter as amostras curadas a 25 ciclos de imersão/secagem, em que um ciclo requer 6 horas em estufa à 60°C e 18 horas subsequentes imersas em água. Este ensaio foi realizado em argamassas padrão nos corpos-de-prova prismáticos, de dimensões 4x4x16 cm (largura x altura x comprimento). Os mesmos foram curados em saco estanque e, ao fim de 7 e 28 dias de hidratação, submetidos a 25 ciclos e em seguida rompidos.

A tabela 24 mostra os índices de resistência em relação às suas referências (amostras que não foram submetidas aos ciclos de imersão/secagem) para os clínquers C1 e C2.

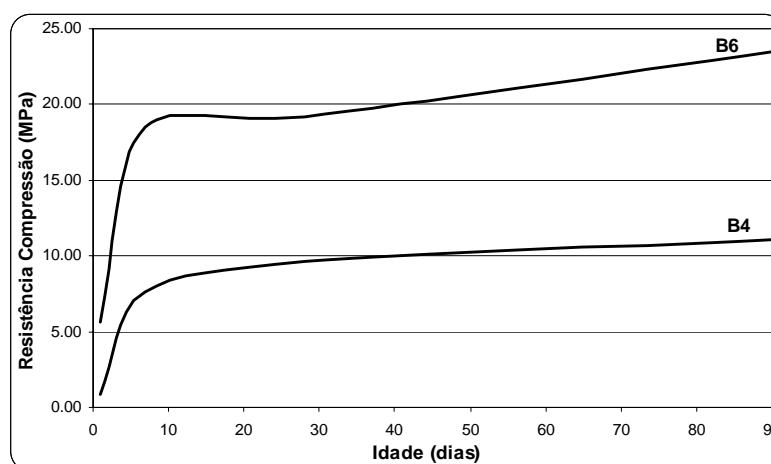
Tabela 24 Índices de resistência: B4 e B6 – Clínquer C1 e C2

Formulação	Idade (dias)	Índice ($I_{xi} = R_{c\ 25\text{ciclos}}/R_{c\ 0\text{ciclos}}$)	
		Clínquer C1	Clínquer C2
B4 20%clínquer+80%fosf.	7	1,19	1,35
	28	1,83	0,93
B6 30%clínquer+70%fosf.	7	1,38	1,40
	28	1,16	1,21

Para o clínquer C1 vê-se que, em ambas as formulações, não acontece queda de resistência após os 25 ciclos, seja aos 7 ou aos 28 dias. Ao contrário, verifica-se seu aumento, o que é normal, já que as amostras submetidas aos ciclos têm idades mais avançadas que as referências, pois foram ensaiadas aos 7 e/ou 28 dias, passando por mais 25 ciclos.

O cimento B4 feito com clínquer C2, aos 28 dias, após submetido aos ciclos de imersão/secagem, apresentou uma pequena redução na resistência (de 12,70 para 11,75 MPa). Porém, considerando-se os desvios padrão de 0,24 MPa e 0,44 MPa da referência (0 ciclos) e da amostra submetida aos ciclos, respectivamente, pode-se constatar que as resistências são as mesmas. Na realidade a curva de evolução de resistência da referência (figura 86) mostra que dos 28 aos 90 dias não existe incremento de resistência. Os valores nestas idades são de 9,61 MPa e 11,03 MPa com desvios padrão de 0,29 MPa e 1,13 MPa, respectivamente.

Para a formulação B6 os ciclos de imersão/secagem não prejudicam o incremento de resistência após os 28 dias. Percebe-se que aos 90 dias o valor de resistência é praticamente o mesmo alcançado ao fim dos 25 ciclos (28 dias).

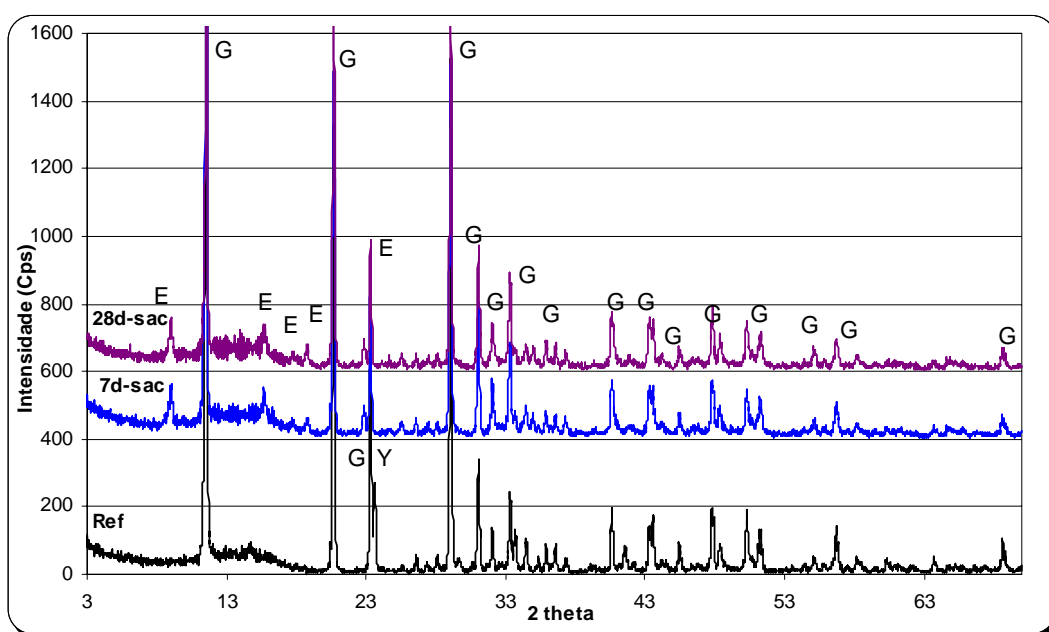


B4 = 20%clínquer+80%fosf., **B6** = 30%clínquer+70%fosf.

Figura 86: Resistência à compressão dos BIA's B4 e B6 feitos com clínquer C2 e curados em saco estanque

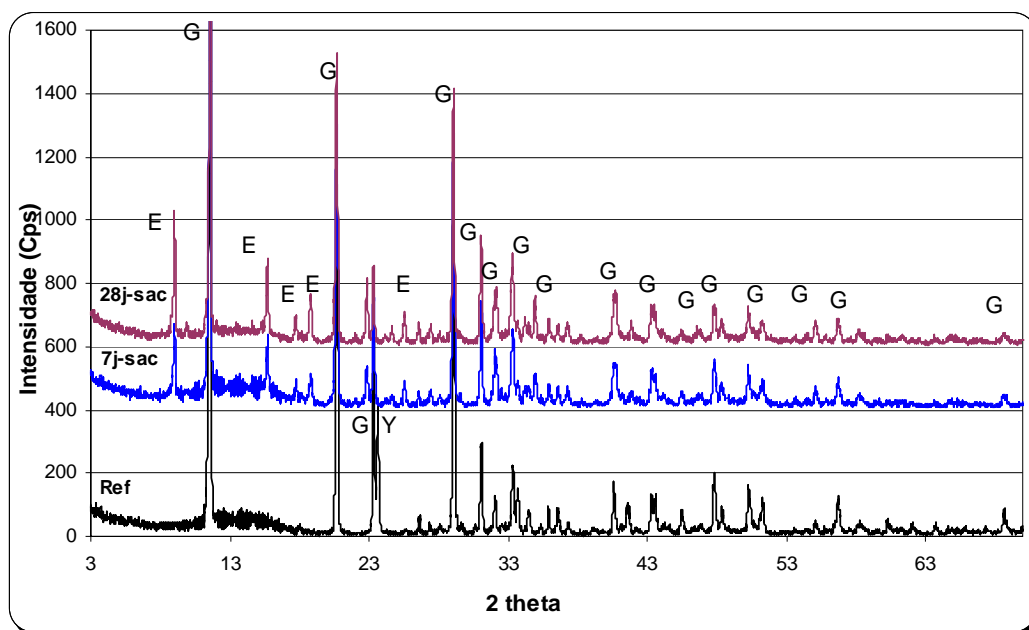
4.2.1.3 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

As figuras enumeradas de 87 até 92 apresentam as difrações aos raios-X realizadas nas pastas do cimento e correspondem às formulações B4 (20%clínquer+80%fosf) e B6 (30%clínquer+70%fosf.). A curva inferior ‘Ref’ apresentada nos difratogramas refere-se a uma amostra de mesma formulação, porém não hidratada.



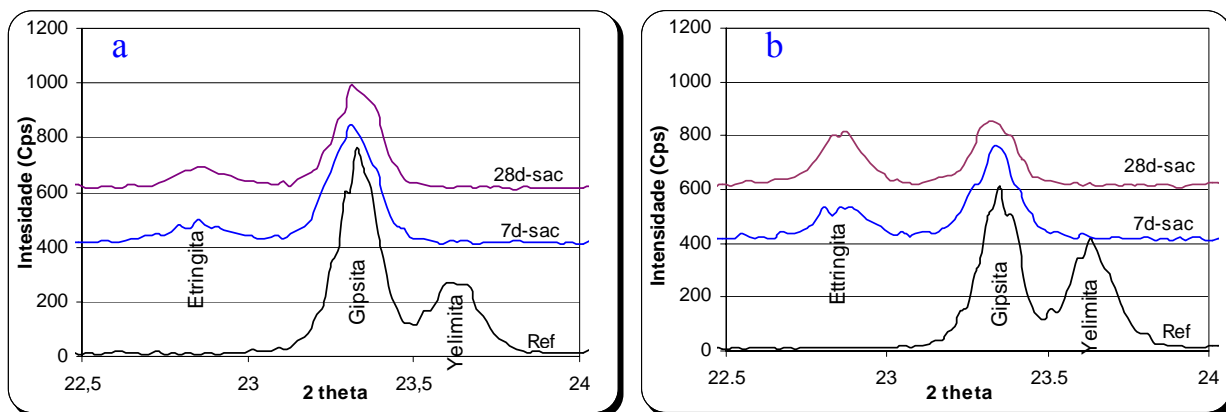
E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita

Figura 87: Difratograma da pasta-clínquer C1-7 e 28 dias-Formulação B4 - Fosfogesso_M



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita

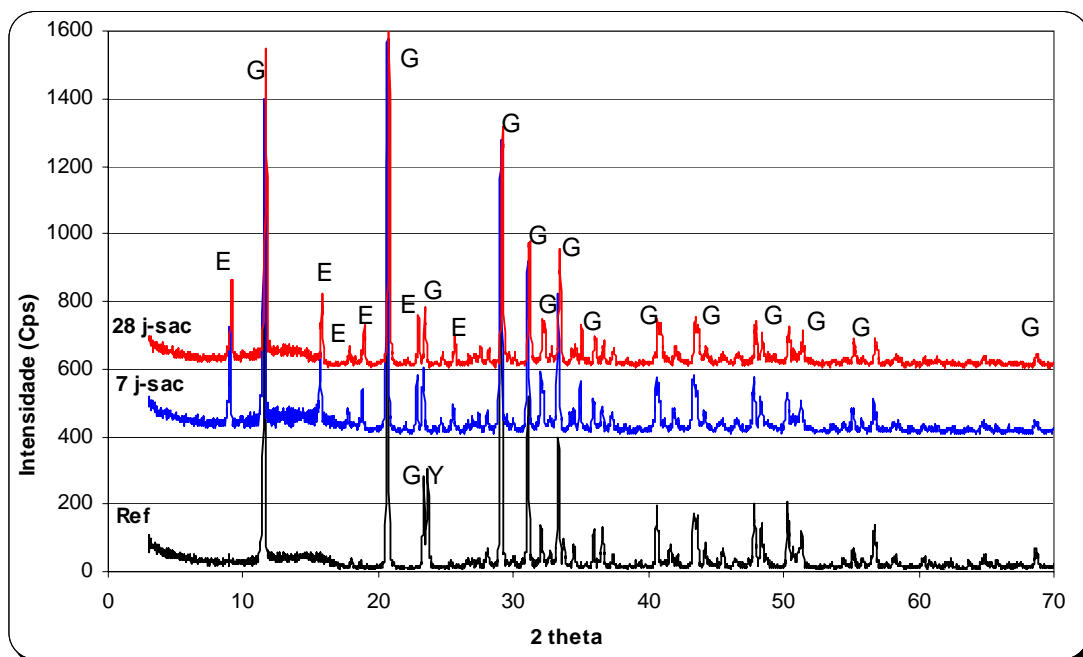
Figura 88: Difratoograma da pasta-clínquer C1-7 e 28 dias- Formulação B6 - Fosfogesso_M



(a) Formulação B4

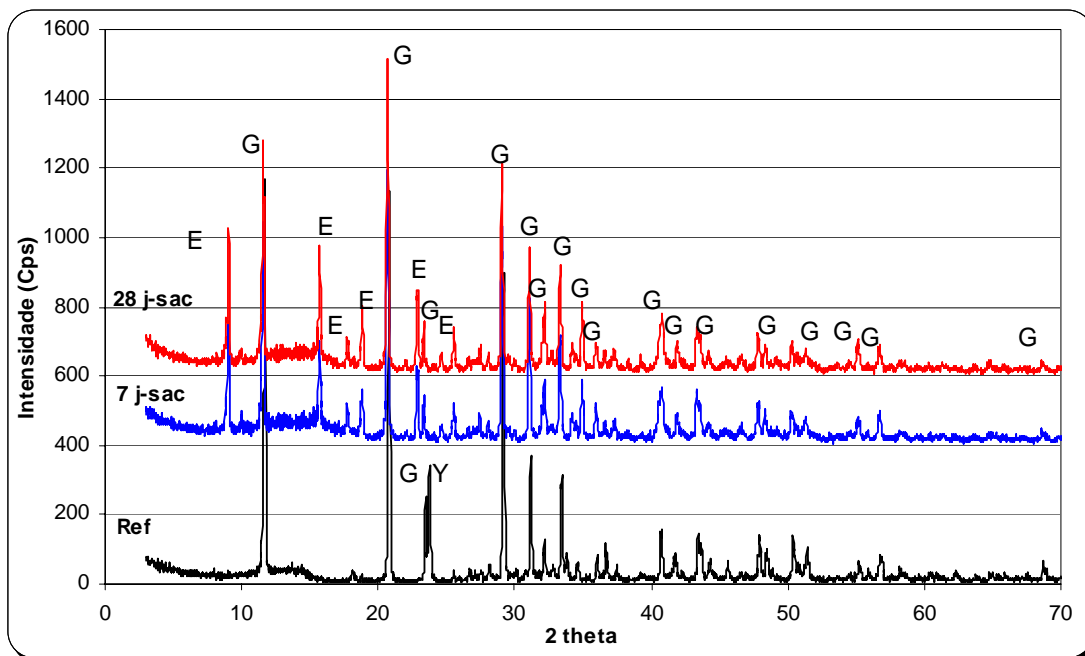
(b) Formulação B6

Figura 89: Ampliação do difratograma da pasta-clínquer C1- Fosfogesso_M - 7 e 28 dias-



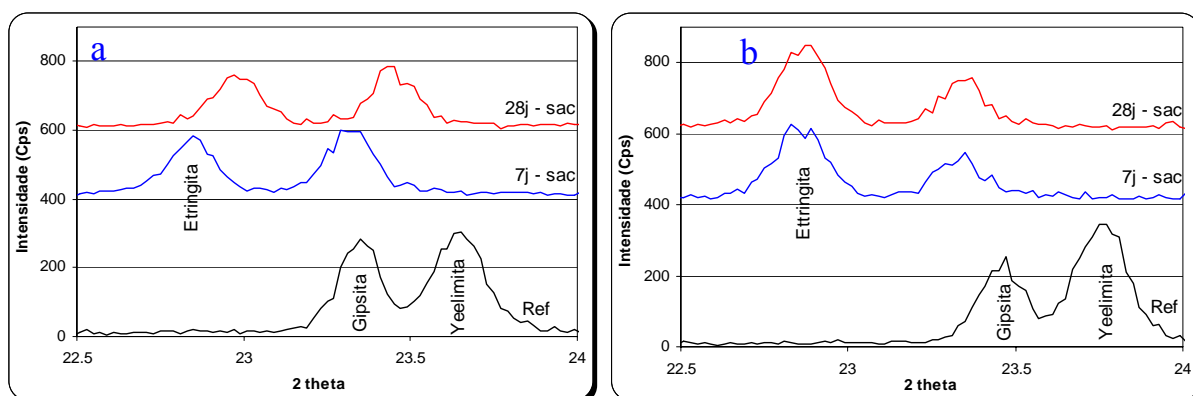
E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita

Figura 90: Difratoograma da pasta-clínquer C2 - 7 e 28 dias- Formulação B4- Fosfogesso_F



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita

Figura 91: Difratoograma da pasta-clínquer C2-7 e 28 dias-Formulação B6-Fosfogesso_F



a) formulação B4

(b) formulação B6

Figura 92: Ampliação do difratograma da pasta-clínquer C2– Fosfogesso F - 7 e 28 dias

Nos difratogramas verifica-se que, para ambos os clínquers, toda a yeelimita foi consumida a partir dos 7 dias. Verifica-se também nestes dois casos que a formulação B6 (30%clínquer+70%fosf.) apresentou uma maior quantidade de etringita, pelo fato desta conter maior quantidade de clínquer, conseqüentemente, mais yeelimita.

Comparando os dois tipos de clínquer em relação à quantidade de etringita formada, observa-se que o clínquer C2 propicia quantidades ligeiramente maiores, principalmente aos 7 dias, e esta diferença é mais evidente para a formulação B4 (20%clínquer+80%fosf.). Isto se deve ao fato de que a formação de etringita ocorre em presença de yeelimita, sulfato de cálcio (fosfogesso) e água. A quantidade dos dois últimos (fosfogesso e água) independem da composição do clínquer empregado. A quantidade de yeelimita, entretanto, depende da composição mineralógica do clínquer. Portanto, como o C2 é mais rico em yeelimita que C1, maiores quantidades de etringita deverão ser formadas para o primeiro.

A figura 93 apresenta igualmente os termogramas das formulações B4 e B6 a partir dos clínquers C1 e C2, aos 28 dias.

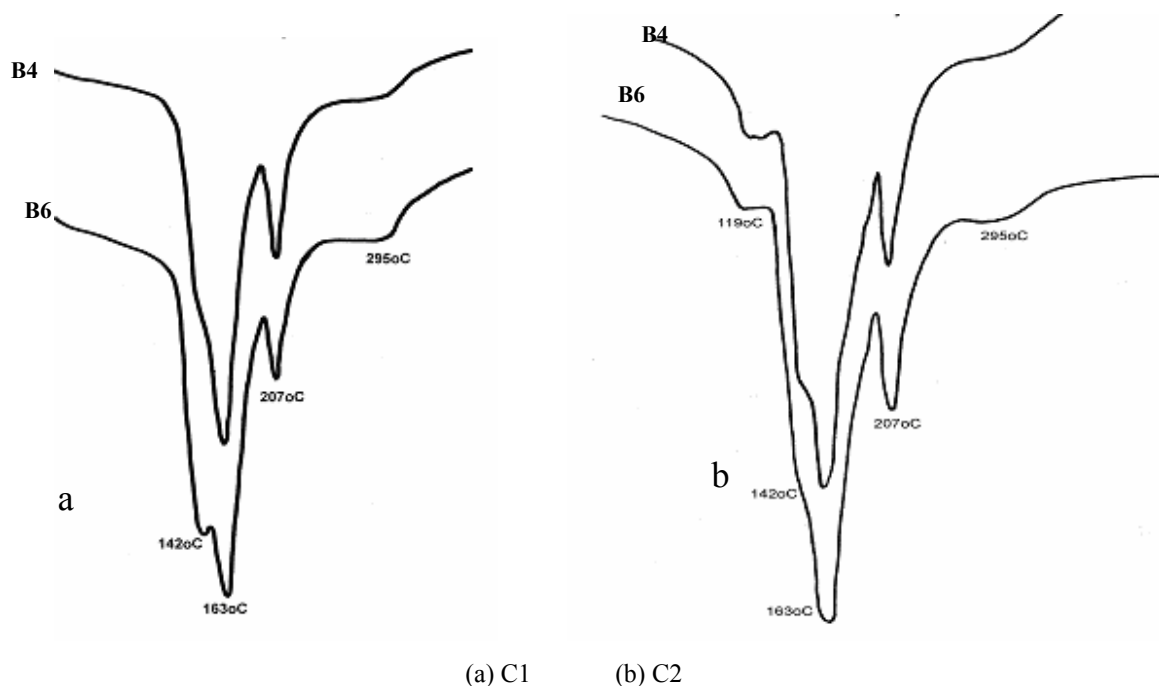
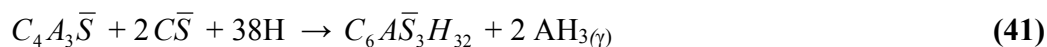


Figura 93: Termograma da pasta-clínquer com fosfogesso: Formulações B4, B6 aos 28 dias

Da análise dos termogramas foram identificadas as temperaturas das transformações endotérmicas com os respectivos compostos:

- 118 °C = gibsita (AH_3 gel)
- 142 °C = etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)
- 163 °C et 207 °C = gipsita ($C\bar{S}H_2$)
- 295 °C = gibsita (AH_3)

Nos termogramas, a gipsita foi identificada como fase não hidratada enquanto que a etringita e a gibsita como produtos de hidratação. Em relação à última, entretanto, o pico à 118° C, referente à gibsita gel, foi identificado apenas no C2. Isto se deve à hidratação da mayenita, como mostra a reação descrita na equação 40 (CHATTERJEE, 2002). Como esta fase não está presente no clínquer C1, é esperado que somente a forma γ da gibsita seja identificada (equação 41).



4.2.2 BIA com pequenas quantidades de fosfogesso: BIA-C

A figura 94 apresenta o gráfico de resistência à compressão obtida a partir do clínquer sulfoaluminoso e do fosfogesso, nas formulações convencionais. Percebe-se que a resistência com 24hs é superior à 30MP, para ambas as formulações, chegando a alcançar 50 MPa e 60MPa, aos 90 dias, para a formulação com 20 e 30% de fosfogesso, respectivamente.

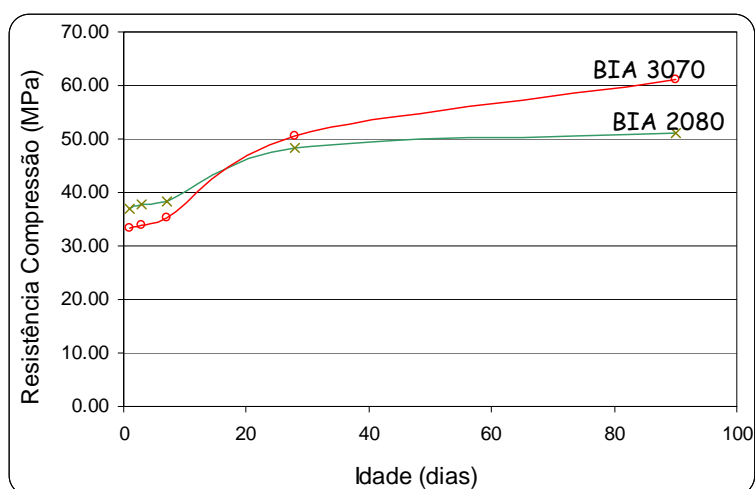


Figura 94: Resistência à compressão dos cimentos CSA obtidos a partir do fosfogesso em substituição à gipsita – Quantidades convencionais: BIA2080 e BIA3070

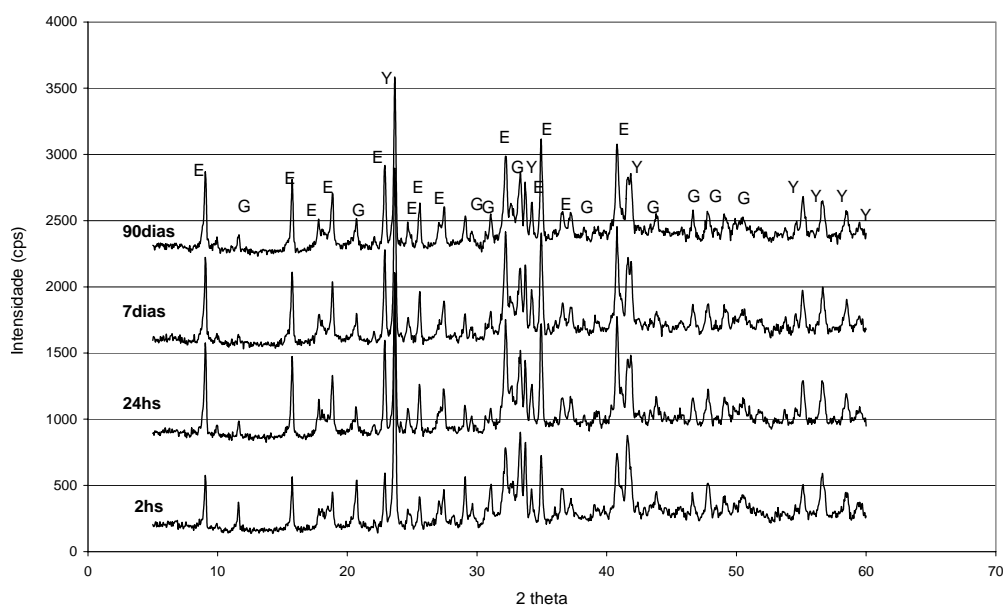
Comparando-se as formulações e considerado o desempenho obtido com o custo, a formulação mais rica em fosfogesso (BIA3070) é mais interessante que a formulação mais rica em clínquer.

Os termogramas e difratogramas realizados nas pastas com 2hs, 24 hs, 3 dias, 7 e 90 dias de hidratação mostraram a formação de produtos bem cristalizados (figuras 95 e 96).

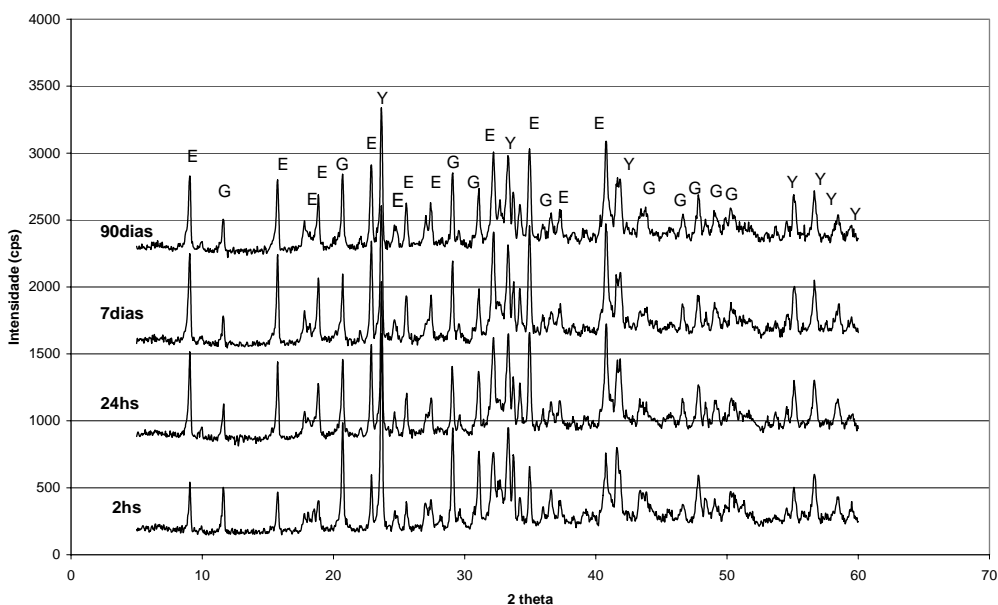
Nas duas primeiras horas a formação de etringita pode ser constatada pelos difratogramas ($2\theta = 9^\circ$) e pelos termogramas, figura 97, pelo pico endotérmico em 142°C . Nesta mesma idade, a formação da gipsita (AH_3), como fase hidratada, pode igualmente ser observada nos termogramas através da ocorrência dos picos endotérmicos a 118°C e a 300°C .

O desenvolvimento da formação de etringita ao longo da hidratação do BIA-C também pode ser verificado pelo consumo das principais fases do cimento BIA: yelimita e gipsita (sulfato de cálcio), sendo a primeira por meio dos difratogramas ($2\theta = 23,6^\circ$) e a última, pelos difratogramas ($2\theta = 29^\circ$) e termogramas, através dos picos endotérmicos em 160°C e 200°C .

As duas formulações, BIA 2080 e BIA 3070, mostraram formações equivalentes de etringita. A primeira, todavia, menos rica em fosfogesso, mostrou-se no limite quanto à disponibilidade de sulfato de cálcio nas idades mais tardias, a partir de 24 hs, o que pode explicar as resistências inferiores ao BIA 3070 em tempos maiores.



E = Etringita, G = gipsita, Y = yelimita
 Figura 95: Difratoograma da pasta BIA 2080



E = Etringita, G = gipsita, Y = yelimita
 Figura 96: Difratoograma da pasta BIA3070

Os picos endotérmicos referentes às fases presentes no clínquer e no fosfogesso, bem como os produtos hidratados, foram todos identificados em ambos os termogramas e em todas as idades (figura 97).

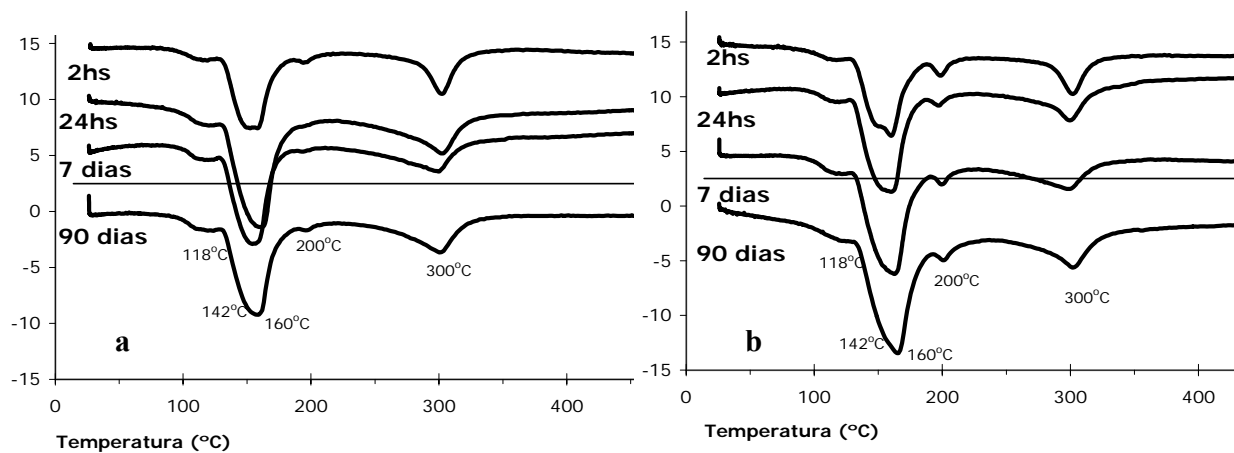


Figura 97: Termogramas das pastas BIA 2080 (a) e BIA 3070 (b)

- 118 °C = gibsita (AH_3 gel)
- 142 °C = Etringita ($C_6\bar{A}S_3H_{32}$)
- 160 °C et 200 °C = gipsita ($C\bar{S}H_2$)
- 300 °C = gibsita (γAH_3)

4.2.3 Síntese dos resultados obtidos

Nesta pesquisa, inicialmente, 3 tipos de clínquers sulfo-aluminoso foram testados empregando-se importantes quantidades de fosfogesso, em 6 formulações, para a obtenção de um cimento de baixo impacto ambiental e composto majoritariamente de subproduto (BIA-F). Nestas 6 composições, quantidades importantes de fosfogesso (70 a 95%) combinadas com pequenas de clínquers (5 a 30%) foram empregadas.

Demonstrou-se que a partir de grandes quantidades de sulfato de cálcio (fosfogesso) e pequenas de clínquer sulfo-aluminoso é possível assegurar a solubilidade do fosfogesso e alcançar resistências mecânicas elevadas, chegando a 30 MPa para a formulação constituída de 30% de clínquer e 70% de fosfogesso.

No estudo de formulação do cimento com baixo impacto ambiental BIA, constatou-se que para obter uma resistência mínima, capaz de endurecer, é necessário que o cimento possua, pelo menos, 10% de clínquer (formulação B2) e, para que a insolubilidade à água do fosfogesso seja assegurada, é necessário um mínimo de 20% de clínquer (B4). Estas quantidades podem ser alteradas de acordo com a composição do clínquer e também com as condições de exposição às quais o produto final (argamassa, bloco...) ficará sujeito. Por exemplo, os cimentos BIA – F, que forem empregados em argamassas e/ou blocos de concretos, expostos às condições úmidas, exigirão resistências iniciais elevadas. É necessário então empregar um clínquer com quantidades de yelimita e mayenita mais altas ou, então, limitar seu uso em ambientes secos (protegido de umidade e intempéries).

Através das análises de DRX e ATD foi possível identificar a formação dos principais compostos de hidratação do cimento sulfo-aluminoso (etringita e gibsita). Também se verificou que a máxima formação da etringita fica restrita, principalmente, à quantidade de yelimita disponível.

A obtenção de um novo cimento composto majoritariamente de fosfogesso envolve, além das vantagens econômicas, vantagens ambientais. Estas últimas são, sem dúvida, as de principal interesse e, neste estudo, elas acarretam menor emissão de gás carbônico no processo de produção do cimento e, principalmente, a valorização do fosfogesso como matéria prima.

Diante dos resultados animadores nesta alcançados com o BIA- F, foram confeccionados blocos de concreto e argamassa de revestimento, visando à avaliação da sua aplicabilidade. Os resultados obtidos encontram-se no anexo deste trabalho.

As formulações do BIA-C, estudadas a partir das quantidades convencionais (minoritárias de fosfogesso e majoritárias de clínquer) propiciaram resistências bem superiores em função da maior disponibilidade de yelimita. A formulação BIA 2080 (20%fosfogesso e 80% clínquer), entretanto, mostrou-se no limite quando à disponibilidade de sulfato de cálcio para a formação de etringita.

Desta forma, a formulação BIA 3070, junto com a BIA 2080, apresentam-se mais adequadas para serem empregadas no tratamento de resíduos, a fim de promover o encapsulamento dos poluentes, já que propiciam maiores formações de etringita, verificadas pela ATD e DRX, e pelo comportamento mecânico, uma vez que a etringita é o produto responsável pelo desenvolvimento de resistência nos cimentos sulfo-aluminosos.

4.3 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO LODO GALVÂNICO

4.3.1 Tempos de pega e resistência mecânica

A tabela 25 mostra os tempos de pega apresentados pelas argamassas normalizadas (NF 196-1), de traço 1:3:0,5, em massa, confeccionadas a partir do cimento sulfo-aluminoso contendo 25%LDG seco (CSA') e suas respectivas referências (argamassa de CSA sem LDG). Igualmente são exibidos os tempos de início e fim de pega para matrizes sólidas (MS) onde, neste caso, a referência corresponde à pasta do cimento sulfo-aluminoso.

Tabela 25: Tempos de pega das argamassas com CSA', matrizes sólidas (LDG_CZP_CSA) e referências

Tipo		Início (h:min)	Fim (h:min)
Situação 1 Argamassa CSA'	CSA2080 Ref _{argamassa}	3:05	4:05
	CSA2080'	2:40	6:20
	CSA3070 Ref _{argamassa}	3:00	3:50
	CSA3070'	2:40	4:40
Situação 2 Matriz sólida (MS)	CSA2080 Ref _{pasta}	0:25	0:50
	LDG_CZP_CSA2080	2:10	3:30
	CSA3070 Ref _{pasta}	0:25	1:00
	LDG_CZP_CSA3070	2:30	3:30

Para as argamassas de CSA', os tempos de início de pega em ambos os casos (CSA2080' e CSA3070') não foram muito diferentes das respectivas referências, constatando-se um menor período para os casos em que o LDG está presente. Tal fato provavelmente está associado à presença de cal (CaO) no LDG, a qual propicia a formação de etringita. Já, os tempos de fim de pega mais longos em relação às referências podem estar associados à presença de superplastificantes (a base de éter policarboxílico) nas argamassas com LDG (CSA'), já que estes costumam influenciar a duração destes períodos (GLASSER et ZHANG, 2001).

Quanto às matrizes sólidas (MS), a presença da CZP e do LDG prolongou, em cerca de 2hs, o início e o fim de pega para ambas as formulações de CSA (2080 e 3070). Entretanto, os tempos obtidos caracterizam ainda períodos bastante curtos, inferiores a 4hs.

Constatou-se que os tempos de pega das matrizes sólidas (MS) foram menores que aqueles apresentados pelas argamassas confeccionadas a partir do CSA'. O fato de ter sido empregado o clínquer C2 na confecção das matrizes sólidas, o qual possui maiores quantidades de yelimita e mayenita (fases estas responsáveis pela pega), pode explicar tal diferença.

As figuras 98 e 99 mostram a evolução da resistência mecânica alcançadas pelas argamassas de CSA e pelas matrizes sólidas, respectivamente, até os 90 dias de hidratação.

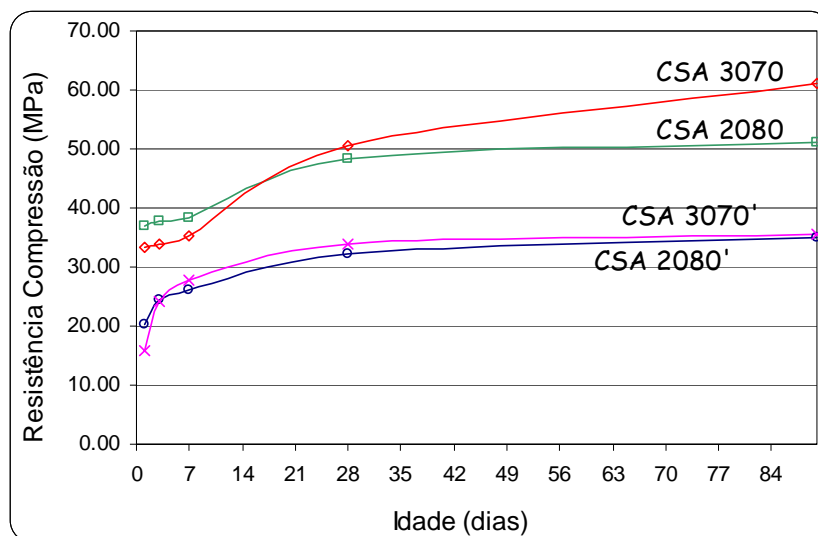


Figura 98: Resistência mecânica das argamassas- referência (CSA) e com LDGseco (CSA')

Tabela 26 Valores de resistência e relação de resistência e densidade entre as argamassas referências e CSA'

CSA	Idade (dias)	Tipo	Resistência Mecânica (MPa)			Relações (Lodo/Ref)	
			\bar{X} *	σ **	ν ***	Resistência	Densidade
2080	1	CSA'	20,19	0,98	0,05	0,55	0,93
		Referência	37,00	0,20	0,01		
	3	CSA'	24,50	0,65	0,03	0,65	0,92
		Referência	37,73	0,21	0,01		
	7	CSA'	26,17	0,87	0,03	0,68	0,94
		Referência	38,23	0,53	0,01		
28	CSA'	32,27	1,03	0,03	0,67	0,94	
	Referência	48,40	1,67	0,03			
90	CSA'	34,90	0,90	0,03	0,68	0,89	
	Referência	51,10	0,61	0,01			
3070	1	CSA'	15,72	0,51	0,03	0,47	0,92
		Referência	33,40	0,51	0,02		
	3	CSA'	24,27	0,67	0,03	0,72	0,92
		Referência	33,83	0,51	0,02		
	7	CSA'	27,77	0,56	0,02	0,79	0,94
		Referência	35,23	1,35	0,04		
	28	CSA'	33,97	0,71	0,02	0,67	0,94
		Referência	50,43	2,15	0,04		
90	CSA'	35,43	1,80	0,05	0,58	0,88	
	Referência	61,22	0,75	0,01			

*Média

**Desvio-padrão

***Coeficiente de variação

Pela figura 98 e tabela 26, as quais apresentam o desempenho mecânico das argamassas de CSA', constatou-se, em todos os casos, valores de resistência inferiores aos da argamassa de referência. Isto ocorreu provavelmente devido à densidade mais baixa das argamassas que contém lodo. Verifica-se, através da tabela 31, última coluna, que os valores de densidade ficaram entre 88 e 94% dos valores de densidade das argamassas de referência.

Apesar da queda da resistência superior a 25% em relação às referências, constatou-se um excelente desempenho mecânico das argamassas com CSA'. Aos 28 dias de idade a resistência mecânica foi superior a 30 MPa, para ambas as formulações de CSA (2080 e 3070).

Aos 28 dias a relação entre as resistências de CSA' e CSA (Referência), correspondente ao índice de atividade, é de 0,67, aos 28 dias de idade, tanto para a formulação 2080 quanto para a 3070. A norma P18-305 condiciona o uso de adições calcárias à obtenção de um índice mínimo de 0,71.

Quanto à resistência mecânica das matrizes sólidas (figura 99), nota-se que a formulação CSA3070 propicia resistências superiores ao longo de todo o período de hidratação, até os 90 dias. Percebe-se que dos 7 aos 28 dias a diferença entre os valores de resistência das duas formulações, de 2MPa, mantém-se constante. Após este período não há acréscimo de resistência para a formulação mais rica em clínquer (3070) e apenas um ligeiro aumento, inferior a 1 MPa, é observado para a formulação 2080. Ambas as matrizes apresentam, aos 28 dias, a resistência mínima de 4 MPa, exigida aos blocos cerâmicos com função estrutural (NBR 7170). O desvio-padrão máximo obtido foi de 0,57 MPa, aos 28 dias, para a matriz sólida constituída a partir da formulação CSA3070 (tabela 27).

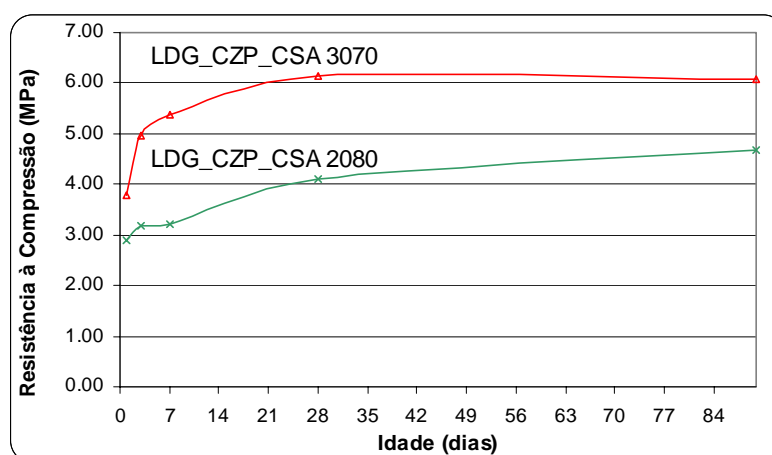


Figura 99: Resistência mecânica das matrizes sólidas (LDG_CZP_CSA)

Tabela 27: Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências mecânicas das matrizes sólidas (MPa)

Idade	LDG_CZP_CSA2080 - MS2080			LDG_CZP_CSA3070 - MS3070		
	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
24 hs	2,90	0,12	0,04	3,80	0,12	0,03
3 dias	3,19	0,06	0,02	4,97	0,31	0,06
7 dias	3,20	0,34	0,11	5,37	0,17	0,03
28 dias	4,09	0,11	0,03	6,13	0,57	0,09
90 dias	4,68	0,18	0,04	6,09	0,47	0,08

É interessante verificar que, embora a matriz sólida tenha exibido desempenho mecânico bastante interessante, considerando que a mesma é constituída de 77% de resíduo (CZP + LDG), a resistência ficou bem abaixo daquela apresentada pelas argamassas confeccionadas a partir do CSA', onde o LDG foi empregado seco. Para estas últimas, a resistência em 24hs foi superior aquela obtida pela matriz sólida aos 28 dias. Nesta idade, comparando-se as argamassas de CSA' e as matrizes sólidas, constata-se uma diferença de 8 e 5,5 vezes maior para as formulações 2080 e 3070, respectivamente. Ainda em relação a esta diferença, deve-se comentar que o clínquer empregado na elaboração da matriz sólida é o que possui maior quantidade de yelimita (clínquer C2), fase que é responsável pela formação da etringita, sendo esta, a principal responsável pela resistência nos cimentos sulfoaluminosos.

A hipótese de um sistema mais poroso evidenciado pelos diferentes valores de massa específica (entre 2,04 e 2,11 g/cm³ para as argamassas de CSA' e entre 1,47 e 1,49 g/cm³ para as matrizes sólidas) pode ser uma das causas da resistência mais baixa apresentada pelas matrizes sólidas.

4.3.2 Lixiviação e Solubilização

A tabela 28 apresenta a composição química e desvios-padrão (σ) das pastas de Referência, CSA' e MS, confeccionadas com a formulação de CSA 2080 e a figura 100 os espectrogramas correspondentes.

Tabela 28: Composição química das pastas elaboradas com a formulação CSA2080

Compostos	Referência: 100% CSA		CSA':25%LDGseco + 75%CSA		MS:38,5%LDG+38,5%CZP+23%CSA	
	Quantidade	σ	Quantidade	σ	Quantidade	σ
Al ₂ O ₃	55,434%	0,441	49,712%	0,457	46,324%	0,414
CaO	33,134%	0,085	32,122%	0,087	21,557%	0,068
SiO ₂	4,072%	0,099	7,906%	0,119	16,761%	0,141
SO ₃	3,025%	0,013	2,470%	0,012	2,135%	0,011
K ₂ O	2,297%	0,109	2,682%	0,115	5,624%	0,117
TiO ₂	0,861%	0,024	0,844%	0,025	1,118%	0,026
Fe ₂ O ₃	0,678%	0,009	1,062%	0,012	3,210%	0,019
SrO	0,325%	0,003	0,296%	0,003	0,156%	0,002
ZrO ₂	0,116%	0,002	0,097%	0,002	0,125%	0,002
V ₂ O ₅	0,056%	0,011	0,041%	0,013	0,059%	0,059
Cr ₂ O ₃	-	-	2,087%	0,021	1,859%	0,019
CuO	-	-	0,524%	0,005	0,540%	0,006
NiO	-	-	0,124%	0,024	0,502%	0,006
ZnO	-	-	0,042%	0,003	0,029%	0,002

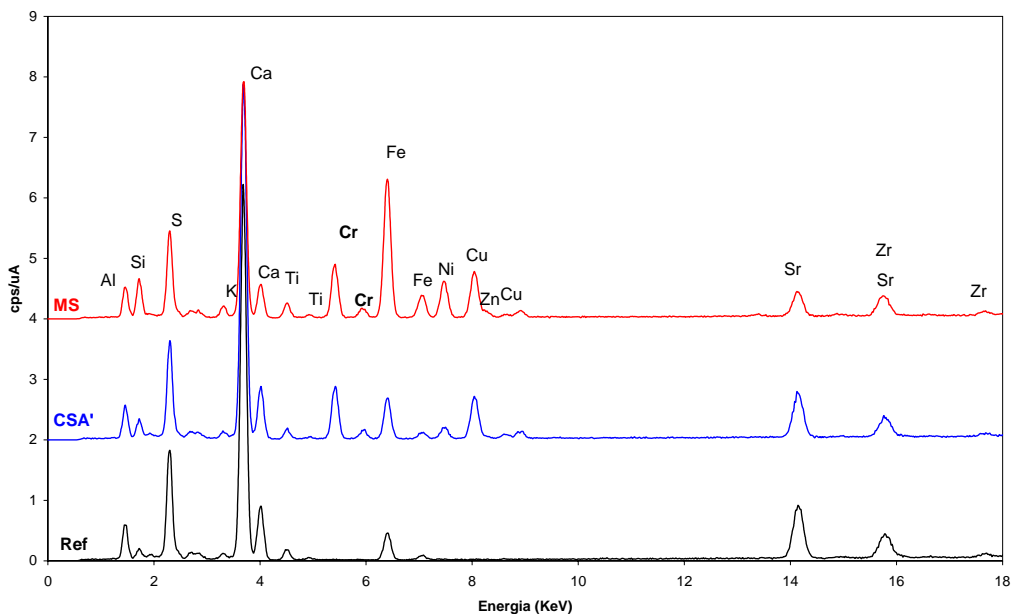


Figura 100: Espectrograma das pastas elaboradas com a formulação CSA2080

Os compostos Al_2O_3 , CaO e SiO_2 são majoritários para as referências e para os demais. Isto ocorre porque tanto o lodo galvânico (LDG) como a cinza pesada (CZP) os possuem em suas composições. A sílica está presente em menor quantidade na referência, uma vez que os dois subprodutos incorporados a apresentam como um de seus principais constituintes. O destaque é para o Cr_2O_3 , o qual aparece na quantidade de 2% nas misturas que contém LDG_{seco} (CSA') e 1,9% para a que contém $\text{LDG}_{\text{natura}}$ (MS). Os demais metais pesados apresentam-se em quantidades inferiores a 0,6%.

A tabela 29 apresenta a composição química e desvios-padrão (σ) das pastas de Referência, CSA' e MS, confeccionadas com a formulação de CSA 3070. Os espectrogramas correspondentes às análises são mostrados pela figura 101.

Tabela 29: Composição química das pastas elaboradas com a formulação CSA3070 (%)

Compostos	Referência: 100% CSA		CSA':25%LDGseco + 75%CSA		MS:38,5%LDG+38,5CZP+23%CSA	
	Quantidade	σ	Quantidade	σ	Quantidade	σ
Al ₂ O ₃	51,971%	0,462	47,432%	0,472	46,802%	0,408
CaO	35,288%	0,093	32,898%	0,092	19,135%	0,064
SiO ₂	4,209%	0,109	8,810%	0,133	18,839%	0,146
SO ₃	3,798%	0,015	3,038%	0,014	2,215%	0,011
K ₂ O	2,452%	0,116	2,506%	0,123	5,858%	0,113
TiO ₂	0,900%	0,027	0,839%	0,027	0,999%	0,024
Fe ₂ O ₃	0,689%	0,010	1,124%	0,013	3,167%	0,018
SrO	0,496%	0,004	0,419%	0,004	0,198%	0,002
ZrO ₂	0,115%	0,002	0,106%	0,002	0,122%	0,002
V ₂ O ₅	0,082%	0,013	0,044%	0,015	0,076%	0,013
Cr ₂ O ₃	-		2,040%	0,022	1,624%	0,018
CuO	-		0,538%	0,006	0,477%	0,005
NiO	-		0,159%	0,005	0,479%	0,006
ZnO	-		0,049%	0,003	0,011%	0,001

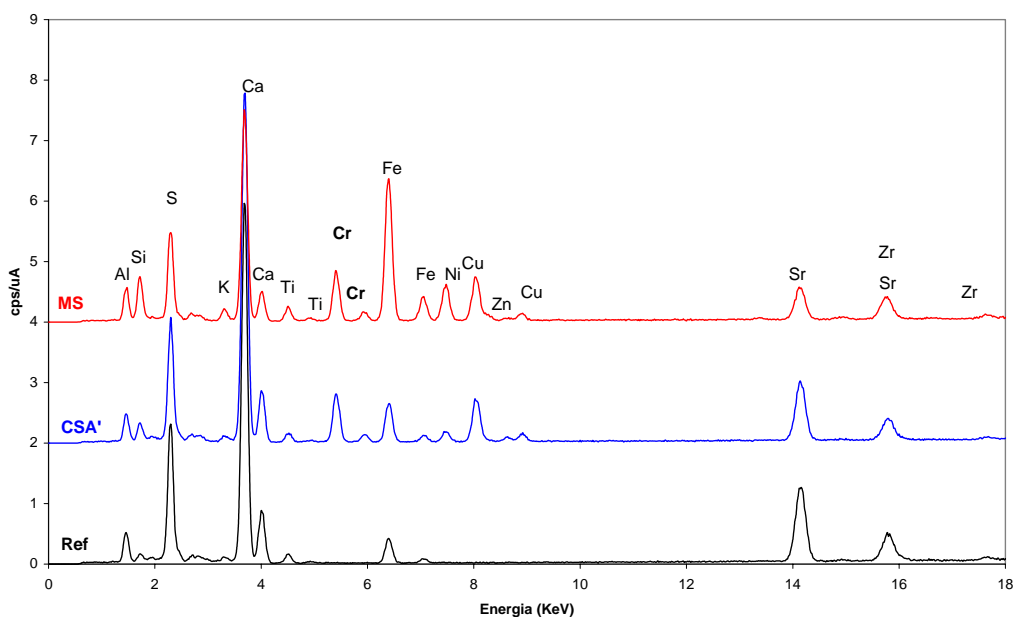


Figura 101: Espectrograma das pastas elaboradas com a formulação CSA3070

As modificações causadas pelo LDG e CZP, observadas no item 4.3.2.1, referentes às pastas obtidas a partir da formulação CSA2080, são igualmente aplicadas neste caso. Entretanto, neste item, são identificadas menores quantidades de Al_2O_3 alumina e maiores de CaO e SO_3 , o que era esperado, já que a formulação 3070 é mais rica em fosfogesso (30%) e menos rica em clínquer (70%).

A quantidade de Cr_2O_3 é também a mesma observada no item anterior (2% para o CSA' e 1,6% para a MS), o que caracteriza resultados coerentes, já que a quantidade de LDG empregada em ambas as formulações de CSA (2080 e 3070) foi a mesma.

4.3.2.1 LIXIVIAÇÃO

4.3.2.1.1 Formulação CSA 2080 (20%fosfogesso e 80%clínquer)

A avaliação do potencial de lixiviação foi realizado em amostras com idade de 2hs, 18 hs, 24hs, 3 dias, 7 dias, 28 dias e 90 dias.

Nas condições analíticas de tubo ródio (Rh), tensão máxima de 50 kV, corrente de $18\mu\text{A}$, detector de Si sem emprego de filtro, a análise realizada através da técnica de energia dispersiva (EDX) não identificou poluentes no lixiviado, tanto das pastas de CSA', quanto das matrizes sólidas (MS). Os espectrogramas correspondentes às análises encontram-se em anexo.

As tabelas 30 e 31 apresentam, respectivamente, os resultados quali-quantitativos das pastas de CSA' e MS, após terem sido submetidas à lixiviação. Os espectrogramas correspondentes são apresentados pelas figuras 102 e 103.

Tabela 30: Composição química das pastas CSA2080' antes e após o ensaio de lixiviação (%)

Óxidos	Pasta NL*	Pastas após a lixiviação: Material retido no filtro					
		2 hs	18hs	24hs	3d	7d	28d
Al ₂ O ₃	49,712	50,564	50,190	49,781	50,323	46,097	50,476
CaO	32,122	33,097	32,743	33,934	32,036	34,802	31,962
SiO ₂	7,906	6,907	7,594	6,462	8,480	6,436	8,243
Cr ₂ O ₃	2,087	2,475	2,354	2,652	2,074	2,821	1,991
SO ₃	2,470	2,401	2,366	2,316	2,360	2,851	2,236
K ₂ O	2,677	1,279	1,511	1,395	1,603	3,352	1,786
Fe ₂ O ₃	1,059	1,150	1,157	1,074	1,092	1,048	1,169
TiO ₂	0,842	0,940	0,930	0,928	0,925	0,841	0,879
CuO	0,524	0,514	0,557	0,665	0,552	0,694	0,553
SrO	0,296	0,269	0,321	0,332	0,303	0,482	0,305
NiO	0,124	0,203	0,058	0,280	0,046	0,293	0,123
ZrO ₂	0,097	0,106	0,113	0,101	0,105	0,113	0,104
V ₂ O ₅	0,041	0,052	0,061	0,041	0,052	0,146	0,128
ZnO	0,043	0,045	0,044	0,040	0,050	0,022	0,045

*Pasta não lixiviada (antes da realização do ensaio de lixiviação)

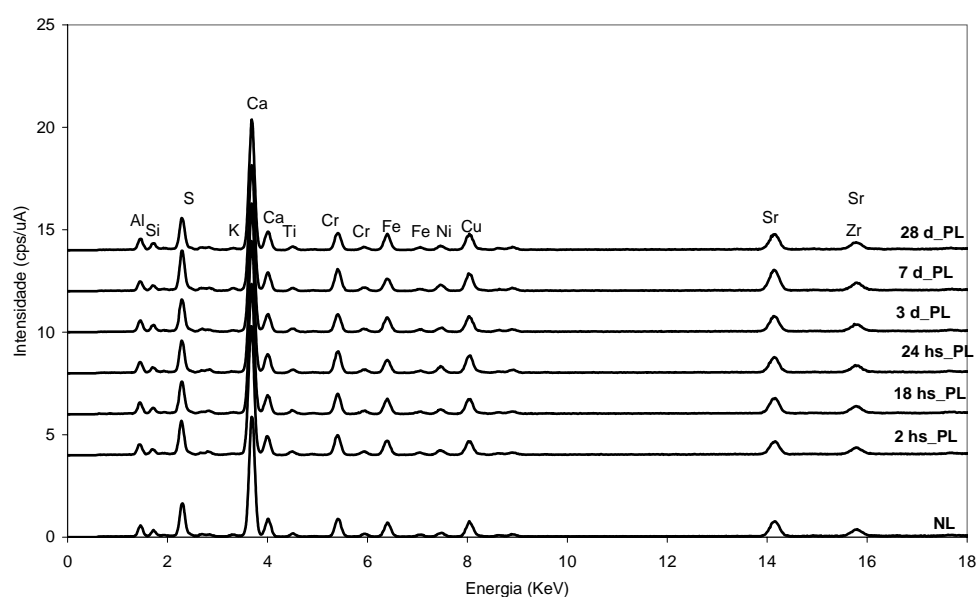


Figura 102: Espectrograma do CSA 2080': Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL)

Tabela 31: Composição química das matrizes sólidas MS2080, antes e após o ensaio de lixiviação %)

Óxidos	Pasta NL*	Pastas após a lixiviação: Material retido no filtro					
		2 hs	18hs	24hs	3d	7d	28d
Al ₂ O ₃	46,324	44,674	44,543	44,327	45,825	45,617	45,282
CaO	21,557	23,767	22,530	20,737	19,034	19,326	21,121
SiO ₂	16,761	17,099	18,619	20,078	21,013	20,829	19,262
K ₂ O	5,624	4,485	4,684	5,258	5,264	5,351	4,922
Fe ₂ O ₃	3,210	2,995	2,891	3,224	3,180	3,092	3,040
SO ₃	2,135	2,477	2,159	2,037	1,864	1,825	1,960
Cr ₂ O ₃	1,859	1,845	1,975	1,735	1,425	1,580	1,810
TiO ₂	1,118	1,205	1,107	1,172	1,163	1,084	1,190
CuO	0,540	0,521	0,567	0,509	0,460	0,483	0,549
NiO	0,502	0,562	0,569	0,525	0,427	0,469	0,500
SrO	0,156	0,152	0,157	0,149	0,136	0,135	0,162
ZrO ₂	0,126	0,129	0,127	0,133	0,135	0,127	0,131
V ₂ O ₅	0,059	0,055	0,055	0,072	0,059	0,075	0,047
ZnO	0,029	0,034	0,018	0,044	0,019	0,006	0,022

*Pasta não lixiviada (antes da realização do ensaio de lixiviação)

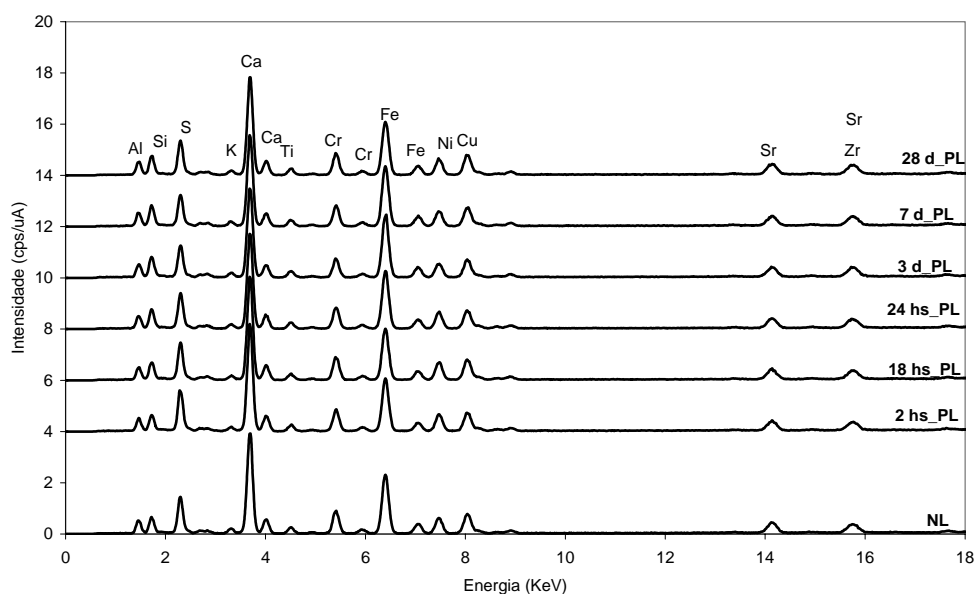


Figura 103: Espectrograma da MS 2080: Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL)

Os espectrogramas das pastas lixiviadas (PL) de CSA'e da matriz sólida (figuras 102 e 103 respectivamente) apresentaram-se semelhantes às pastas não lixiviadas (NL), indicando um bom

desempenho destas. Nota-se que o o pico referente ao Cr manteve-se na mesma intensidade, indicando sua retenção à matriz sólida (MS).

As tabelas de composição química indicam que não houve perda de Cr nas pastas após as mesmas terem sido submetidas à lixiviação. Apenas para a matriz sólida (MS), aos 3 e 7 dias, verifica-se uma pequena redução.

As medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas mostram que, no caso da referência, os menores valores foram obtidos com 2 hs de idade (figura 104). Percebe-se no gráfico que a curva está situada abaixo das demais. O aumento do pH com o tempo é associado à dissolução de íons OH^- ao longo do ensaio.

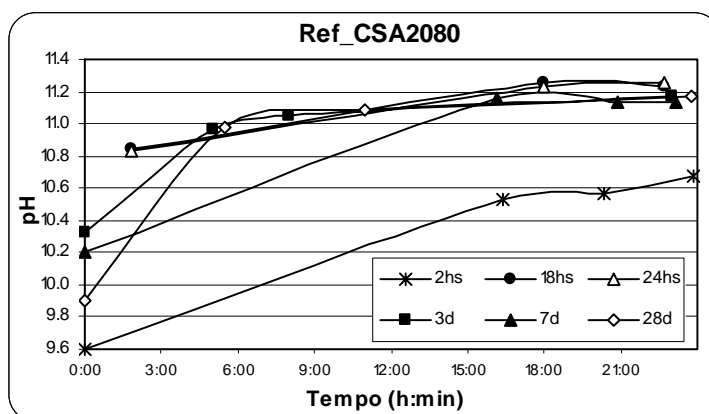


Figura 104: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Para o caso do CSA' (figura 105) o valor de pH para a pasta com 28 dias de hidratação apresenta-se inferior às demais na maior parte do tempo do ensaio (24 hs), evidenciado uma menor dissolução de íons OH^- nesta idade.

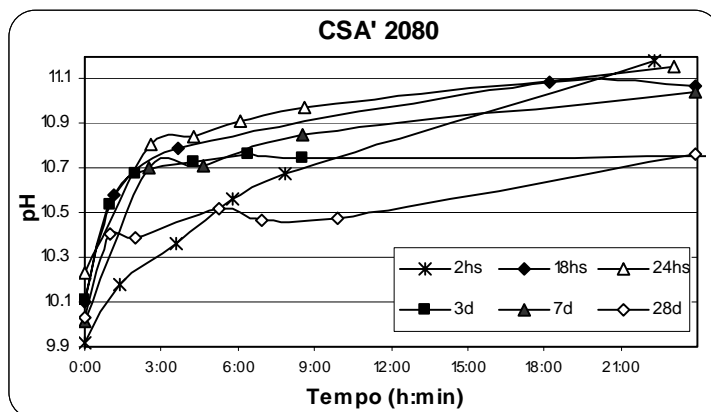


Figura 105: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Em relação às matrizes sólidas (MS) os menores valores de pH são observados com 2 hs de hidratação (figura 106). Através do gráfico da figura 109, correspondente ao monitoramento da condutividade durante o ensaio de lixiviação, constata-se um valor inicial alto, mas que sofre uma redução ao longo de ensaio. Tal fato está provavelmente associado a uma dissolução inicial intensa dos íons Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Al^{+3} e OH^- , decorrente do curto período de hidratação da matriz (2 hs), seguida da precipitação dos mesmos na solução lixiviante (água). O consumo dos íons $(\text{OH})^-$ durante a precipitação justificaria um menor pH em relação às demais idades ensaiadas.

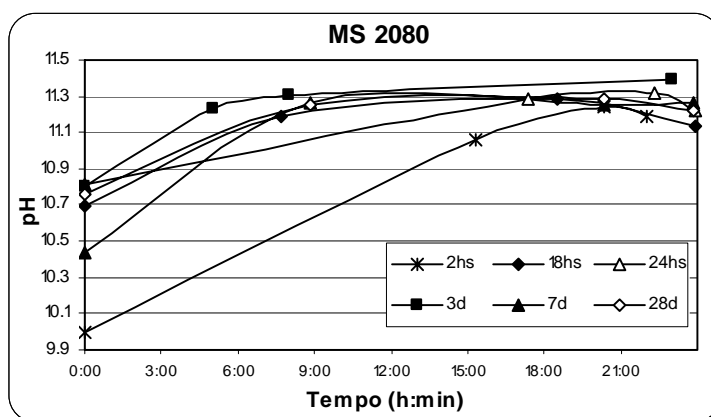


Figura 106: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Para todos os três casos, Referência, CSA' e MS, representadas graficamente pelas figuras 107, 108 e 109, respectivamente, os valores de condutividade tendem a aumentar com o tempo, o que é

esperado já que a dissolução dos íons Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Al^{+3} (relacionados à dissolução de yelimita ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) e da gipsita ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$)), tende a crescer ao longo do ensaio. As exceções se fazem apenas nos casos da pasta de CSA' e da matriz sólida (MS), ambas com 2 hs de hidratação. Nestes casos, como comentado anteriormente, os valores são inicialmente altos, reduzindo ao longo do ensaio.

Para a referência (figura 107) o mesmo comportamento não é observado mostrando que, com 2hs de idade, a mesma apresenta-se mais resistente à dissolução dos íons em água, em relação às pastas de CSA' e MS na mesma idade. Entretanto, no mesmo gráfico, constata-se que as pastas que apresentaram valores de condutividade iniciais mais altos são aquelas com menor período de hidratação (2 hs e 18 hs), sendo o fato igualmente observado para as pastas de CSA' e MS (figura 108 e 109).

Ao fim do ensaio (24 hs) os valores ficam situados perto de 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, chegando até 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o caso da referência.

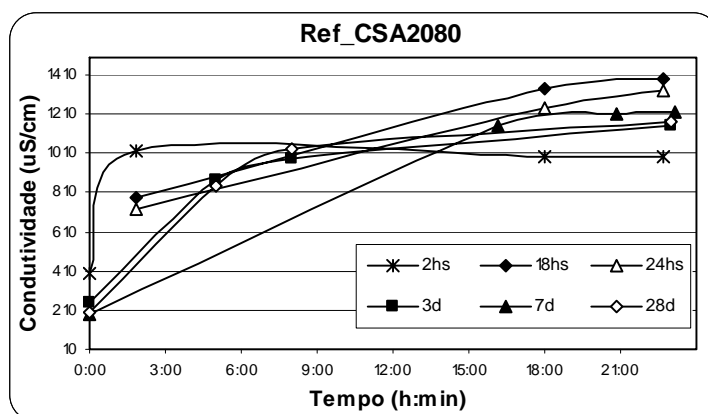


Figura 107: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

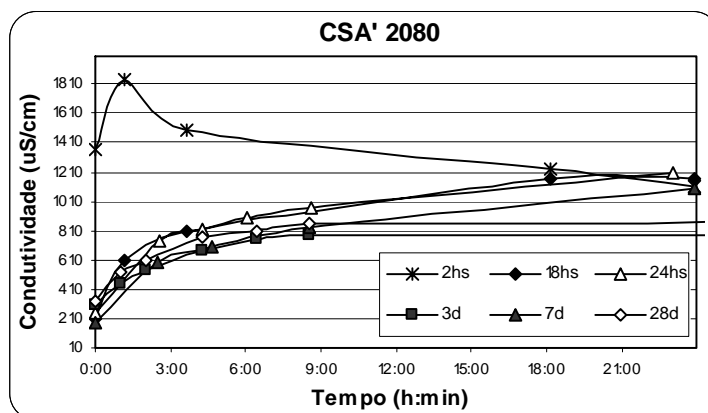


Figura 108: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

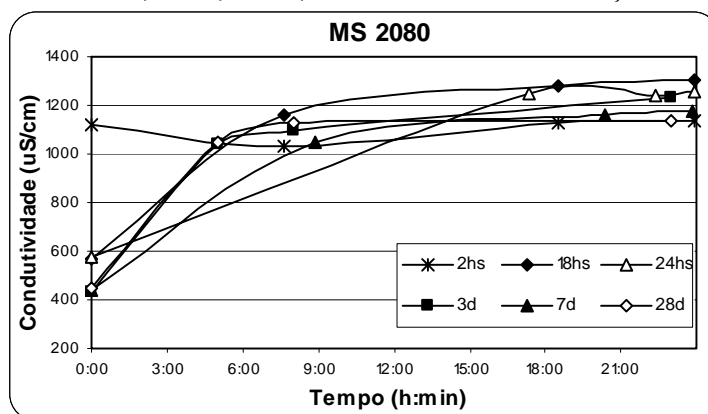


Figura 109: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

As figuras 110, 111 e 112 exibem os valores de resistividade elétrica para as pastas de referência, de CSA' matrizes sólidas (MS), respectivamente.

Como a resistividade é função inversa da condutividade, são observados, em todos os três gráficos, que os valores tendem a reduzir ao longo do ensaio. As únicas exceções são novamente as pastas de CSA' e MS, com 2 hs horas de hidratação onde, ao contrário da condutividade, neste caso, são identificados ligeiros aumentos em seus valores.

Também como observado anteriormente, as maiores dissoluções iniciais, caracterizadas pelos menores valores de resistividade, são notadas pelas matrizes com períodos reduzidos de hidratação (2 hs, 18 hs e 24 hs), tanto para as pastas de referência como para as de CSA' e MS.

Ao longo de 24 hs, os valores tendem a ficar próximos de 1000 Ω .cm.

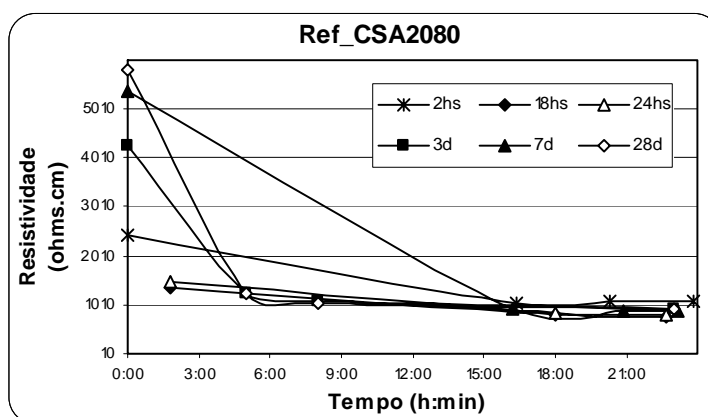


Figura 110: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

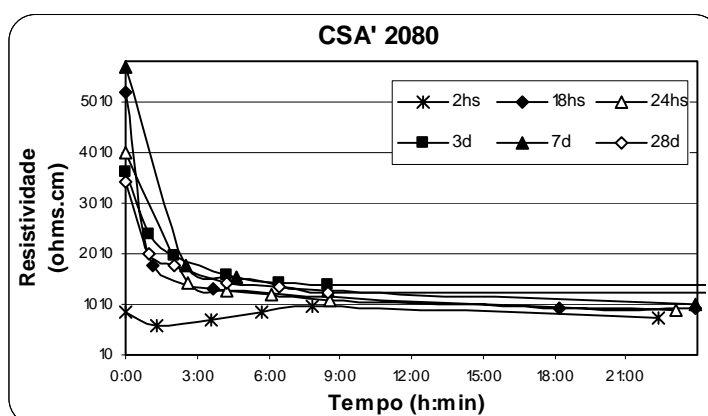


Figura 111: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

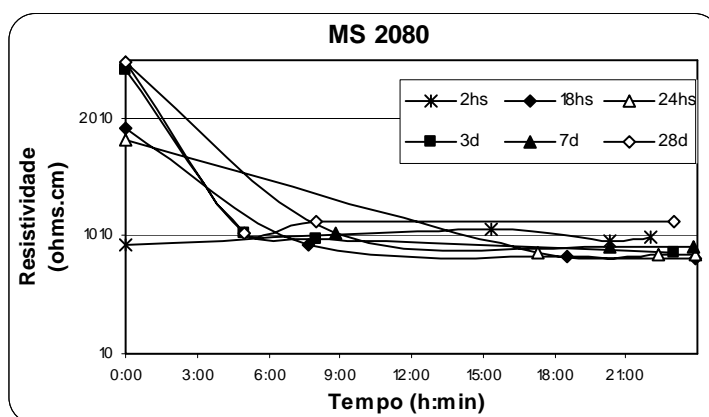


Figura 112: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2hs, 18hs, 24hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

O monitoramento do pH, da condutividade e da resistividade ao longo do ensaio de lixiviação permitiram evidenciar que as amostras com 2 hs de hidratação foram as que mais solubilizaram-se. Para a MS, a solubilização foi acompanhada do consumo dos íons (indicada pela redução dos valores de condutividade), correspondente à formação de etringita, e detectada no primeiro tempo do ensaio, estendendo-se até 6 hs.

Para as pastas de CSA', a formação do precipitado (etringita) foi observada a partir de 1 hora, com continuidade até o fim do ensaio.

As pastas de referência com 2hs de hidratação, também apresentaram decréscimos nos valores de condutividade, indicando igualmente consumo dos íons para a formação de etringita. Entretanto, para esta, tal acontecimento foi mais brando e tardio (após 10 horas). Para a matriz sólida (MS) observou-se o consumo dos íons logo no início do ensaio enquanto que para as pastas de CSA', entre 1 e 2 hs.

As observações mostram que as pastas de CSA' e as matrizes sólidas MS, com 2 horas, estavam menos hidratadas que as pastas de referência de mesma idade, sendo que para última, MS, a diferença foi maior, pois a solubilização foi imediata, constatada nos primeiros momentos do ensaio.

4.3.2.1.2 Formulação CSA 3070 (30%fosfogesso e 70%clínquer)

A análise através do espectrograma de energia dispersiva (EDX) não identificou poluentes no lixiviado, nem das pastas de CSA' e nem na matriz sólida (MS). As tabelas 32 e 33 apresentam, respectivamente, os resultados quali-quantitativos das pastas de CSA' e MS, após submetidas à lixiviação.

Os espectrogramas correspondentes são apresentados pelas figuras 113 e 114.

Tabela 32: Composição química das pastas CSA3070' antes e após o ensaio de lixiviação (%)

Óxidos	Pasta NL*	Pastas após a lixiviação: Material retido no filtro					
		2 hs	18hs	24hs	3d	7d	28d
Al ₂ O ₃	47,432	50,047	47,947	47,913	47,470	47,574	47,672
CaO	32,898	33,682	34,051	34,644	33,723	33,832	33,249
SiO ₂	8,810	6,253	7,489	6,863	8,712	8,449	8,669
Cr ₂ O ₃	2,040	2,339	2,808	2,802	2,218	2,226	2,293
SO ₃	3,038	3,149	3,023	2,991	3,106	3,121	3,129
K ₂ O	2,506	1,232	1,267	1,092	1,386	1,234	1,478
Fe ₂ O ₃	1,124	1,125	1,201	1,086	1,155	1,195	1,250
TiO ₂	0,839	0,833	0,849	0,866	0,861	0,926	0,933
CuO	0,538	0,500	0,625	0,707	0,618	0,613	0,607
SrO	0,419	0,403	0,460	0,461	0,457	0,457	0,459
NiO	0,159	0,136	0,057	0,287	0,085	0,050	0,036
ZrO ₂	0,106	0,107	0,119	0,105	0,110	0,115	0,103
V ₂ O ₅	0,044	0,157	0,053	0,137	0,044	0,069	0,069
ZnO	0,049	0,039	0,051	0,026	0,053	-	0,053

*Pasta não lixiviada (antes da realização do ensaio de lixiviação)

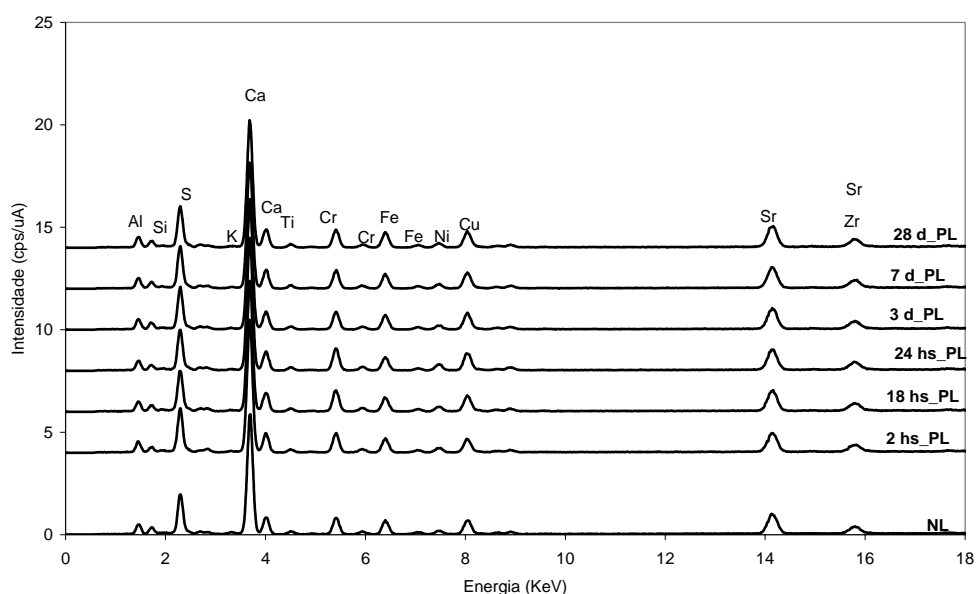


Figura 113: Espectrograma do CSA 3070': Pasta não lixiviadas (NL) e após lixiviação (PL)

Tabela 33: Composição química das matrizes sólidas MS3070 antes e após o ensaio de lixiviação (%)

Óxidos	Pasta NL*	Pastas após a lixiviação: Material retido no filtro					
		2 hs	18hs	24hs	3d	7d	28d
Al ₂ O ₃	46,802	45,924	45,838	45,778	47,150	46,182	45,783
CaO	19,135	24,267	20,287	20,651	19,798	20,008	19,416
SiO ₂	18,839	15,427	19,514	19,206	18,937	19,496	19,794
K ₂ O	5,858	4,375	4,868	5,040	5,002	4,841	5,297
Fe ₂ O ₃	3,167	2,940	3,011	2,965	3,013	2,947	3,205
SO ₃	2,215	2,725	2,114	2,249	2,232	2,250	2,100
Cr ₂ O ₃	1,624	1,729	1,847	1,691	1,571	1,783	1,858
TiO ₂	0,999	1,135	1,048	1,042	0,986	1,042	1,073
CuO	0,477	0,508	0,542	0,464	0,435	0,509	0,556
NiO	0,479	0,504	0,547	0,518	0,469	0,515	0,524
SrO	0,198	0,218	0,203	0,200	0,197	0,201	0,198
ZrO ₂	0,122	0,139	0,129	0,126	0,124	0,134	0,119
V ₂ O ₅	0,076	0,088	0,041	0,058	0,077	0,070	0,062
ZnO	0,011	0,020	0,012	0,011	0,008	0,021	0,015

*Pasta não lixiviada (antes da realização do ensaio de lixiviação)

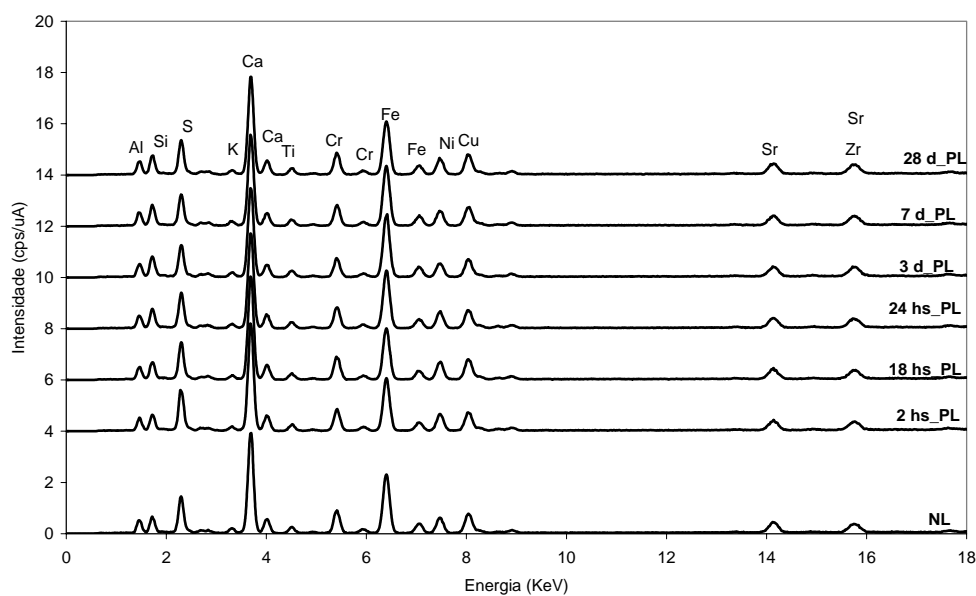


Figura 114 : Espectrograma da MS 3070: Pasta não lixiviada (NL) e após lixiviação (PL)

Assim como observado para as pastas feitas a partir da formulação CSA 2080, os espectrogramas das pastas lixiviadas (PL) apresentaram-se idênticos às pastas não lixiviadas (NL).

O pico referente ao Cr manteve-se na mesma intensidade, indicando sua retenção à matriz.

As tabelas de composição química indicam que não houve perda de Cr nas pastas após as mesmas terem sido submetidas à lixiviação. Apenas para a matriz sólida (MS), com 3 dias, verifica-se uma leve redução, de 1,624 para 1,571. Se forem considerados os desvios padrões de 0,017 e 0,019, os valores são de 1,607 e 1,591, exprimindo quantidades quase idênticas.

Os gráficos das figuras 115 e 117, referentes às medidas de pH, efetuadas durante os ensaios de lixiviação da referência e da matriz sólida (MS), respectivamente, exibem, em ambos os casos, valores mais altos para as maiores idades (3, 7 e 28 dias). Para a última (MS) o valor de pH permanece constante após, aproximadamente, 5 hs de ensaio, igualando-se às pastas com idades menores de hidratação.

No gráfico da figura 116, correspondente às medidas de pH do CSA', verificam-se valores mais baixos nesta idade, indicando uma menor dissolução dos íons OH^- .

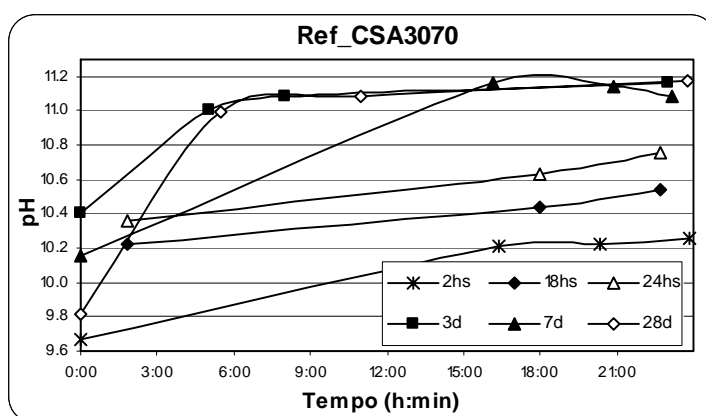


Figura 115: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

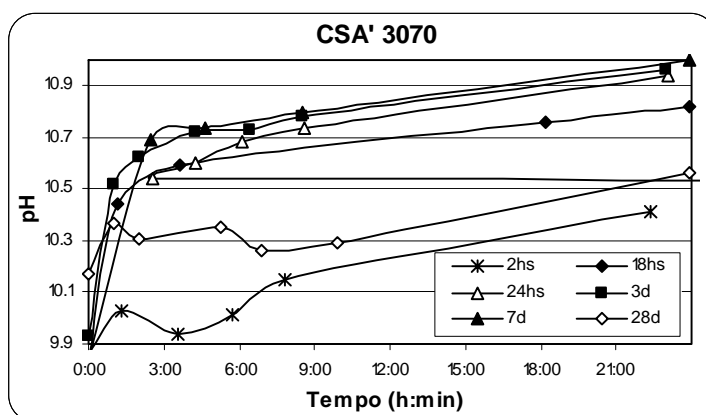


Figura 116: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

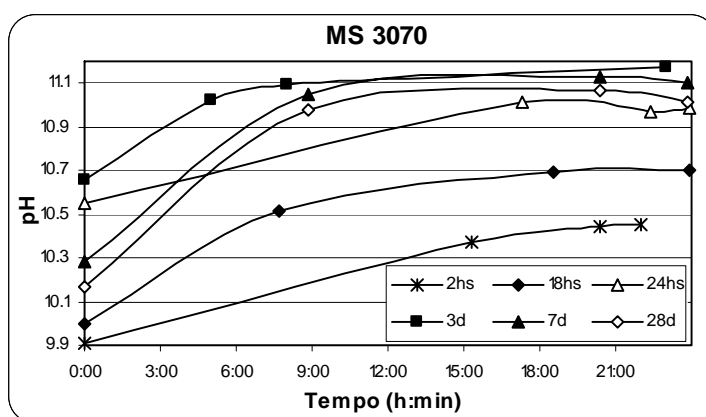


Figura 117: Medidas de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Da mesma forma como observado para a formulação de CSA2080, apresentada anteriormente, os valores de pH mais baixos são apresentados pelas amostras com menor idade (2hs), nos três casos estudados (Referência, CSA' e MS).

Os gráficos das figuras 118, 119 e 120 mostram que os valores de condutividade da amostra com 2hs de hidratação reduzem ligeiramente no caso da primeira e significativamente para as duas últimas, indicando o consumo destes para a formação de etringita.

Para a referência (figura 118) o leve decréscimo ocorre após 15 hs de ensaio. Já, para o caso de CSA', exibido pela figura 119, a redução significativa se dá após 6 hs, ocasionando uma queda na condutividade de cerca de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ até o término do ensaio. No caso da matriz sólida (MS),

mostrada através da figura 120, pode-se observar que a queda da condutividade ocorre nos primeiros momentos do ensaio, descendo aproximadamente de 1500 até 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

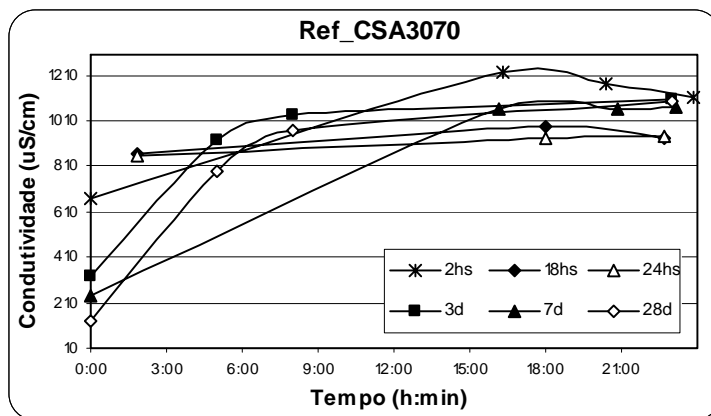


Figura 118: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

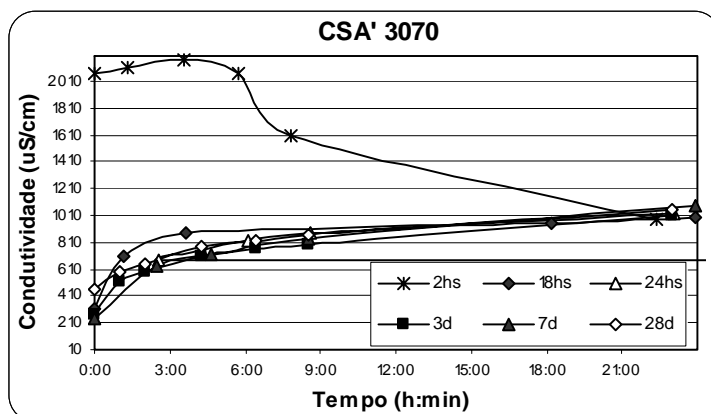


Figura 119: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

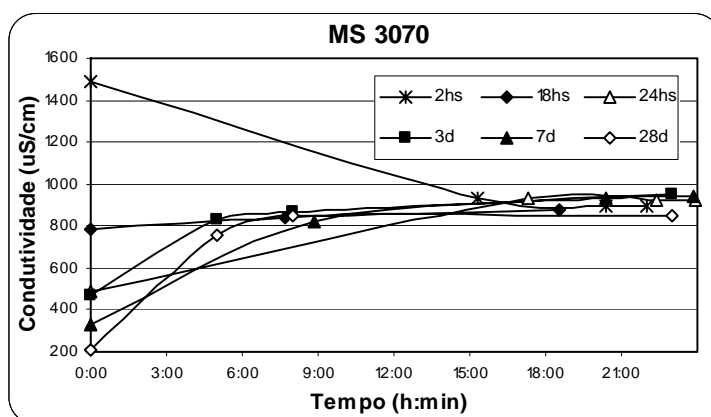


Figura 120: Medidas de condutividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Os gráficos 121, 122 e 123 mostram, respectivamente, a resistividade elétrica das pastas de referência, das pastas de CSA' e das matrizes sólidas (MS), referentes aos ensaios de lixiviação.

A incompleta formação de etringita, constatada através do consumo dos íons para a para o período mais curto de hidratação (2 hs), é confirmada novamente pelo aumento dos valores de resistividades nas três situações.

As pastas com idades mais avançadas mostram valores mais altos, indicando haver nestes casos, uma menor dissolução de sais, ou seja, uma melhor hidratação.

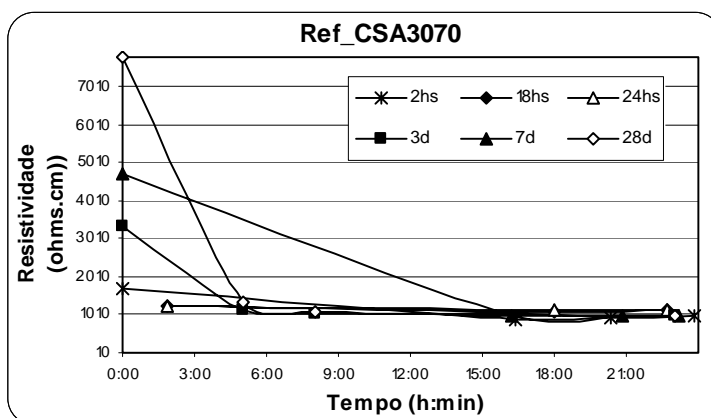


Figura 121: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

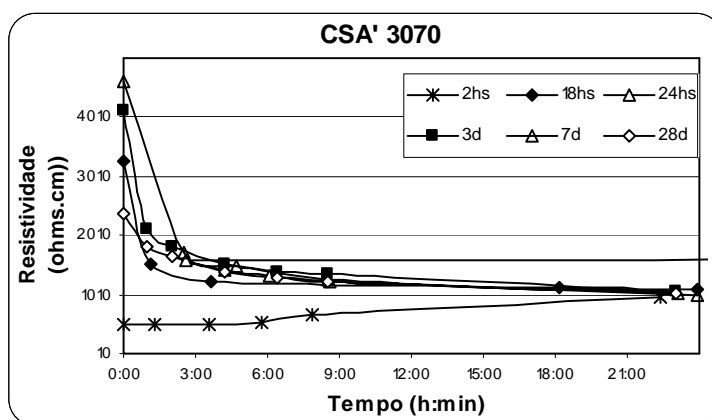


Figura 122: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de CSA' com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

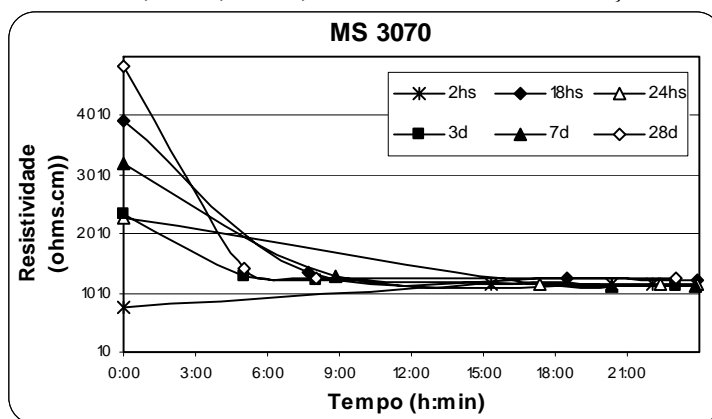


Figura 123: Medidas de resistividade realizadas durante o ensaio de lixiviação das matrizes sólidas (MS) com 2 hs, 18 hs, 24 hs, 3 dias, 7 dias e 28 dias de hidratação

Através destes ensaios, foi possível constatar que, tanto as pastas referências quanto as pastas de CSA' e MS, não se apresentaram suficientemente hidratadas com 2 hs de idade. Esta foi a única idade em que foi verificada o consumo de íons na solução lixiviante, notada pelas quedas e aumentos de valores nos gráficos de condutividade e de resistividade, respectivamente. Os menores valores de pH apresentado pelas amostras com 2 hs de hidratação em relação às demais pastas evidenciam um maior consumo de íons $(OH)^-$ nas reações de precipitação.

A MS2080, com 2hs de idade, também se apresenta mais hidratada que a MS3070. Para as demais, entretanto, com maiores tempos de hidratação, os valores de condutividade apresentam-se menores para a MS3070. Isto indica que a formulação mais rica em fosfogesso propicia reações mais lentas

inicialmente, mas que, em maiores idades, forma um sistema com menos solúvel, ou seja, mais hidratado.

Para as pastas de CSA' as mesmas observações podem ser feitas, entretanto, deve ser observado que a diferença causada pelo tipo de formulação é menos pronunciada nestes casos e ainda menor para as pastas de referência.

Estes ensaios permitem constatar que, a presença de LDG e CZP traz menos prejuízo à formulação de CSA3070 do que para a CSA2080, quanto à interferência na velocidade e intensidade de hidratação.

Em função do melhor desempenho da pasta CSA3070' e MS3070 em relação à formulação mais rica em clínquer, os lixiviados destas, também foram investigados pela técnica de ICP-MS, quanto à presença do cromo (Cr), principal poluente do lodo galvânico (LDG), aos 28 dias de idade.

Os valores encontrados foram de 1,1 ppm e de 0,55 ppm para o CSA3070' e MS3070, respectivamente. Nota-se que MS apresentou uma liberação inferior à da pasta CSA', entretanto, ambas estão abaixo do limite especificado pela NBR 10004, de 5,0 ppm.

4.3.2.2 SOLUBILIZAÇÃO

Os gráficos da figura 124 apresentam as medidas de pH, de condutividade e de resistividade realizadas nas pastas de referência (Ref), CSA' e MS, para ambas as formulações de CSA, correspondentes ao ensaio de solubilização, aos 28 dias de idade.

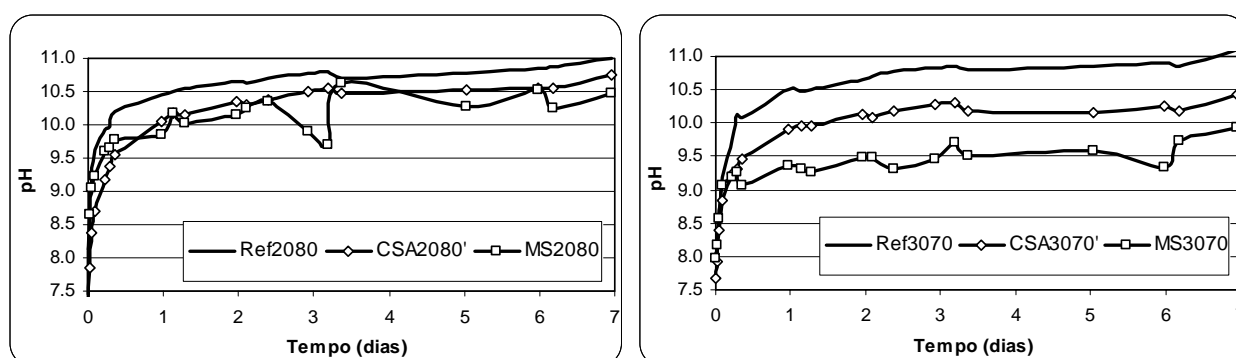


Figura 124: Monitoramento do pH das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização aos 28 dias de idade

O gráfico correspondente ao monitoramento do pH (144) mostra que a matriz sólida (MS) exibe valores inferiores àqueles apresentados pela pastas de CSA e CSA'. Este comportamento está associado ao menor conteúdo de cimento presente em sua formulação, uma vez que os componentes da MS, o lodo galvânico a cinza pesada, apresentam pH inferior ao do cimento CSA, de 9,8 e 7,7, (diluídos em água deionizada em 1:10), respectivamente.

Nota-se que, em função da presença de lodo galvânico nas pastas de CSA', o pH também é menor em relação às referências. O gráfico mostra que para as pastas de CSA e CSA', em ambas as formulações, existe um aumento gradativo do pH ao longo do tempo. A MS2080 apresenta um pico no terceiro dia de ensaio, o qual é igualmente notado no ensaio de solubilização do LDG (figura 125). Para a formulação 3070 este comportamento não é verificado mostrando-se, portanto, mais eficiente já que a solubilização para ela é menos evidente.

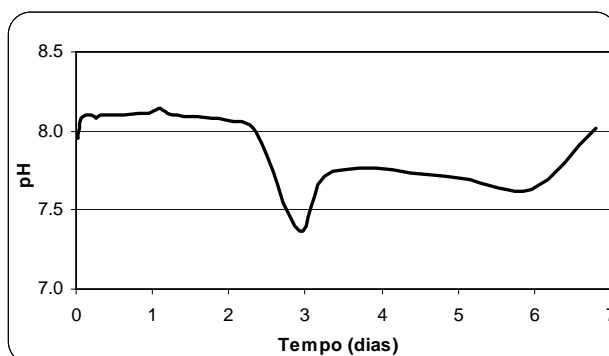


Figura 125: Monitoramento do pH do lodo galvânico (LDG) durante o ensaio de solubilização

As medidas de condutividade e de resistividade, figura 126 e 127, respectivamente, mostram que as matrizes sólidas foram as que apresentaram maiores dissoluções iônicas. Até os 3 dias deste período os valores mantiveram-se constantes, mostrando dissoluções mais rápidas.

Da mesma forma como observado para o pH, as curvas correspondentes às pastas de CSA' apresentaram comportamento bastante semelhante às referências, principalmente para a formulação 2080.

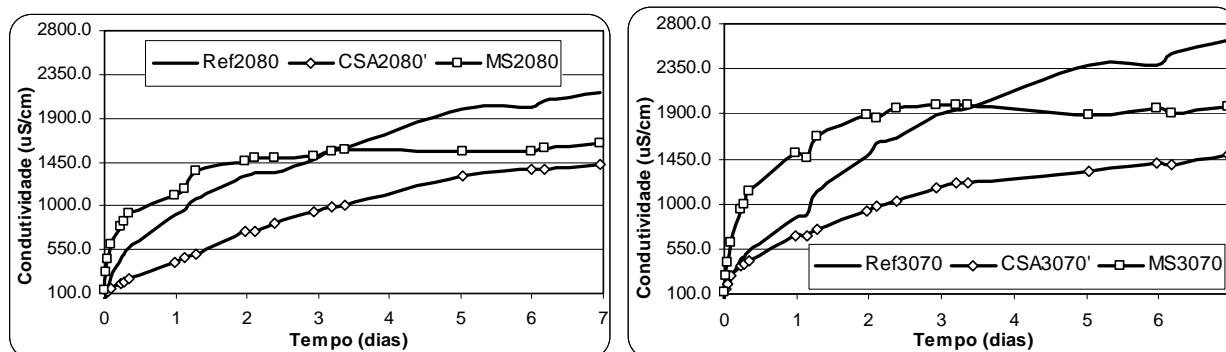


Figura 126: Monitoramento da condutividade das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização

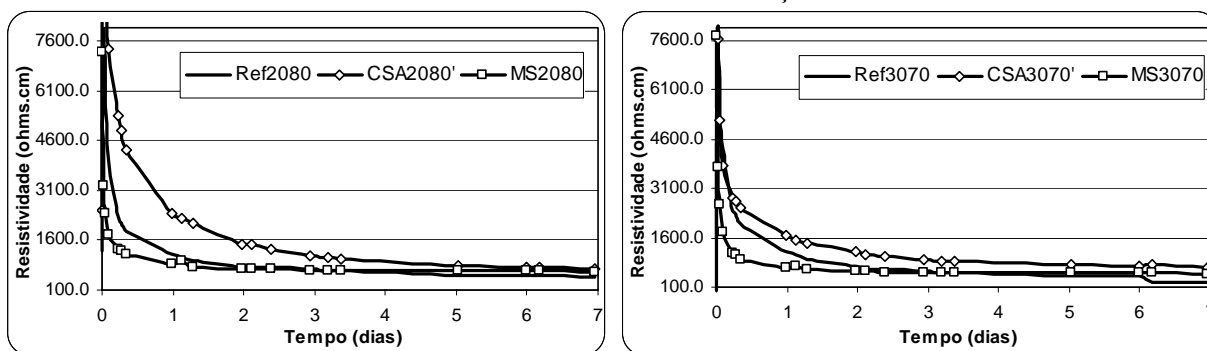


Figura 127: Monitoramento da resistividade das pastas de referência (Ref), CSA' e matrizes sólidas (MS) durante o ensaio de solubilização

As curvas de condutividade e de resistividade das pastas de CSA' apresentaram o mesmo comportamento que as referências. Entretanto, os valores indicaram menores dissoluções iônicas para aquelas onde o LDG estava presente (CSA'). Se for considerado o comportamento do lodo galvânico (figura 128), valores maiores de condutividade (e menores de resistividade) poderiam ser esperados. Este fato indica que houve um maior consumo dos íons nas pastas de CSA em função da presença do LDG.

Comparando-se as duas formulações (2080 e 3070) são evidenciadas maiores dissoluções na formulação mais rica em fosfogesso (CSA3070). Pode-se supor, entretanto, que a presença do LDG tenha atuado no consumo dos íons de cálcio e de sulfato.

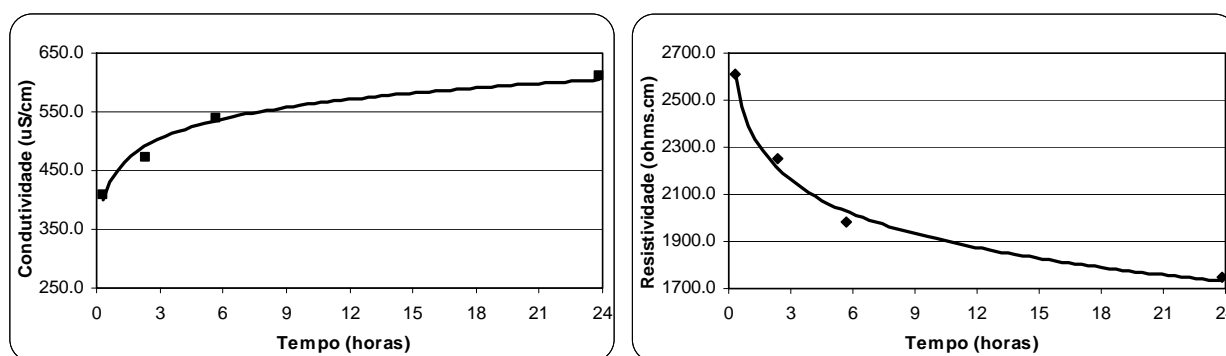


Figura 128: Monitoramento da condutividade e da resistividade do lodo galvânico durante o ensaio de solubilização

A avaliação dos extratos de solubilização quanto à presença do Cr, aos 28 dias foram igualmente efetuadas. As análises realizadas por ICP-MS apontaram valores de **1,1 ppm** e **2,3 ppm**, para a pasta CSA3070' e a matriz MS3070, respectivamente. Os valores são contraditórios porque as concentrações estão acima dos valores encontrados para o LDG, de **0,57 ppm** (apresentado durante a caracterização das matérias-primas).

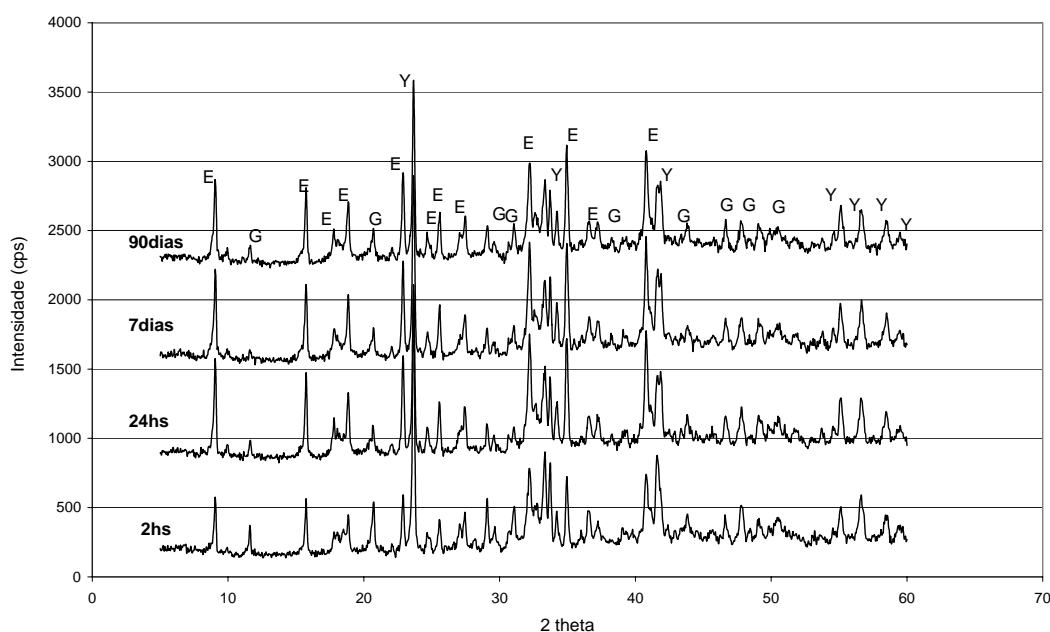
A referência (Ref 3070) também foi avaliada e a concentração de Cr encontrada foi de **0,53 ppm**, quase o mesmo valor encontrado para o LDG. Os valores encontrados traduzem, portanto, concentrações bastante baixas e a presença de Cr nas referências e superiores àquela presente no LDG poder ter sido em função da contaminação da sonda durante as medições de pH, condutividade e resistividade.

4.3.3 Compostos hidratados

4.3.3.1 DIFRAÇÃO AOS RAIOS – X (DRX)

As figuras a seguir apresentam as difrações aos raios-x das pastas de CSA referência, com 25%LDGseco (CSA') e das matrizes sólidas (MS), sendo estas últimas obtidas a partir do cimento sulfo-aluminoso, da cinza pesada e do lodo *in natura*, nas idades de 2 hs, 24 hs, 7 dias e 90 dias.

As figuras 129, 131 e 133 referem-se aos difratogramas das pastas de CSA, CSA' e MS, todas obtidas a partir da formulação CSA2080.



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita
 Figura 129: DRX: pasta Ref CSA2080

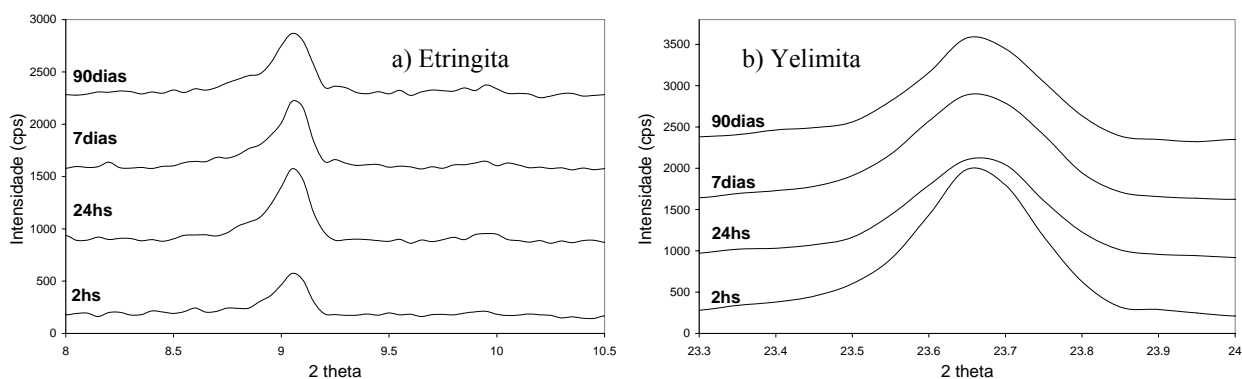
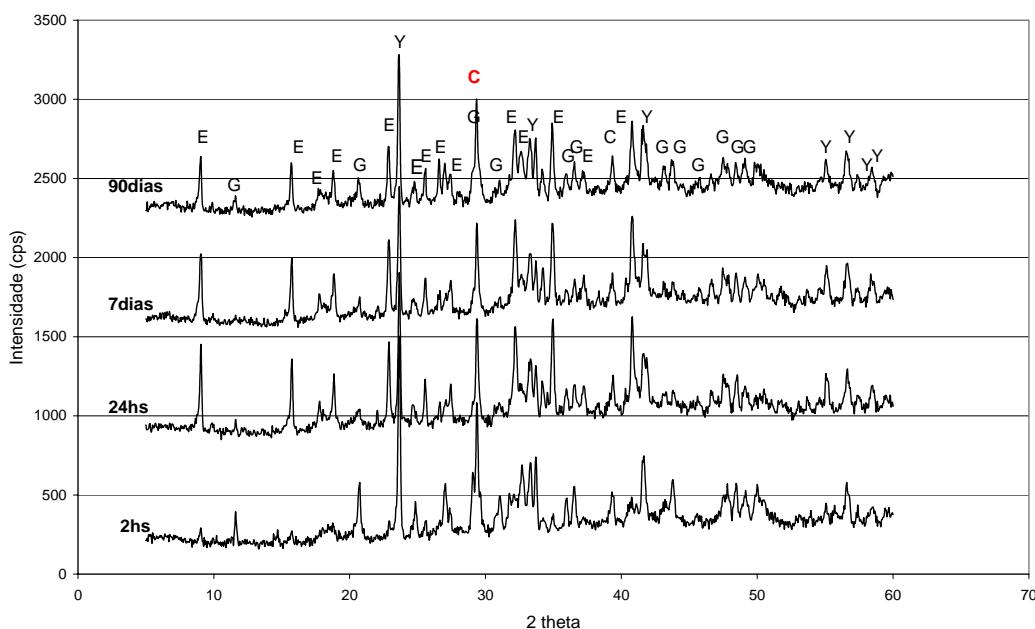


Figura 130: DRX: Ref CSA2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

O gráfico das pastas de referência apresentam a yelimita e a gipsita como fases não consumidas, e a etringita como produto formado do cimento sulfo-aluminoso. Em função da rápida velocidade de formação do produto de reação, este aparece logo a partir da menor idade de ensaio (2 hs). Os picos principais da etringita e yelimita, exibidos pelas figuras 130 a e 130 b, mostram que existe um aumento e um consumo destes, respectivamente, ao longo das idades, mais significativo das 2 hs de hidratação até as 24 hs.

A figura 131 mostra o difratograma das pastas de CSA' (75%CSA + 25%LDG_{seco}).



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita, C = calcita

Figura 131: DRX: pasta CSA' 2080 (25% LDG_{seco} + 75 CSA)

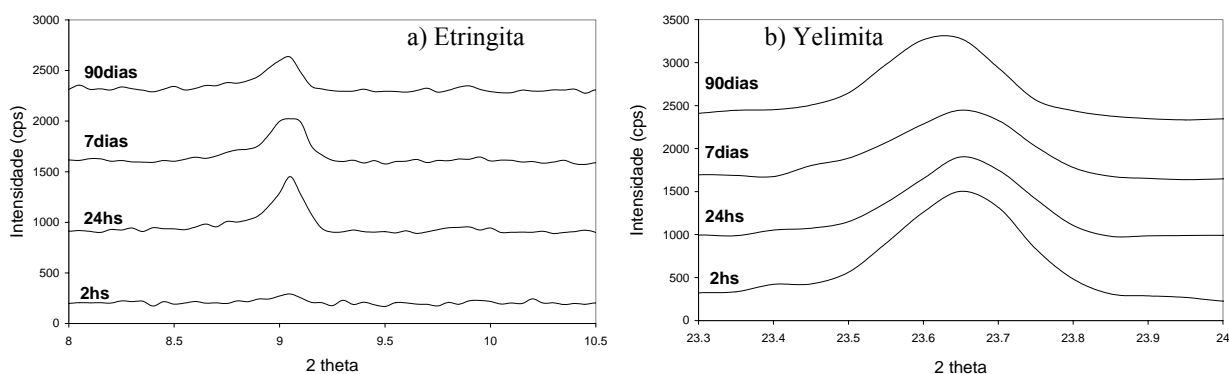
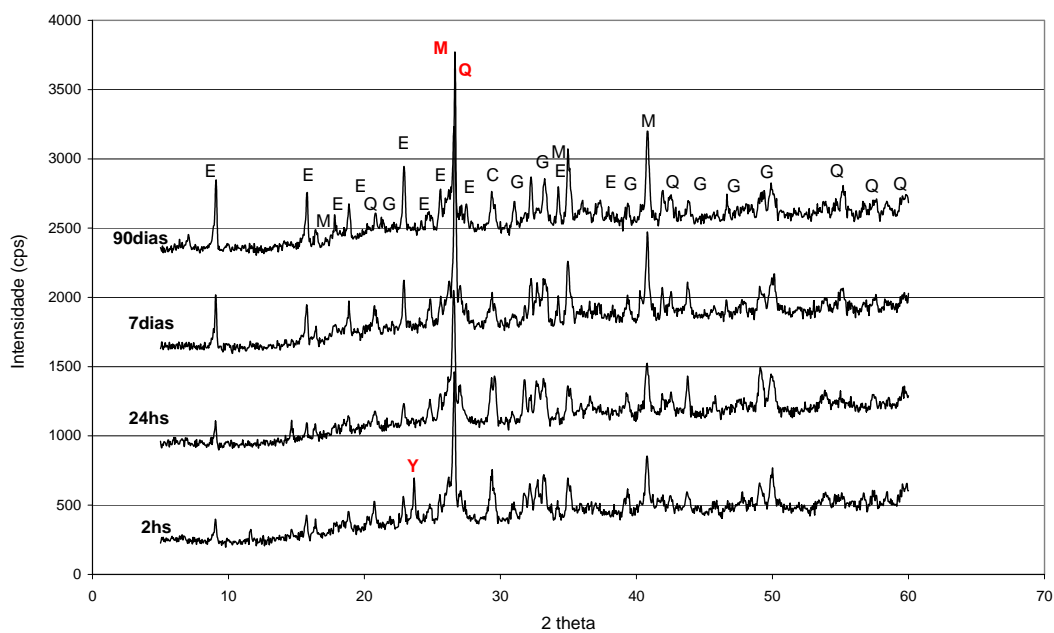


Figura 132: DRX: pasta CSA'2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

Da mesma forma como observado na pasta de CSA referência, a etringita, a yelimita e a gipsita são igualmente identificados no difratograma das pastas de CSA'. A diferença é a presença da calcita, principal constituinte do LDG, detectada em $2\theta = 29,4^\circ$.

Comparando a evolução dos picos referentes à formação da etringita e o consumo da yelimita, exibidos pela figura 132, pode ser observado que, neste caso, a formação da etringita acontece mais lentamente se comparada às pastas de referência. Com 2 hs de hidratação o pico da etringita apresenta-se pouco intenso, aumentando significativamente com 24 hs de hidratação. A redução do pico da yelimita de 2 hs para 24 hs é também a mais significativa.

A figura 133 mostra o difratograma das matrizes sólidas MS (38,5% CZP + 38,5% LDG_{natura} + 23%CSA). Além das fases identificadas nos difratogramas anteriores (a etringita, a yelimita e a gipsita em função do CSA e a calcita em função do LDG) a mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e o quartzo (SiO_2) são identificados em $2\theta = 26,2^\circ$ e $2\theta = 26,6^\circ$, respectivamente, decorrentes da presença da cinza pesada.



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita, C = calcita, M = mulita, Q = quartzo

Figura 133: DRX: Matriz sólida com CSA 2080 (38,5%CZP + 38,5%LDGnatura + 23%CSA2080)

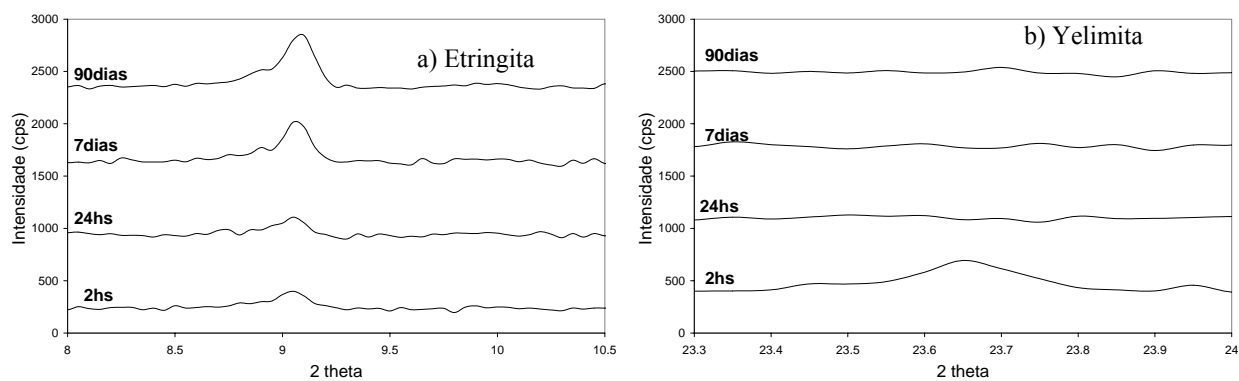
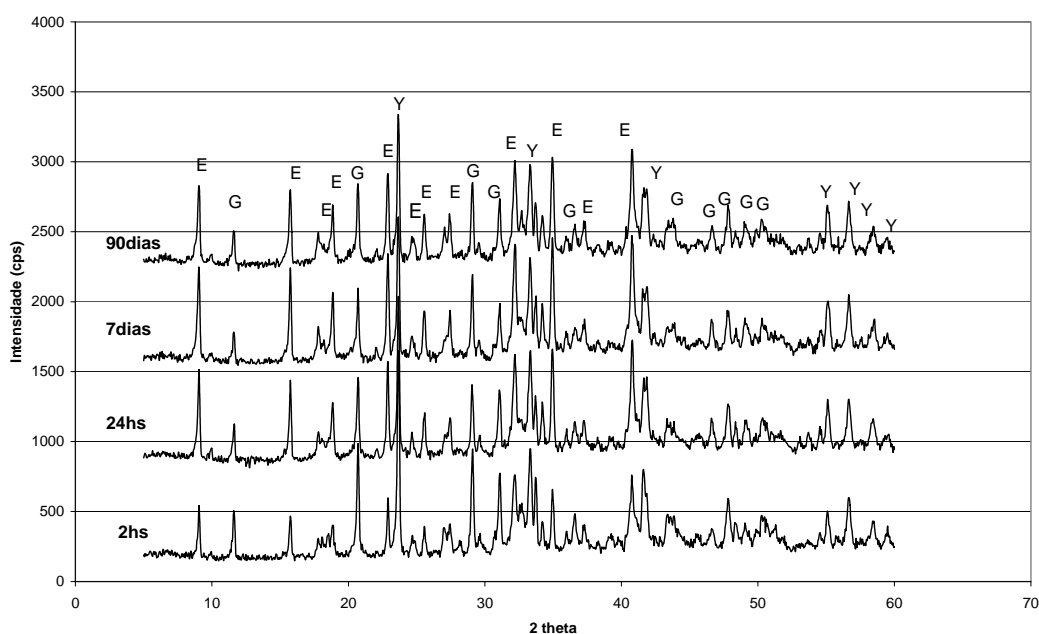


Figura 134: DRX: Matriz sólida com CSA 2080: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

A figura 134 evidencia uma situação diferente daquelas apresentadas anteriormente. Percebe-se que a formação da etringita (figura 134 a) é significativamente mais lenta que em relação às pastas de CSA referência ou mesma as pastas do CSA' (contendo LDGseco). Isto provavelmente está associado à baixa disponibilidade de yelimita no sistema. Consta-se através da figura 134b que o pico de yelimita desaparece a partir de 24 horas de hidratação.

As figuras 135, 137 e 139 referem-se aos difratogramas das pastas de CSA, CSA' e MS, todas obtidas a partir da formulação CSA3070.



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita
 Figura 135: DRX: pasta Ref CSA3070

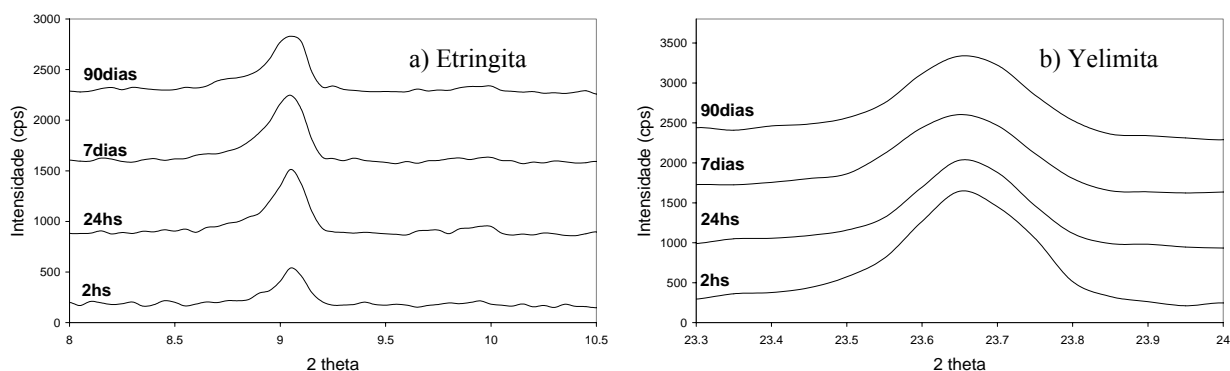
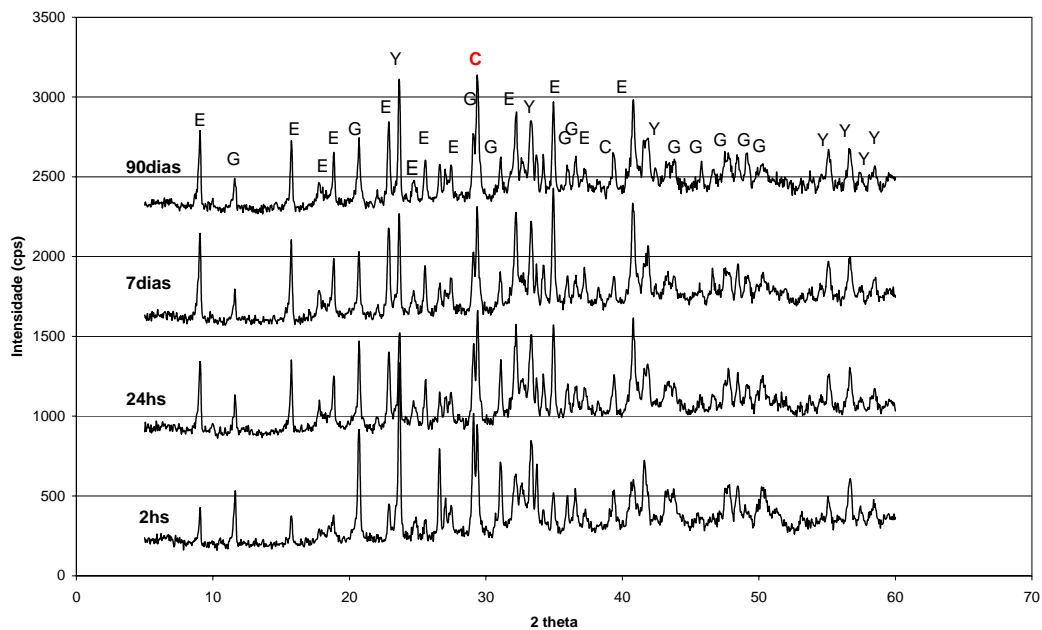


Figura 136: DRX: Ref CSA3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

Para as pastas de CSA (referências), as mesmas fases identificadas anteriormente para a formulação CSA2080 foram observadas, o que já era esperado. Igualmente como para a formulação CSA2080, a formação da etringita ocorre rapidamente (figura 136 a) e após 24 hs a intensidade do pico praticamente não muda. Em relação ao consumo da yelimita (figura 136 b) percebe-se a redução é, da mesma forma, mais evidente entre 2 hs e 24 hs de hidratação.

Comparando-se as duas formulações de CSA em relação à quantidade de etringita formada, verifica-se que praticamente não há diferença. Já, em relação ao pico de yelimita, picos ligeiramente mais intensos são observados para a formulação mais rica em clínquer (CSA2080).

Em relação às pastas de CSA'3070, percebe-se novamente que presença do LDGseco reduz a intensidade do pico de etringita (figura 138 a), indicando menores quantidades formadas.



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita, C = calcita
 Figura 137: DRX: pasta CSA' 3070 (25% LDGseco + 75 CSA)

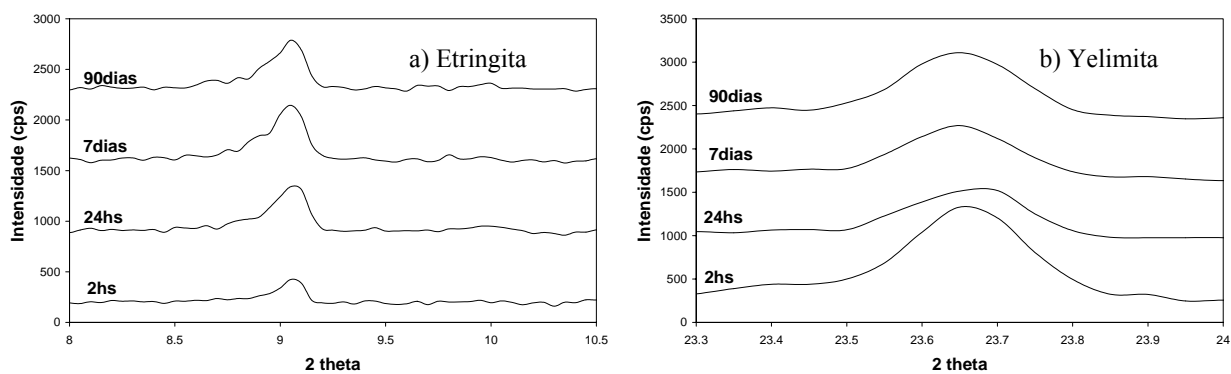
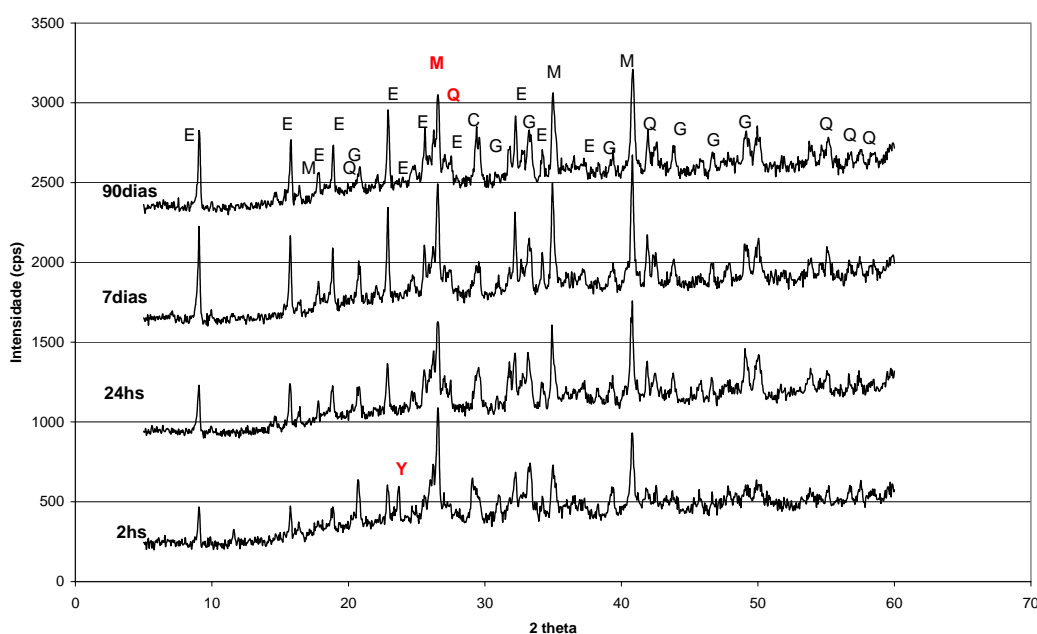


Figura 138: DRX: pasta CSA' 3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

A figura 139 mostra o difratograma das matrizes sólidas MS (38,5%CZP + 38,5%LDG_{natura} + 23%CSA), obtidas a partir da formulação CSA3070. Igualmente foram identificados a calcita, a mulita e o quartzo, decorrentes da presença do LDG e CZP. Percebe-se novamente que o pico de yelimita desaparece a partir de 24 horas de hidratação (figura 140b).



E = Etringita, G = gipsita, Y = Yelimita, C = calcita, M = mulita, Q = quartzo

Figura 139: DRX: Matriz sólida com CSA 3070 (38,5%CZP + 38,5%LDG_{natura} + 23%CSA3070)

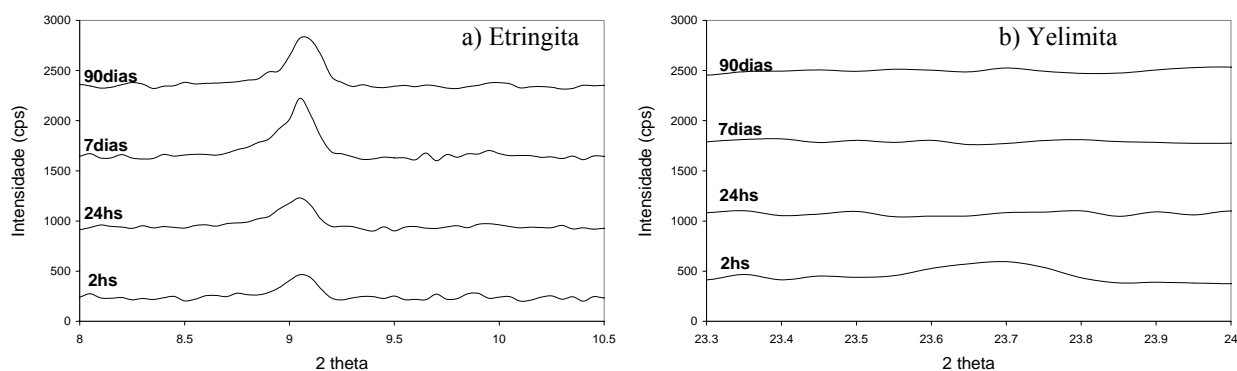


Figura 140: DRX: Matriz sólida com CSA 3070: (a) Pico principal etringita (b) Pico principal yelimita

Se as formulações CSA 2080 e CSA 3070 forem comparadas observa-se que, para a primeira, a velocidade de formação da etringita é mais influenciada pela presença de LDGseco (CSA'). Além disto, as pastas de CSA'3070 apresentam picos de etringita ligeiramente mais intensos (figuras 141 e 142).

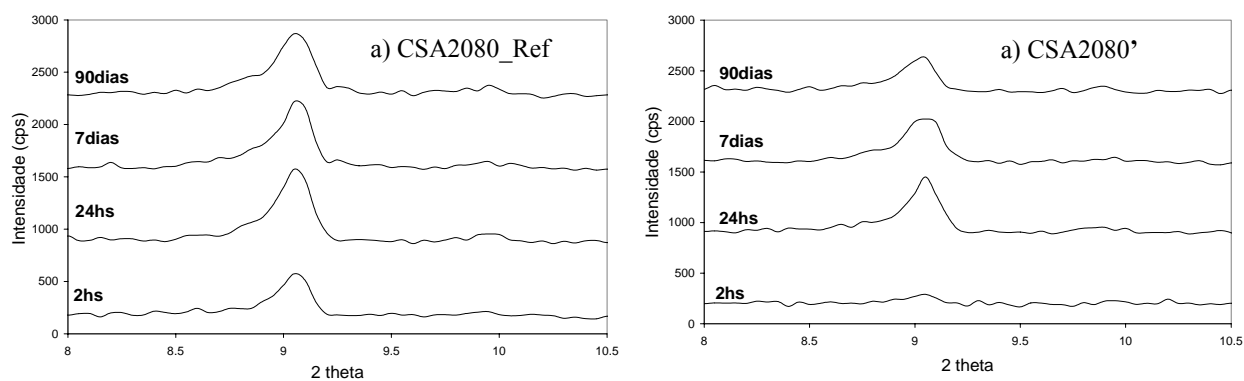


Figura 141: Pico principal etringita

(a) CSA2080_Ref (b) CSA2080'

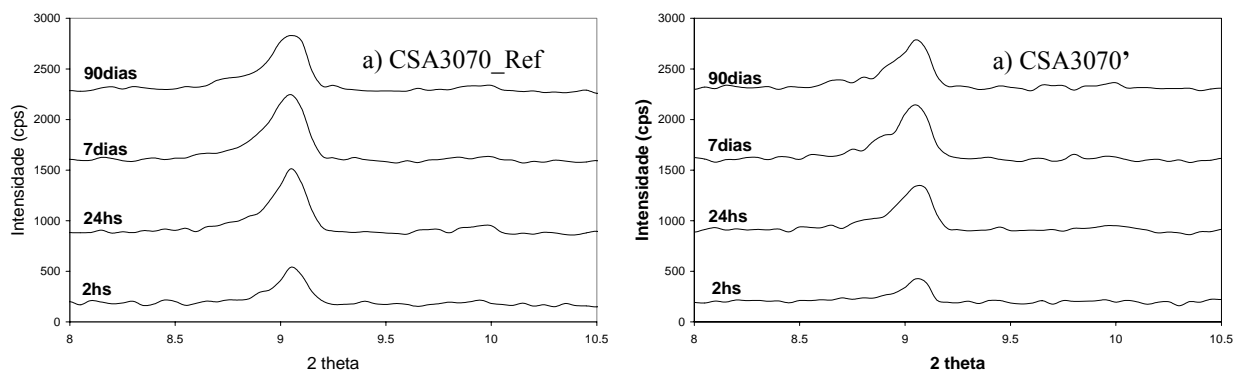


Figura 142: Pico principal etringita

(a) CSA3070_Ref (b) CSA3070'

A presença do lodo *in natura* e da cinza pesada (CZP) também prejudica menos a formação da etringita para a formulação do CSA3070.

As figuras 143 e 144 apresentam o difratograma referente ao principal pico da etringita das matrizes sólidas e suas respectivas referências. A MS 3070 apresenta maior semelhança com a sua respectiva referência (figura 144) do que a MS 2080 com a sua (figura 143).

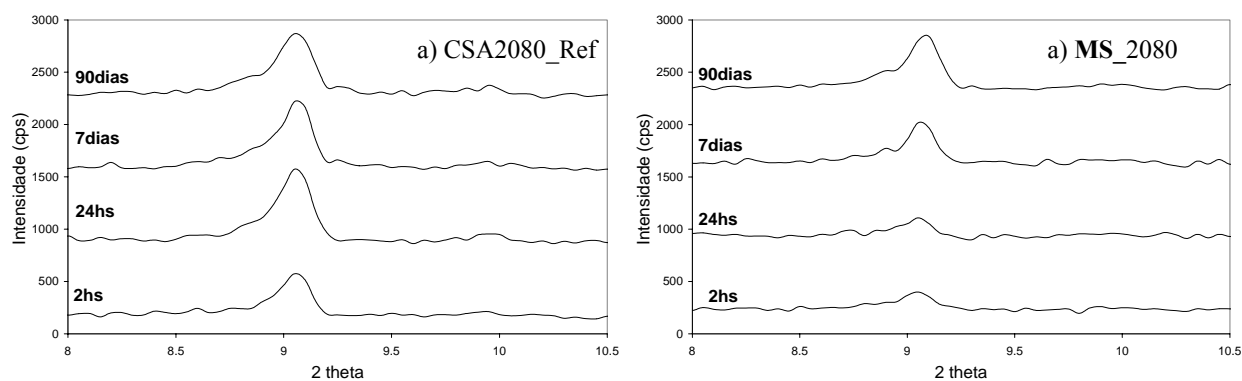


Figura 143: Pico principal etringita (a) CSA2080_Ref (b) MS_2080

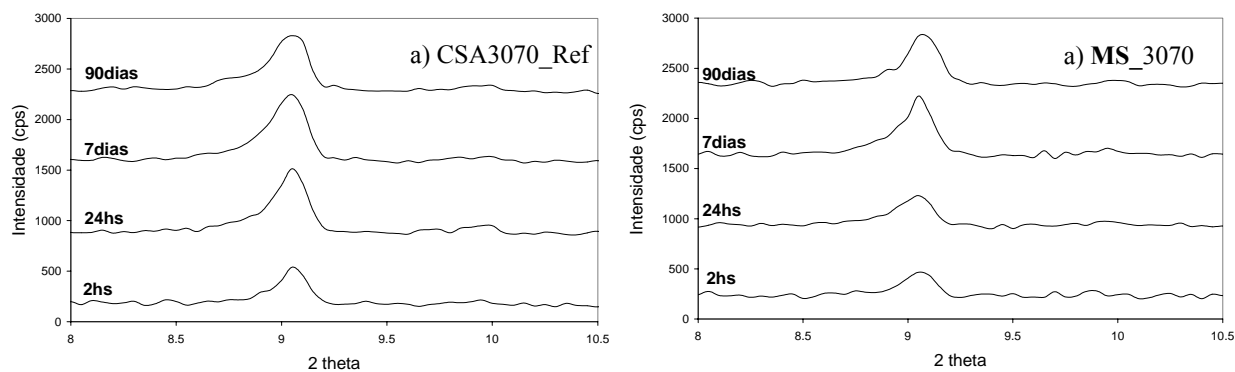


Figura 144: Pico principal etringita (a) CSA3070_Ref (b) MS_3070

4.3.3.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – (ATD)

As figuras a seguir apresentam as análises térmicas diferenciais das pastas de cimento sulfo-aluminoso (CSA referências), das pastas de CSA contendo lodo galvânico seco (CSA') e das matrizes sólidas (MS), confeccionadas a partir do lodo galvânico *in natura*, da cinza pesada e do CSA.

As temperaturas destacadas em cada termograma referem-se às seguintes transformações endotérmicas:

- 118 °C = gibsita (AH_3 gel)
- 142 °C = Etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)
- 163 °C e 207 °C = gipsita ($C\bar{S}H_2$)
- 295 °C = gibsita (γAH_3)

A figura 145 corresponde às pastas de referência do cimento sulfo-aluminoso nas formulações 2080 (20%fosfogesso e 80%clínquer) e 3070 (30%fosfogesso e 70%clínquer), respectivamente. Em ambos os casos evidencia-se a presença de etringita (142 °C) a partir de 2 hs de hidratação. Percebe-se nos termogramas que os picos de etringita e gipsita (160 °C) se sobrepõem devido à proximidade da temperatura de ocorrência destes dois compostos. Na formulação CSA3070 (figura 145 b), com 2 hs de hidratação, nota-se que o pico de etringita é menor que o da gipsita. Nas idades maiores a formação da etringita aumenta juntamente com o consumo da gipsita. Tal fato é observado pelo aumento do pico a 142 °C e pela redução em 160°C, ocasionando a sobreposição destes a partir de 24 hs de hidratação.

O segundo pico da gipsita (menos intenso) ocorre a 200 °C e, no caso das pastas de referência, faz-se presente apenas na formulação mais rica em fosfogesso (CSA3070), permanecendo até a idade mais tardia. Entretanto, para a formulação CSA2080, o pico é muito sutil, mesmo nas pastas com 2 hs de hidratação (figura 145a). A menor disponibilidade de sulfato de cálcio nesta última formulação justifica os termogramas obtidos.

Os picos nas temperaturas de 118 °C e 295 °C referem-se às transformações endotérmicas da gibsita (AH_3) na forma menos e mais cristalizada, respectivamente, onde a primeira forma-se a partir da hidratação da mayenita ($C_{12}A_7$) e, a segunda, da hidratação da yelimita e gipsita.

Considerando que a yeimita ($C_4A_3\bar{S}$) e gipsita ($C\bar{S}$) são majoritárias no cimento sulfo-aluminoso e respeitando a estequiometria das reações, maiores quantidades de $AH_3\gamma$ (295 °C) que de AH_3 (gel) são esperadas, como verificado nos termogramas.

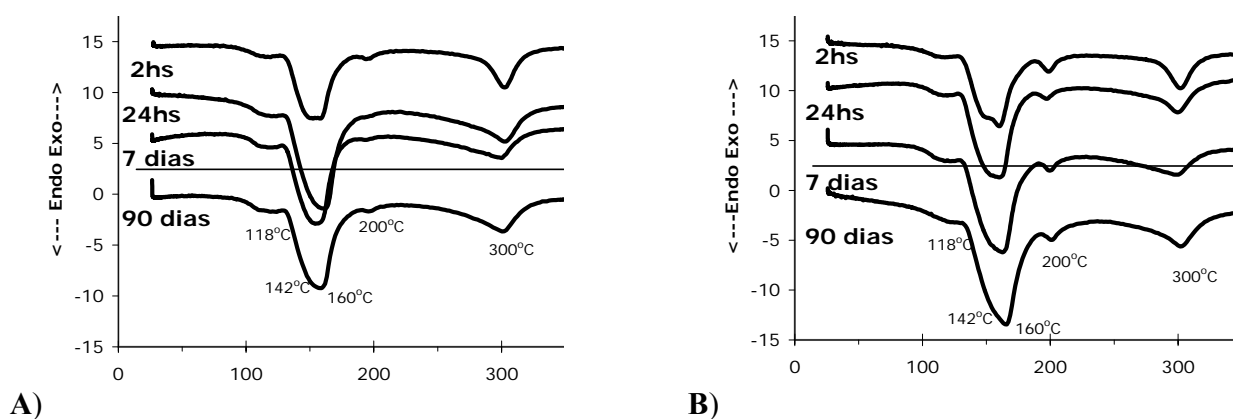


Figura 145: ATD: Pasta Referência A)CSA2080 B)CSA3070

A figura 146 apresenta os termogramas das pastas de cimento sulfo-aluminoso contendo LDG seco (CSA').

De acordo com o que foi evidenciado através dos difratogramas (DRX's) anteriormente apresentados, nota-se que a presença do lodo galvânico retarda a formação da etringita e que tal influência é mais importante nas menores idades (2 hs) e para a formulação mais rica em clínquer. Entretanto, a partir de 24 hs, os termogramas apresentam forma e intensidade bastante próximos aos da referência. É igualmente verificado que o segundo pico da gipsita (200°C) é bastante suave para a formulação menos rica em sulfato de cálcio (CSA2080), e que a formação da gipsita (AH_3) na forma γ (menos amorfa) é mais importante que na forma gel.

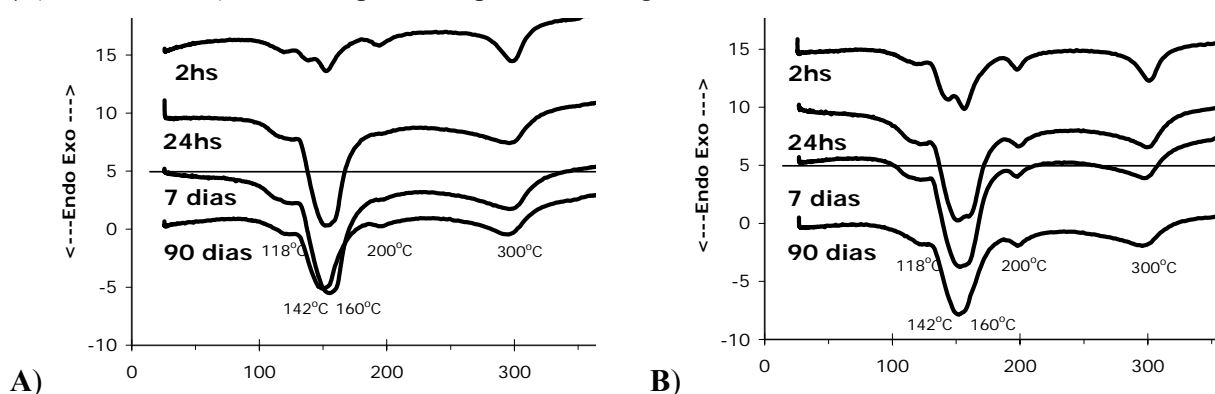


Figura 146: ATD: pasta CSA'(25% LDGseco + 75% CSA) A)CSA2080' B)CSA3070'

Os gráficos da figura 147 apresentam os termogramas das matrizes sólidas, constituídas de lodo *in natura*, de cinza pesada e de CSA. As presenças destes subprodutos acarretaram em diferenças consideráveis quanto à presença e à intensidade dos picos nos termogramas, se comparados com os das pastas de CSA referência (figura 145). As intensidades dos picos das fases hidratadas (etringita e gipsita - AH_3) também são menos importantes para as matrizes sólidas do que para as pastas de referência. Igualmente verifica-se que os picos de gipsita não são identificados. Tal composto é verificado apenas na menor idade (2 hs) e para a formulação mais rica em sulfato de cálcio (CSA3070), em 160 °C, conforme exibido pela figura 147 b, indicando sua indisponibilidade para a continuidade da formação das fases hidratadas (etringita e gipsita - AH_3), o que evidencia a quantidade insuficiente de cimento no sistema e compromete a performance da matriz sólida (MS). Destaca-se que para a matriz sólida, como não existe a sobreposição de picos de etringita e gipsita, já que a última foi consumida, o pico endotérmico da etringita apresenta-se com forma pontuada, característica deste produto (ODLER e ABDUL-MAULA, 1984).

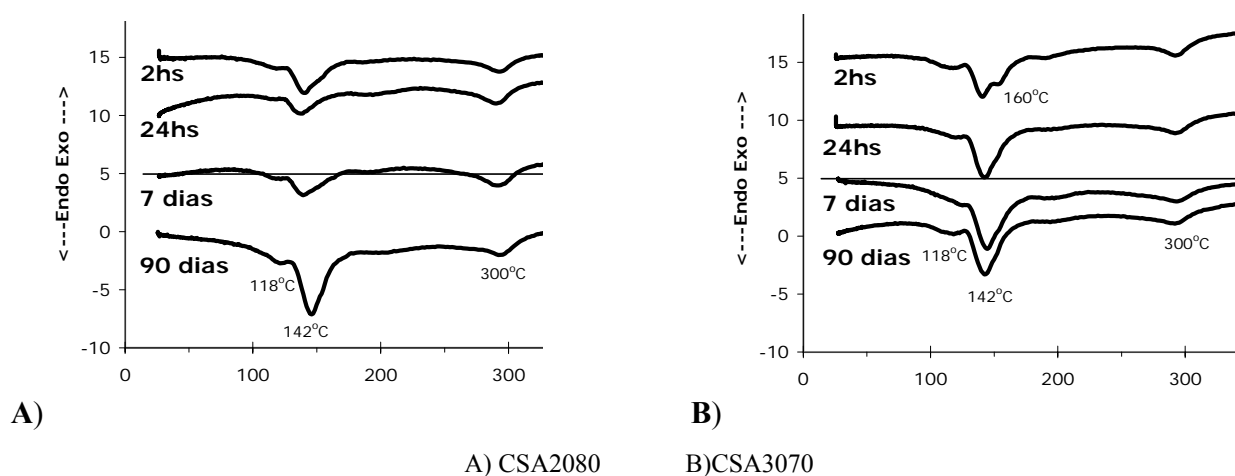


Figura 147: ATD: Matriz sólida (38,5%CZP + 38,5%LDGnatura + 23%CSA)

4.3.3.3 ÁGUA COMBINADA - AC

A água combinada das pastas de referência, das com lodo galvânico seco (CSA') e das matrizes sólidas (MS) foi determinada através da perda de massa obtida, aquecendo-as de 20 °C até 900 °C com taxa de 10°C/min.

O gráfico exposto pela figura 148 apresenta a evolução da perda de massa ao fogo ao longo do processo de hidratação nas idades de 2 hs e 24 hs e 7 dias.

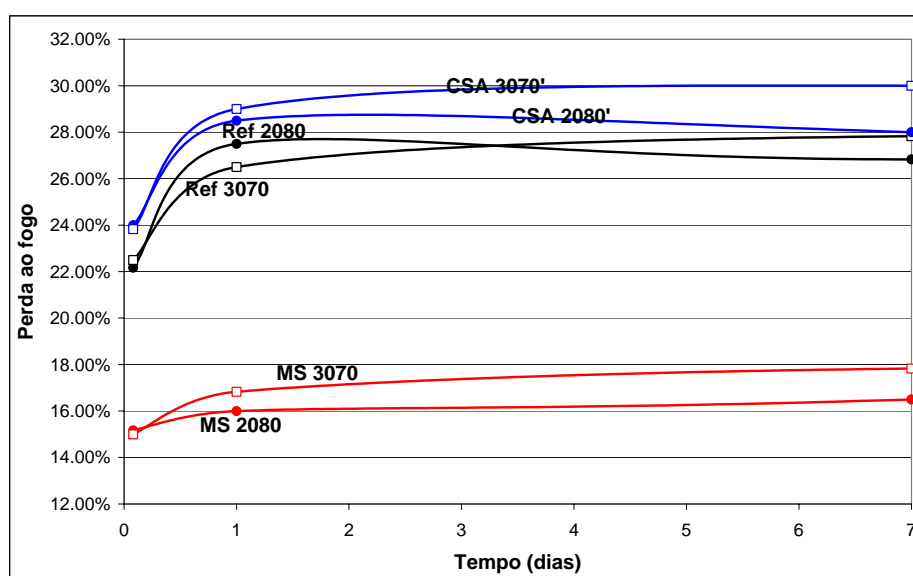


Figura 148: Perda de massa ao fogo das pastas de Referência, de CSA' e da Matrizes Sólidas (MS): 2hs, 24hs e 7 dias

Comparando as três situações (Ref, CSA' e MS), podem ser observados valores maiores de PF para as pastas de CSA' e menores para as MS, sendo estes associados à água combinada (AC) e também aos valores de PF das matérias primas envolvidas.

A tabela 34 exhibe os valores de PF das matérias primas, constatando-se que o LDG apresenta um valor bastante alto, justificando os maiores valores para apresentados pelas pastas que o contém (CSA').

Tabela 34: Valores de perda ao fogo das matéria primas

LDG	CZP	CSA	
		Clínquer	Fosfogesso
33,00	1,96	0,86	9,17

A figura 149, a seguir, apresenta os valores obtidos, descontando as PF's das matérias primas de acordo com a proporção utilizada.

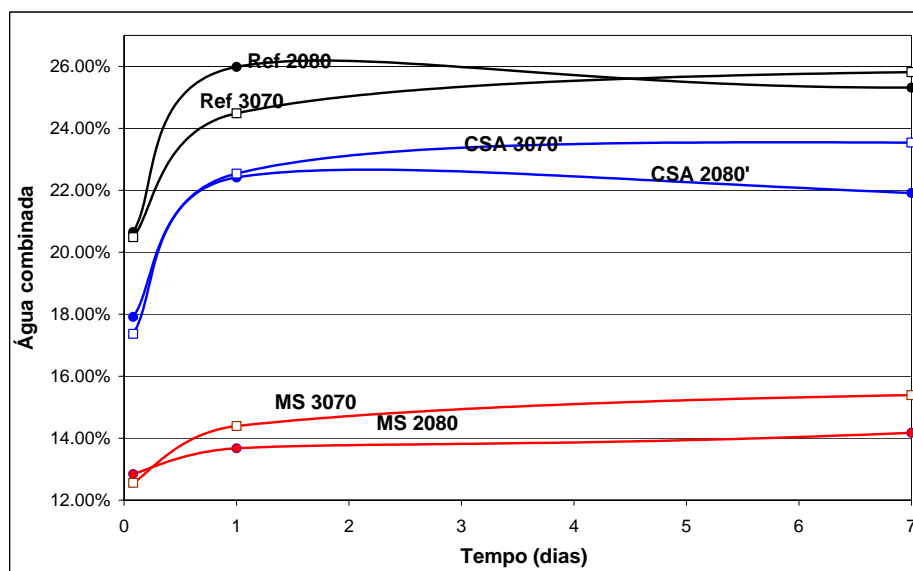


Figura 149: Água combinada (AC) das pastas de Referência, de CSA' e das Matrizes Sólidas (MS): 2 hs, 24 hs e 7 dias

Como esperado, as matrizes sólidas (MS's) e as pastas de CSA' apresentaram valores menores do que os de suas respectivas referências, indicando uma menor hidratação destas. Nas pastas de referência, a velocidade de hidratação para formulação 3070 é mais lenta, entretanto, ao fim de 7 dias, os conteúdos de AC são bastante próximos (25,32 e 25,82%).

A presença do LDG nas pastas CSA' acarreta em conteúdos de AC idênticos para ambas as formulações, até o primeiro dia, que é o valor máximo atingido pela formulação mais rica em clínquer (2080). No final, entretanto, a formulação 3070 exibe maior AC, indicando maior hidratação.

As matrizes sólidas (MS's), apresentam valores inferiores de água combinada, confirmando a quantidade insuficiente de cimento contida nestas. A formulação 3070 apresenta maiores valores de AC e, após 24 hs, existe ainda acréscimo deste valor, o que praticamente não é observado pela MS 2080.

4.3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (MEV)

As figuras enumeradas de 150 a 163 referem-se às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas nas pastas de CSA' (25%LDG + CSA) e nas matrizes sólidas MS (38,5%CZP + 38,5% LDGnatura + 23%CSA), com ambas as formulações de cimento sulfo-aluminoso (CSA 2080 e 3070) e com idades de 2 hs e 90 dias de hidratação.

As figuras 150 e 151 exibem as micrografias e evidenciam a morfologia da pasta CSA2080' (25%LDG + CSA2080), com 2 hs de hidratação. Nelas pode ser identificada a formação da etringita, de forma prismática, com comprimento próximo a 5 μm .

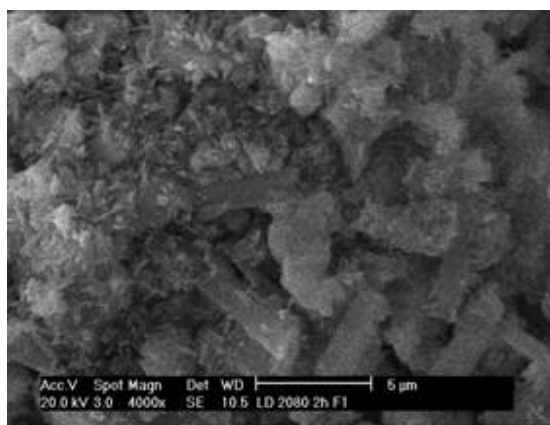


Figura 150: Micrografia da pasta CSA2080' – 2 hs de hidratação – 4000 vezes - MEV 1

Na figura 151 também pode ser observada a formação de compostos de coloração esbranquiçada e forma arredonda, com diâmetro próximo a 5 μm . A composição química, dada pela micro-sonda EDAX, revela uma constituição predominantemente cálcica-aluminosa, com pouco ferro.

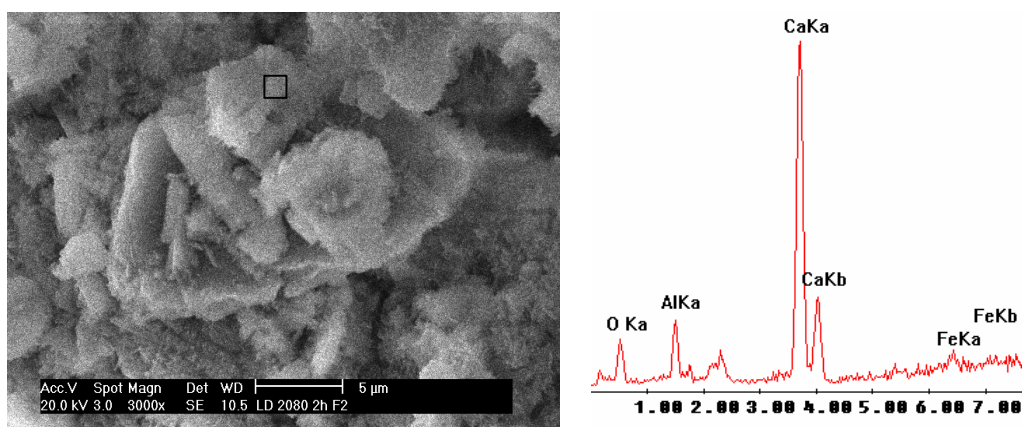


Figura 151: Micrografia da pasta CSA2080' – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 2

As figuras 152 e 153 apresentam as micrografias obtidas da pasta CSA3070' (25%LDG + CSA3070), também com 2 horas de hidratação. Na primeira verificam-se compostos de formas irregulares e etringita acicular.

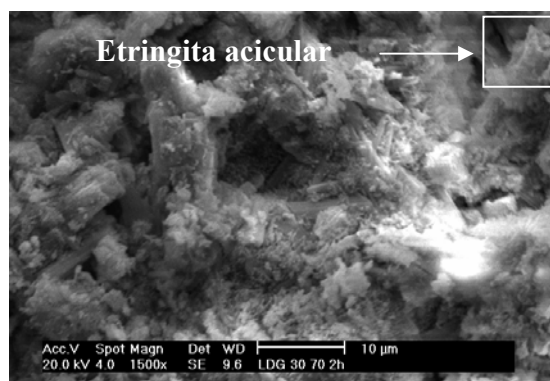


Figura 152: Micrografia da pasta CSA3070' - 2hs de hidratação – 1500 vezes – MEV 1

A formação de etringita pode ser confirmada na figura 153, segundo destacado pelo círculo sobre a foto. A formação de placas e de reticulado de coloração esbranquiçado pode igualmente ser verificada. A respeito destes dois compostos, a sonda EDAX mostra, na mesma figura, as composições dos mesmos, obtidas a partir da análise pontual, de acordo com o indicado pelos quadrados.

Percebe-se que a composição química qualitativa da etringita e do reticulado é a mesma, com exceção do potássio (K), presente apenas no último. A presença de cálcio (Ca) também é menos importante, conforme mostrado na figura. Observa-se ainda a presença deste reticulado entre as agulhas de etringita, o que pode indicar formações futuras para tal composto, já que suas composições químicas (pelo menos qualitativa) são semelhantes.



Figura 153: Micrografia da pasta CSA3070' – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 2

A morfologia das matrizes sólidas – MS, com 2 hs de hidratação, é exibida através das figuras enumeradas de 154 a 157.

A micrografia da figura 154 mostra a morfologia da matriz sólida obtida a partir da formulação mais rica em clínquer (CSA2080), identificando-se o grão de cinza pesada de tamanho superior a 10µm. Em torno do grão podem ser vistos vazios indicando uma porosidade do sistema.

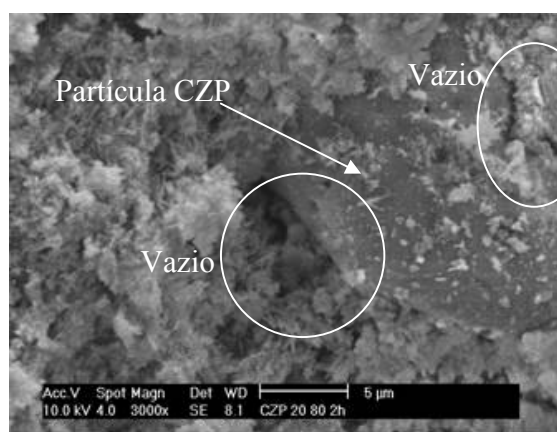


Figura 154: Micrografia da Matriz sólida MS2080 – 3000 vezes - 2hs de hidratação

As figuras 155, 156 e 157 apresentam a morfologia da matriz sólida - MS obtida a partir da formulação CSA3070 (menos rica em clínquer), também com duas horas de hidratação.

Na figura 155, são facilmente identificadas as formações de etringita. A análise química pontual sobre sua superfície revela, além da sua composição elementar (Ca, S, Al, O), a presença de Si, Na e

Cr, sendo os dois últimos oriundos do lodo galvânico (LDG), o que indica interações entre o resíduo e o cimento sulfo-aluminoso. A presença do Cr revela a incorporação sua à estrutura da principal fase hidratada: a etringita.

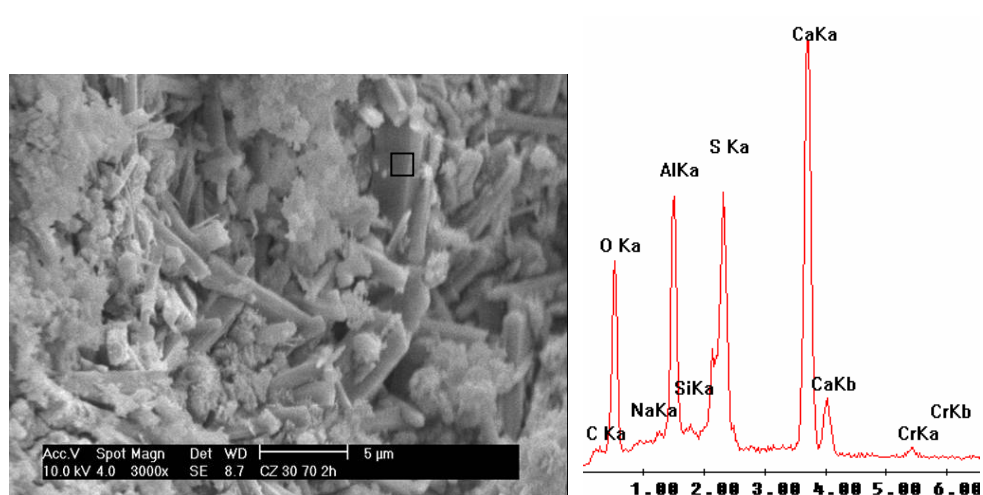


Figura 155: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 3000 vezes - MEV 1

Além da etringita, a figura 156 mostra um composto, circundado de agulhas de etringita. A análise química pontual com a micro-sonda EDAX revela elementos constituintes do LDG (Mg, Cr e Ni).

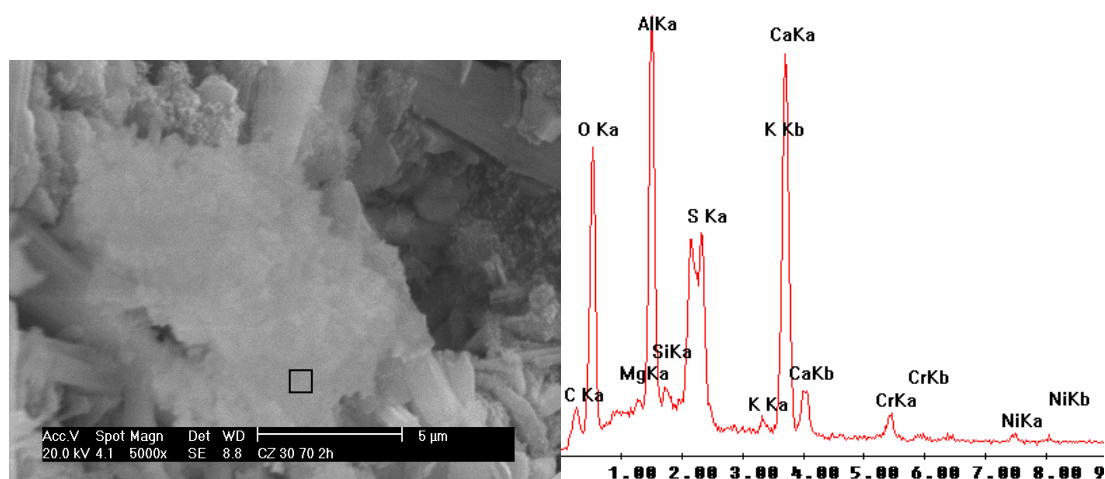


Figura 156: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 5000 vezes - MEV 2

O grão de cinza pesada na matriz sólida MS 3070 é identificado na micrografia da figura 157, coberto pelos demais compostos presentes na MS 3070. A figura também apresenta a análise

química pontual (EDAX) da região indicada pelo quadrado, situado sobre a superfície do grão da cinza pesada, onde os elementos identificados (Al, Mg, Si, K, Mn, Fe, Ti) são apenas os constituintes da mesma.

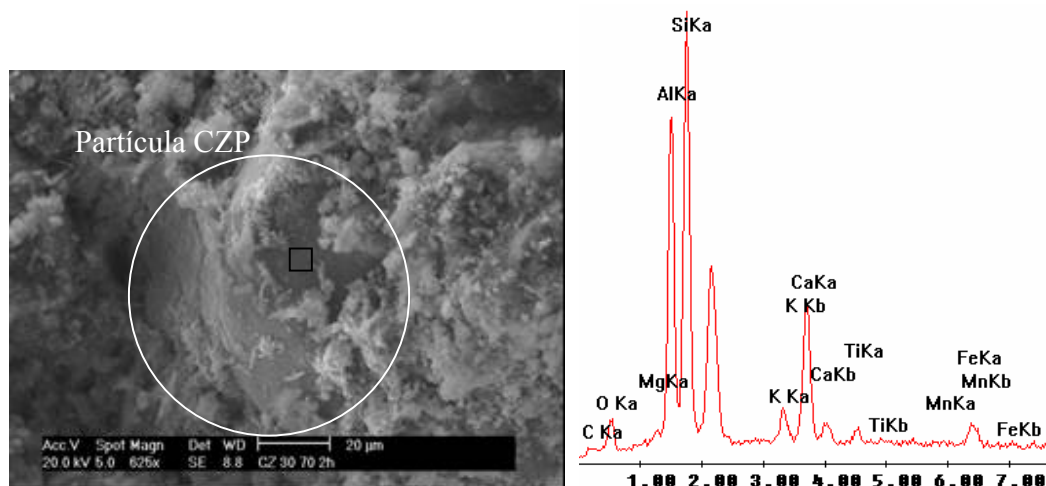


Figura 157: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 2 hs de hidratação – 625 vezes - MEV 3

As figuras a seguir, enumeradas de 158 a 160, apresentam a morfologia das pastas de CSA2080' CSA3070' na idade mais tardia (90 dias).

A figura 158 refere-se à pasta de CSA 2080' na qual, novamente, a etringita é identificada, tendo sua presença confirmada pela análise química pontual, indicada sobre a foto (Ca, S, Al, O). A presença de Cr, constituinte do lodo galvânico (LDG), também é constatada indicando, novamente, a incorporação deste metal na estrutura da mesma. Além destes, também são notadas as presenças de Fe e Si, sendo estes presentes tanto no CSA quanto no LDG.

A mesma figura mostra a análise química pontual do composto de cor mais clara, em destaque na micrografia, indicando Al, Ca, Si e Cr como constituintes, sendo estes os principais elementos do LDG.

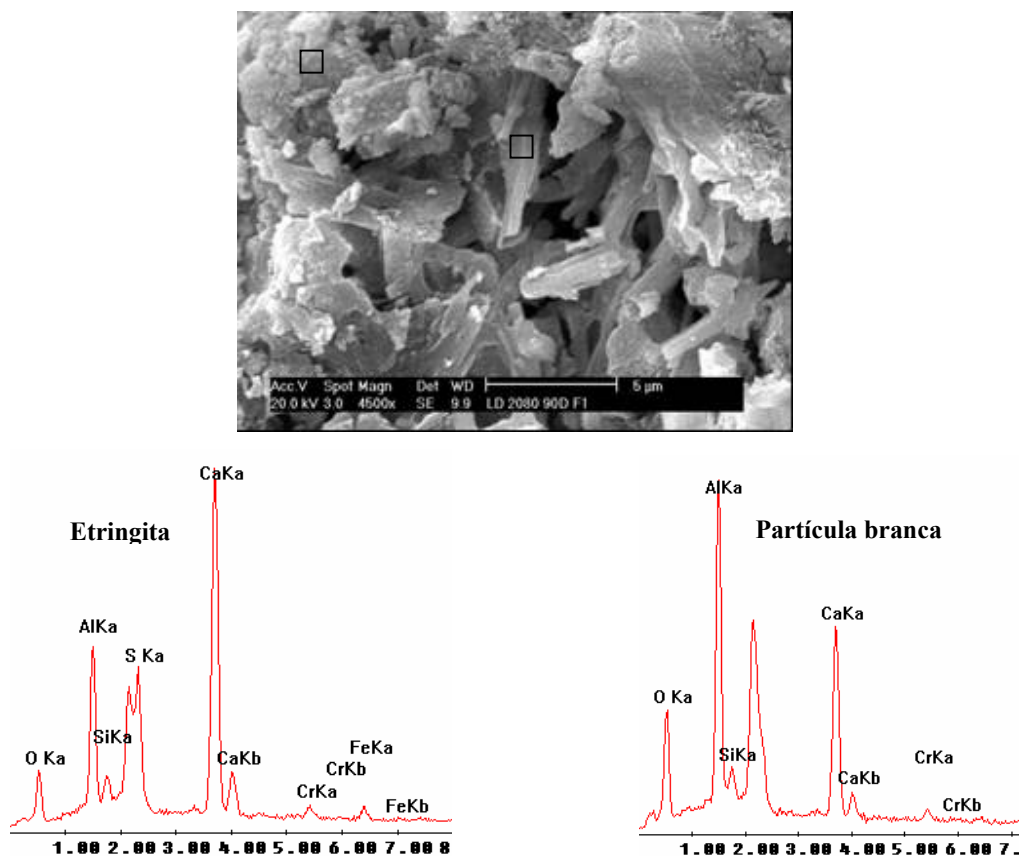


Figura 158: Micrografia da pasta CSA2080' – 4500 vezes - 90 dias de hidratação

As figuras 159 e 160 apresentam a morfologia da pasta CSA 3070'. Na primeira, a análise química pontual, realizada sobre a região em destaque, revela a Al, Ca e S como predominantes, sendo estes os constituintes da etringita. A incorporação de Cr na estrutura da etringita e novamente observada.

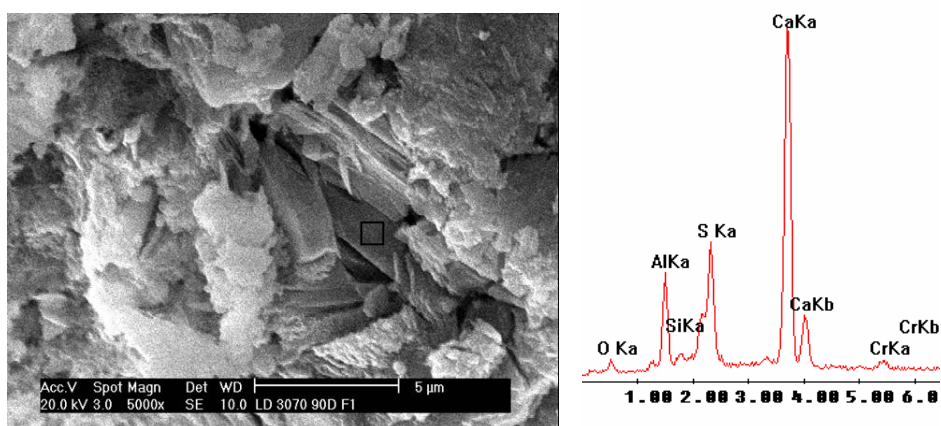


Figura 159: Micrografia da pasta CSA3070' - 90 dias de hidratação – 5000 vezes - MEV 1

A figura 160 destaca o composto em forma de placa, de superfície lisa, onde a composição é predominantemente formada de S e Ca. A intensidade do pico de sulfato, neste caso, é menos importante e não são observadas as presenças de constituintes do lodo galvânico.

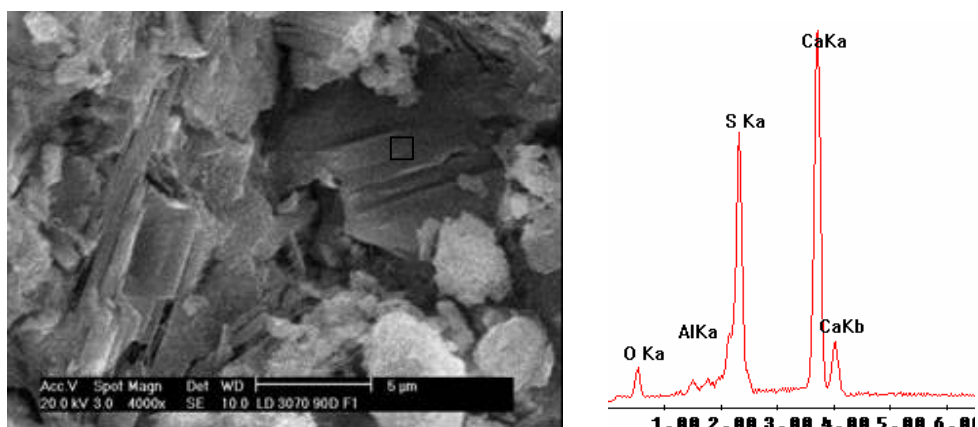


Figura 160: Micrografia da pasta CSA3070' - 90 dias de hidratação – 4000 vezes – MEV 2

As micrografias da figura 161 exibem a morfologia da MS obtida a partir da formulação de CSA2080, aos 90 dias de idade. Em ambas é possível verificar a porosidade do sistema sendo que, na primeira, pode-se ainda notar o vazio na interface entre o grão de cinza pesada e o sistema cimentício. Na micrografia 2 (MEV 2) destaca-se a presença da etringita encoberta pelos demais hidratos.

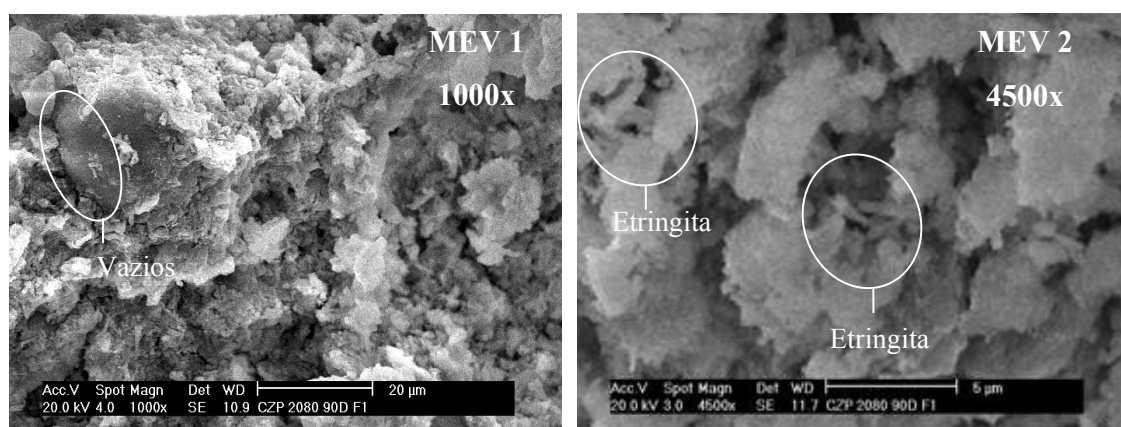


Figura 161: Micrografia da Matriz sólida MS 2080 – 90 dias de hidratação

As figuras 162 e 163 apresentam as imagens obtidas da matriz sólida feita com CSA3070, aos 90 dias de idade. Na primeira destaca-se novamente o vazio existente na interface do grão de cinza pesada, como já observado anteriormente. As análises químicas referem-se às regiões destacadas na figura. Nota-se que aquela realizada na superfície da cinza pesada apresenta o Cr como um de seus constituintes, evidenciando a incorporação deste metal em suas partículas. Já, a análise química pontual sobre a partícula de coloração esbranquiçada, revela teores menos importantes de O, Al, K e Ca e um maior teor de sílica, em relação à superfície da cinza pesada.

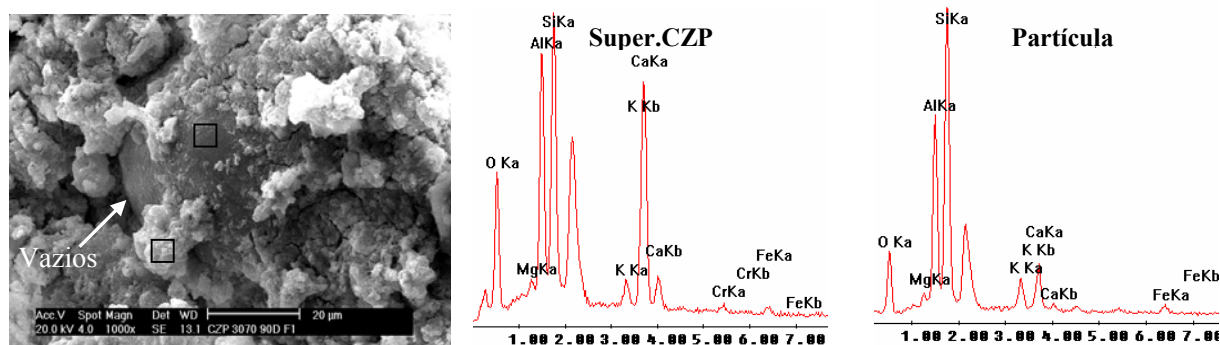


Figura 162: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 1000 vezes - 90 dias de hidratação – MEV1

A presença da etringita, de forma acicular e prismática, é identificada na MS 3070, pela micrografia da figura 163.

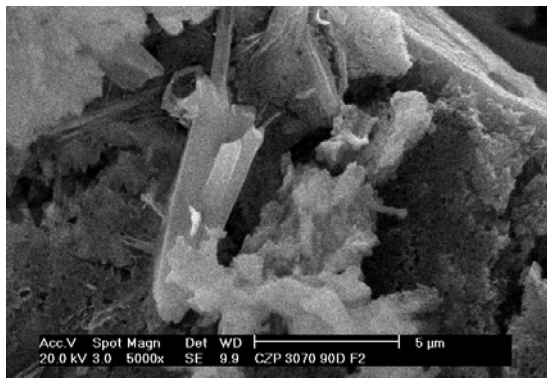


Figura 163: Micrografia da Matriz sólida MS 3070 – 5000 vezes – 90 dias de hidratação – MEV2

A presença do principal poluente do lodo galvânico (LDG), o Cr, pode ser verificada na principal fase hidratada do cimento sulfo-aluminoso, a etringita, e nas partículas de cinza pesada, mostrando que ambos são capazes de incorporar este metal.

4.3.4 Síntese dos resultados obtidos

Os resultados obtidos a partir do cimento sulfo-aluminoso contendo lodo galvânico seco (CSA') e das matrizes sólidas (MS) foram bastante animadores. Os tempos de pega, comumente longos nos processos de Solidificação/Estabilização, embora com duração maiores que as referências, apresentaram-se bastante curtos em função da menor disponibilidade de cimento e do emprego de superplastificantes, no caso das argamassas de CSA'.

As resistências mecânicas apresentadas pelas argamassas de CSA', inferiores às de referência, são explicadas pela menor quantidade de sulfo-aluminoso, acarretando menor formação de compostos hidratados. Os valores de água combinada (AC), inferiores para as pastas de CSA' confirmam a hipótese. A possibilidade de um sistema mais poroso para as matrizes que contém LDG, evidenciado pelos valores mais baixos de densidades, também pode ser considerada.

A análise térmica diferencial (ATD) também mostrou pouca disponibilidade de sulfato de cálcio para a formulação mais rica em clínquer (CSA2080), tanto para a referência quanto para as pastas contendo LDG (pastas CSA2080'), a partir de 24hs. Isto explica porque a formulação CSA3070 (Ref e com LDG) alcançou resistências superiores em idades iniciais e inferiores em idades mais longas, em relação à formulação CSA2080. Menores quantidades de sulfato de cálcio propiciam aumento na velocidade inicial de hidratação mas não insuficientes para reagir com a yelimita e formar etringita ao longo do processo. Os valores de água combinada (AC) são inicialmente maiores para formulação CSA2080 e CSA2080' mas tornam-se inferiores àqueles apresentados pela formulação CSA3070 e CSA 3070' em idades mais longas (7 dias).

A ATD e a DRX mostraram, também, que a presença do LDG reduz, inicialmente, o consumo de gipsita e, conseqüentemente, a formação da etringita. Entretanto, em maiores idades os ensaios de solubilização apontaram uma menor solubilização nas pastas com LDG, indicando que os íons de cálcio e sulfato foram consumidos.

O monitoramento da condutividade durante os ensaios de hidratação mostrou que a MS2080, com 2hs de idade, se solubiliza menos que a MS3070. Entretanto, para maiores tempos de hidratação, os valores de condutividade apresentam-se menores para a MS3070. Isto mostra, novamente, que a formulação mais rica em fosfogesso (3070) propicia reações mais lentas inicialmente, mas que, em idades maiores, esta forma um sistema mais hidratado e, portanto, com menor solubilização. Para as pastas de CSA' e Referência as mesmas observações puderam ser feitas.

Os valores de resistência mecânica apresentados pelas matrizes sólidas, inferiores àquelas das argamassas de referência (CSA), ou àquelas que contém lodo galvânico seco (CSA'), são justificados pela menor formação de compostos hidratados, evidenciados pelos menores teores de água combinada (AC). Isto se deve à escassez de yelimita e gipsita, observada nos difratogramas e termogramas. A hipótese de um sistema mais poroso, evidenciado pelos baixos valores de massa específica e pelas observações microscópicas (MEV), podem ter atenuado tal diferença.

Quanto ao encapsulamento do Cr, as análises químicas realizadas por ICP-MS identificaram nos extratos concentrações máximas de 2 ppm, nas matrizes MS3070, aos 28 dias, durante o ensaio de solubilização. A presença do Cr, identificada pela micro sonda EDAX nas agulhas de etringita e sobre as partículas de cinza pesada, mostra que ambas são capazes de incorporar tal poluente.

4.4 EFICIÊNCIA DO CSA QUANTO AO ENCAPSULAMENTO DO CROMO

4.4.1 Investigação iônica

O acompanhamento dos compostos formados através da análise de suspensão de cimento em água destilada e deionizada (água DD), e em solução com espécie metálica, Cr^{+3} e Cr^{+6} , teve por objetivo identificar a interferência dos poluentes nas primeiras horas de hidratação do cimento sulfo-aluminoso, período em que a etringita começa a se formar.

Para tanto, os sais sintéticos de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram previamente e separadamente diluídos em água DD, formando soluções contaminadas. A estas soluções foi adicionado o cimento sulfo-aluminoso, de formulação CSA2080 e CSA3070, formando suspensões, com concentração de 0,024 mol de Cr/Kg de CSA. Suspensões de referência, sem sais sintéticos (água DD) foram igualmente confeccionadas.

A condutividade elétrica de todas as suspensões foi monitorada ao longo de 24 horas, conforme a figura 164.

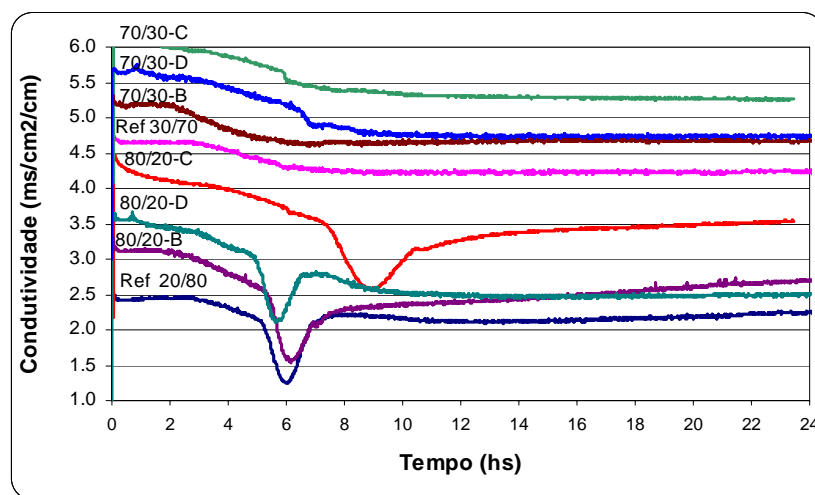


Figura 164: Curvas de condutividade das suspensões de CSA2080 e de CSA3070 com sais e sem (referências)

Onde:

- **B**: suspensão realizada como sal $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+6}
- **C**: suspensão realizada como sal $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+6}
- **D**: suspensão realizada como sal $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+3}

Sobre cada uma das curvas foram determinados os pontos para a realização das dosagens dos íons Al^{+3} , Ca^{+2} , SO_4^{-2} (presentes durante a hidratação do CSA) e do Cr^{+3} e Cr^{+6} (introduzidos no CSA pelos sais). Estes pontos foram escolhidos em função das mudanças de comportamento da curva de condutividade durante o tempo através da figura 164. A tabela 35 mostra os tempos que foram escolhidos.

Tabela 35: Tempos de coleta de material: dosagens do Al^{+2} , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Cr^{+3} e Cr^{+6}

Tempo	CSA 2080				CSA 3070			
	Ref	B	C	D	Ref	B	C	D
1	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00
2	5:15	5:30	7:20	4:50	3:20	3:45	6:00	6:30
3	6:00	6:10	9:00	5:40	5:50	5:50	7:00	7:40
4	7:00	7:00	10:30	6:30	9:00	9:00	9:00	9:10
5	15:00	15:00	15:00	15:00	15:00	15:00	15:00	15:00

- B: suspensão realizada como sal $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+6}
- C: suspensão realizada como sal $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+6}
- D: suspensão realizada como sal $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulando o Cr^{+3}

As figuras a seguir apresentam o comportamento dos íons SO_4^{-2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} e Cr^{+6} , nas suspensões, mantidas em agitação até 15 hs e identificados por ICP-OES, conforme os tempos determinados pela tabela 35.

A figura 165 apresenta a liberação dos íons sulfatos.

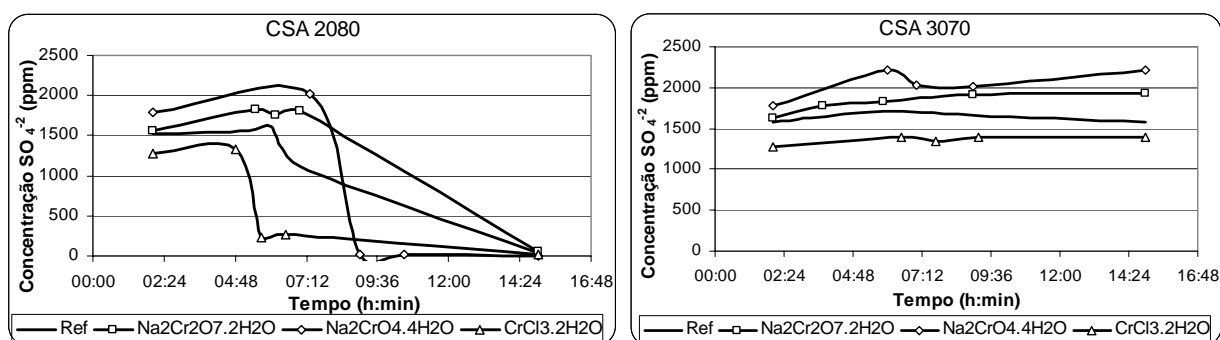


Figura 165: Concentração do SO_4^{-2} nas suspensões de referências e com sais

Comparando-se os dois gráficos percebe-se uma maior liberação dos íons sulfato para a formulação CSA3070, já que este cimento contém maior quantidade de fosfogesso. No primeiro (CSA2080) a

concentração de SO_4^{-2} diminuiu evidenciando que este foi rapidamente consumido para a formação da etringita. Nota-se que, ao fim de 15 horas, sua concentração é inexistente, em todas as suspensões, mesmo naquelas onde o Cr estava presente. Já para a formulação de cimento CSA 3070, a concentração de SO_4^{-2} fica entre 1500 e 2000 ppm, inclusive para a referência, evidenciando que as reações de hidratação para formulação CSA3070 se dão de forma mais lenta. Em ambas as situações (CSA2080 e CSA3070) o Cr^{+6} ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tende a reduzir o consumo dos íons sulfatos para a formação da etringita (para o CSA2080 até 8 hs) enquanto que para o cloreto de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a tendência é de acelerar seu consumo.

A liberação do cálcio é mostrada pelos gráficos da figura 166.

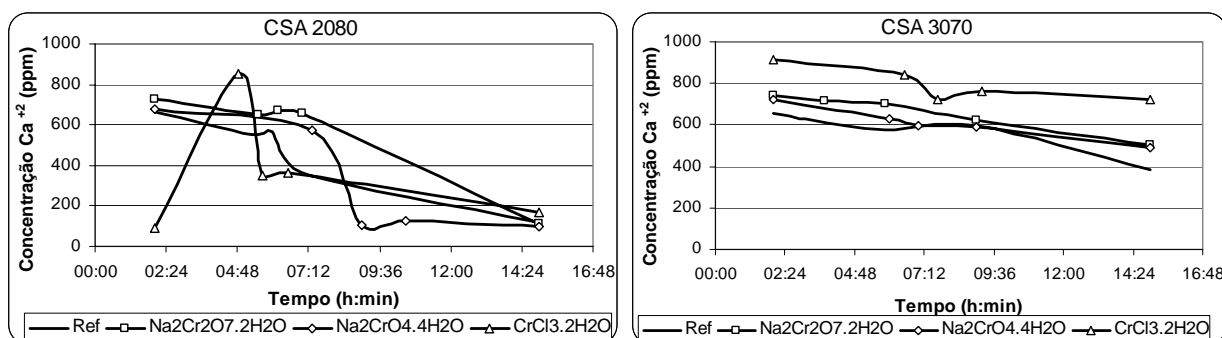


Figura 166: Concentração do Ca^{+2} nas suspensões de referências e com sais

Comparando-se as duas formulações, observa-se que o consumo dos íons Ca^{+2} ocorre de forma mais lenta para aquela constituída por 30%fosfogesso e 70%clínquer (CSA3070) Para esta formulação de cimento, a presença dos sais tende a influenciar mais o consumo dos íons, tornando-a mais lenta. Observa-se que a curva referência está situada abaixo das demais (contendo sal sintético), indicando que o Cr, tri ou hexavalente, inibe levemente o consumo do íon cálcio para a formação da etringita. ... O comportamento do íon alumínio (Al^{+3}) é apresentado pela figura 167.

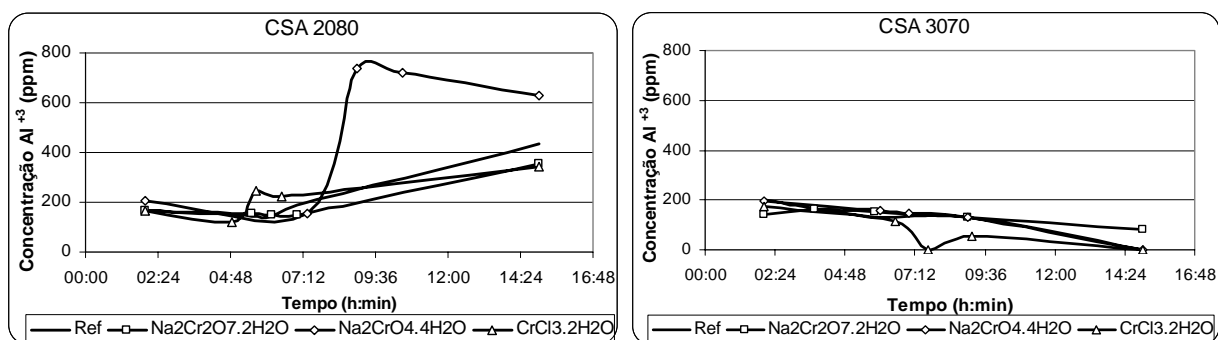


Figura 167: Concentração do Al^{+3} nas suspensões de referências e com sais

A concentração dos íons de alumínio é inicialmente igual para as duas dosagens, mas a liberação destes íons é menor para a formulação de cimento CSA 3070, independente da presença dos sais. Na realidade, a presença destes se dá em maior quantidade para a formulação mais rica em clínquer (CSA2080). Para tal, a presença do sal $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+6}), após 8 hs, parece impedir seu consumo.

Em ambas as formulações (CSA2080 e 3070) o cromo trivalente (oriundo do sal $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) não foi detectado, evidenciando uma fácil fixação deste pelo cimento sulfo-aluminoso (figura 168). Quanto ao cromo hexavalente (oriundo do sal $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a concentração foi reduzindo ao longo do tempo. Para a formulação CSA 2080, após 14 hs, a concentração de Cr ficou abaixo do limite de detecção, mostrando a sua retenção total. Para a CSA 3070, a concentração de Cr também foi reduzindo ao longo de tempo mas, após 8 hs, manteve-se em torno de 70 ppm, exibindo uma retenção parcial.

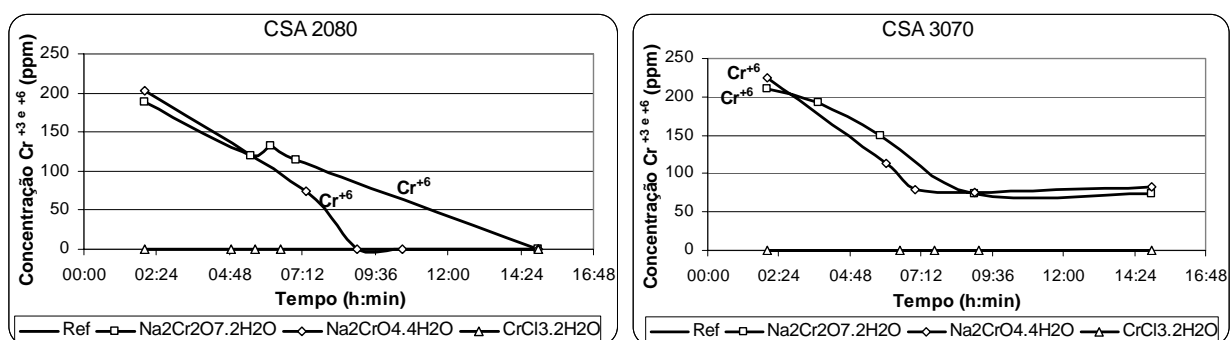


Figura 168: Concentração do Cr^{+3} e Cr^{+6} nas suspensões de referências e com sais

4.4.2 Determinação do potencial de lixiviação

Os sais de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e de cromato de sódio ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram empregados em pastas de cimento sulfo-aluminoso (CSA2080 e CSA3070) com relação a/c de 0,4, para simular, respectivamente, os estados tri (Cr^{+3}) e hexavalente do cromo (Cr^{+6}).

As pastas de cimento sulfo-aluminoso contendo cromato de sódio ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), tiveram sua composição química avaliada pelo técnica de energia dispersiva de raios -X (EDX).

A figura 169 apresenta os espectrogramas das 4 pastas onde são evidenciados os picos de ocorrência dos principais compostos do cimento sulfo-aluminoso (Al, S, Ca e Fe). O estrôncio (Sr) está presente em quantidade reduzida (como mostrado na caracterização do cimento sulfo-aluminoso), entretanto, por apresentar a camada $K\alpha$ intensa tem pico bem importante. Destaca-se a presença do Cr, evidente nas quatro pastas.

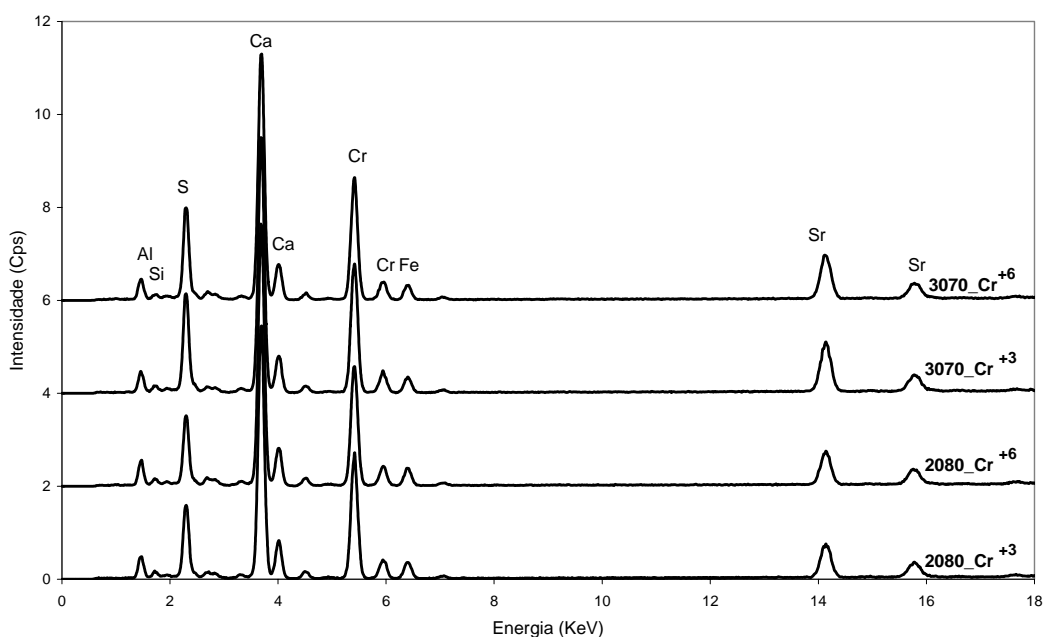


Figura 169: Espectrogramas das pastas de CSA2080 e CSA3070 com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+3}) e $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+6})

A tabela 36 apresenta a composição química das pastas, obtidas a partir da identificação dos espectrogramas da figura 169, anteriormente apresentada.

Tabela 36: Composição química: Pastas de CSA com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+3}) e $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+6})

Composto	CSA2080				CSA3070			
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{\text{Cr}^{+3}}$		$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{\text{Cr}^{+6}}$		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{\text{Cr}^{+3}}$		$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{\text{Cr}^{+6}}$	
	Valor	Std	Valor	Std	Valor	Std	Valor	Std
Al_2O_3	51,91%	0,493	49,82%	0,463	47,92%	0,516	47,53%	0,454
CaO	30,67%	0,085	25,42%	0,072	32,25%	0,093	25,31%	0,072
NaO	-	-	10,80%	0,847	-	-	13,12%	0,881
Cr_2O_3	7,00%	0,038	5,28%	0,029	8,18%	0,044	5,53%	0,030
SiO_2	3,77%	0,100	3,19%	0,090	3,61%	0,112	2,64%	0,087
SO_3	2,54%	0,012	2,03%	0,010	3,54%	0,015	2,73%	0,012
K_2O	2,09%	0,109	1,89%	0,101	2,18%	0,122	1,64%	0,096
TiO_2	0,89%	0,026	0,74%	0,020	0,91%	0,029	0,59%	0,020
Fe_2O_3	0,66%	0,011	0,51%	0,008	0,70%	0,012	0,48%	0,008
SrO	0,33%	0,003	0,24%	0,002	0,54%	0,004	0,34%	0,003
ZrO_2	0,11%	0,003	0,09%	0,002	0,12%	0,003	0,08%	0,002

Na tabela 36 pode ser observado que os valores do Cr estão em maiores quantidades nas pastas que contém o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{+3}). Isto acontece porque o equipamento empregado não detecta elementos de peso molecular próximo ao carbono (C), como é o caso do nitrogênio, mas detecta o sódio, presente no sal do Cr^{+6} ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Diante disto, as pastas que contém $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apresentam valores mais altos não só de Cr, mas de todos os outros compostos presentes no cimento, seja na formulação CSA 2080 ou na CSA 3070.

Os gráficos das figuras 170 e 171 mostram os espectrogramas dados pelo EDX, referentes às análises químicas dos lixiviados das pastas, dadas pelas tabela 36, anteriormente apresentada, aos 28 e 90 dias de idade.

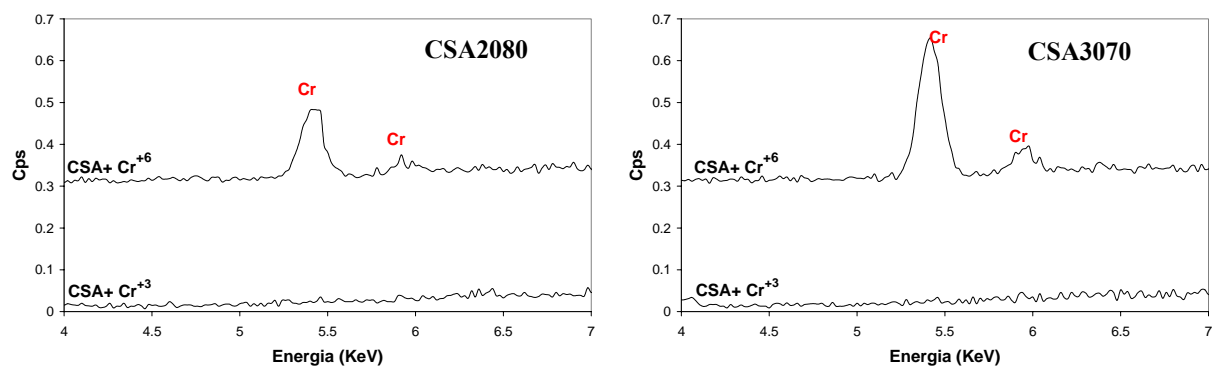


Figura 170: Espectrogramas dos lixiviados das pastas de CSA com Cr⁺³ e Cr⁺⁶ – 28 dias

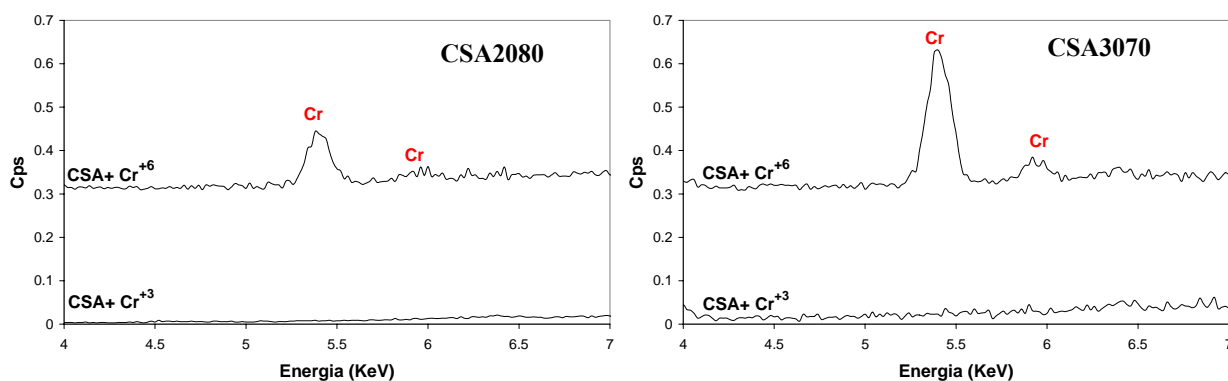


Figura 171: Espectrogramas dos lixiviados das pastas de CSA com Cr⁺³ e Cr⁺⁶ – 90 dias

Através dos gráficos verifica-se que o Cr⁺⁶ é lixiviado com maior facilidade que o Cr⁺³, para ambas as formulações e em ambas as idades de ensaio. Nas mesmas figuras pode-se ainda verificar que a quantidade lixiviada de Cr⁺⁶ é menor para a formulação de CSA2080, tanto aos 28 quanto aos 90 dias de idade.

As figuras 172-175 exibem os espectrogramas das pastas após serem lixiviadas (PL), aos 28 e 90 dias para as formulações CSA 2080 e CSA 3070, contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} . No mesmo gráfico é exibido também o espectrograma da pasta que não sofreu lixiviação (NL). Ressalta-se que as análises das pastas após a lixiviação (pastas PL) referem-se ao material sólido retido na membrana após a filtração do lixiviado.

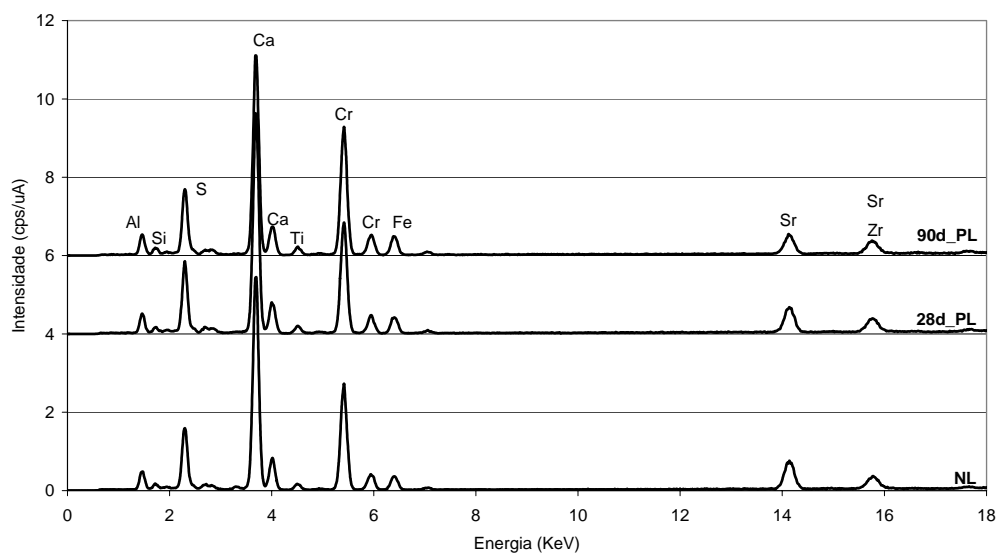


Figura 172: Espectrograma da pasta CSA2080 com Cr^{+3} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias

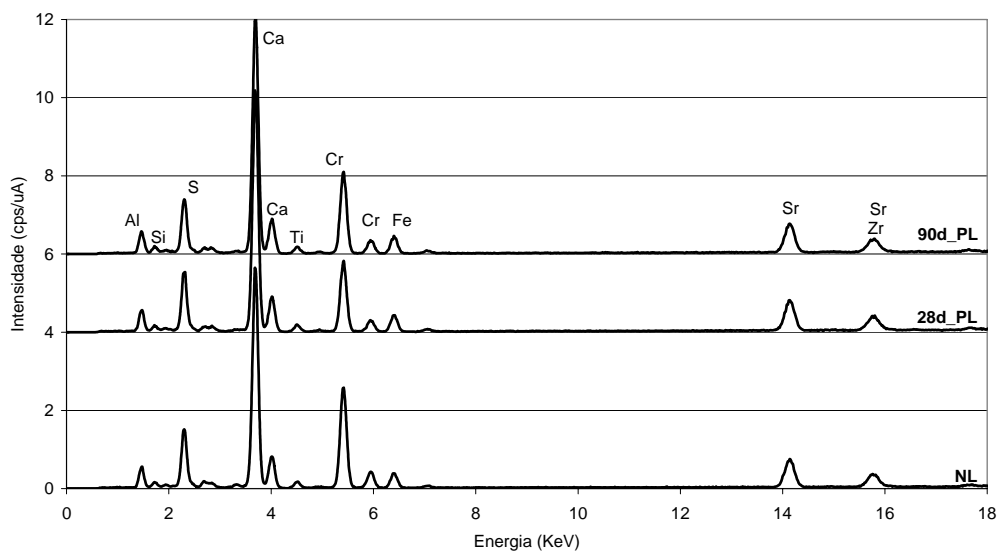


Figura 173: Espectrograma da pasta CSA2080 com Cr^{+6} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias

Nas pastas de CSA2080 contendo Cr^{+3} (figura 172) constata-se que o pico em 5,4 KeV, nas pastas lixiviadas aos 28 e 90 dias, mantém-se praticamente o mesmo que aquele apresentado pela pasta não lixiviada (NL), mostrando sua retenção à matriz cimentícia.

Já nas pastas que contém Cr^{+6} (figura 173), picos menos intensos em 5,4 KeV são observados nas pastas lixiviadas (PL). No espectrograma na pasta não lixiviada (NL) a intensidade do pico de Cr é de 2,6 cps/uA. Após serem submetidas ao ensaio de lixiviação, tal valor ficou em 1,8 e 2,1 cps/uA, respectivamente, para a pasta com 28 e 90 dias de hidratação, evidenciando uma liberação de cromo. Os resultados obtidos com a formulação de CSA3070 são mostrados pelas figuras 174 e 175, referentes ao Cr^{+3} e Cr^{+6} , respectivamente. As mesmas observações feitas para a formulação anterior podem ser empregadas neste caso. Igualmente são constatados que, para o cromo trivalente (figura 174) as intensidades das pastas lixiviadas, tanto aos 28 quanto aos 90 dias, mantiveram-se bastante próximas àquelas observadas na pasta não lixiviada (NL).

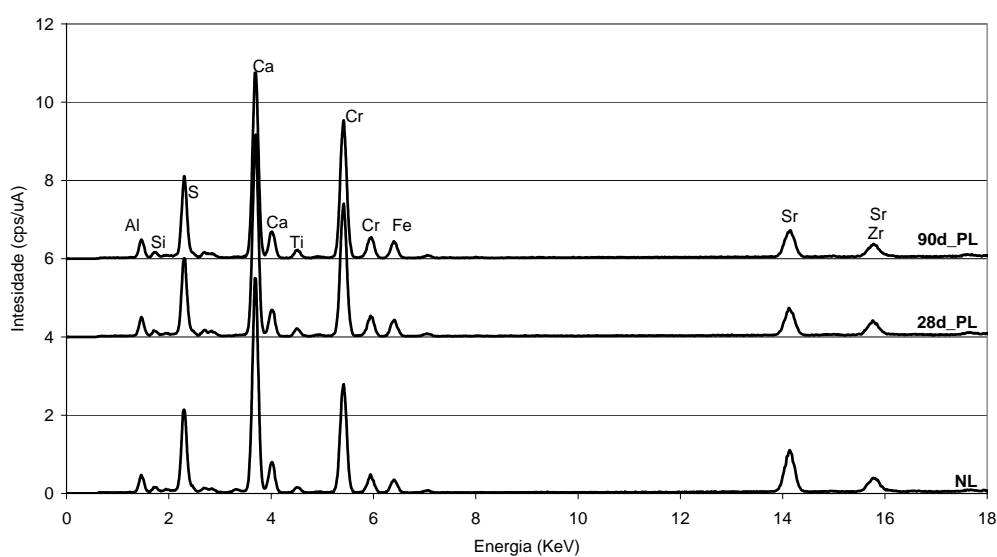


Figura 174: Espectrograma da pasta do CSA3070 com Cr^{+3} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias

Nos espectrogramas da pasta com Cr^{+6} (figura 175) observa-se novamente a redução do pico em 5,4 KeV, referente ao cromo. Para a pasta não lixiviada (NL) a intensidade deste pico ficou em 2,6 cps/uA, enquanto que as das pastas lixiviadas aos 28 e 90 dias de hidratação, os valores foram de 1,1 e 1,3, respectivamente.

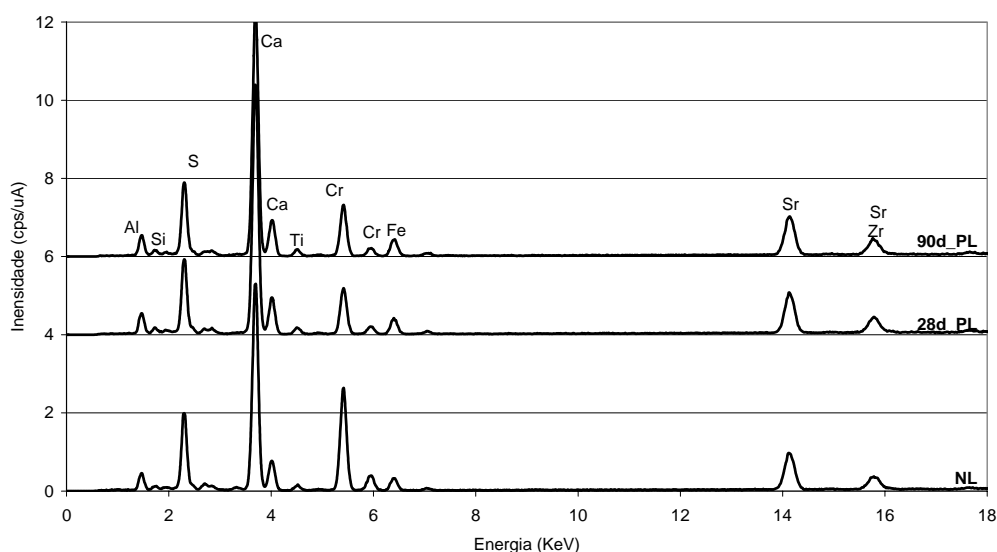


Figura 175 Espectrograma da pasta CSA3070 com Cr^{+6} antes de ser lixiviada (NL) e após lixiviação (PL) aos 28 e 90 dias

Durante os ensaios de lixiviação, efetuados nas pastas com 90 dias de idade, acompanhou-se a variação do pH (figura 176).

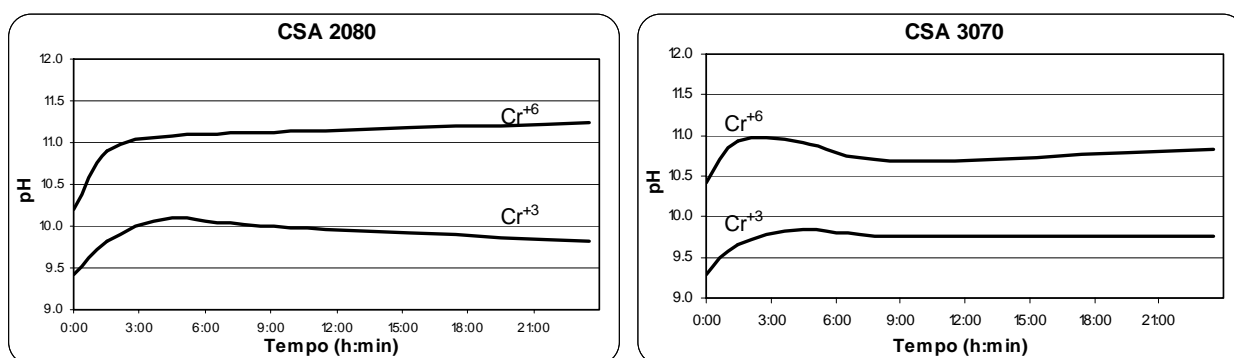


Figura 176: Monitoramento de pH durante a lixiviação das pastas de CSA contendo Cr^{+3} e Cr^{+6} aos 90 dias:

Pode ser observado que os valores que pH para ambas as formulações de CSA são mais altos para as pastas que contém o $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, correspondente ao Cr^{+6} . Este comportamento está associado às

diferentes alcalinidades apresentadas pelos sais, uma vez que o cromato de sódio (correspondente ao Cr^{+6}) tem pH de 8,0 (natureza ligeiramente alcalina) e o nitrato de cromo (correspondente ao Cr^{+3}) de 1,6 (natureza extremamente ácida), quando diluídos em água destilada e deionizada, na proporção 1:2 (sal:água).

Os valores de pH da formulação CSA2080 mostram-se ligeiramente maiores em relação à formulação CSA 3070. Tal diferença é coerente com os valores de pH encontrados nos ensaios de lixiviação das pastas de CSA de referência (sem sal), conforme ilustrado pela figura 177.

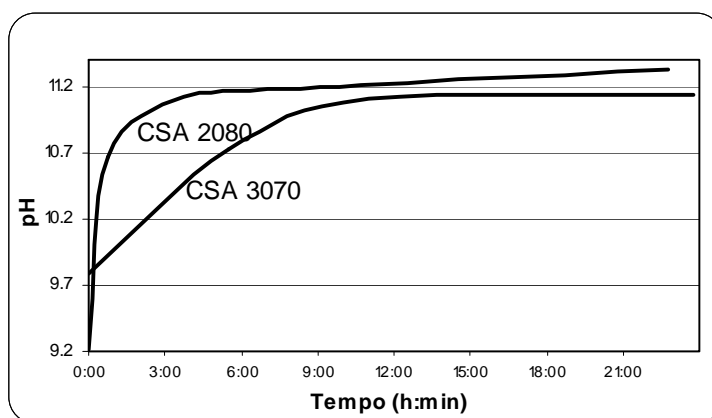


Figura 177: Medida de pH realizadas durante o ensaio de lixiviação das pastas de referência de CSA (sem sal) aos 90 dias

As medidas de condutividade e resistividades (figuras 178 e 179 respectivamente) mostram que, da mesma forma, para ambas as formulações, as pastas que contém o Cr^{+3} apresentam valores mais altos de condutividade e mais baixos de resistividade. Como tais propriedades estão associadas à dissolução iônica e, através dos gráficos de lixiviação foi possível observar uma maior dissolução do Cr^{+6} , os resultados parecem ser contraditórios. Isto indica que o aumento dos valores de condutividade em função da presença do Cr^{+3} está associado à dissolução de íons de outras fases. Os maiores valores de condutividade para a formulação CSA 3070, mais rica em sulfato de cálcio, indicam que estes (Ca^{+2} e SO_4^{-2}) são os responsáveis por tal valor.

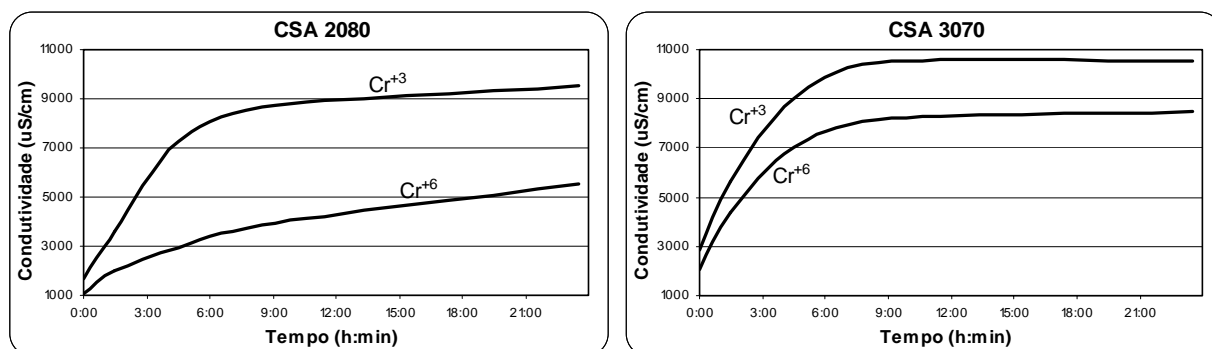


Figura 178: Lixiviação das pastas de CSA contendo Cr⁺³ e Cr⁺⁶ aos 90 dias: Monitoramento da condutividade

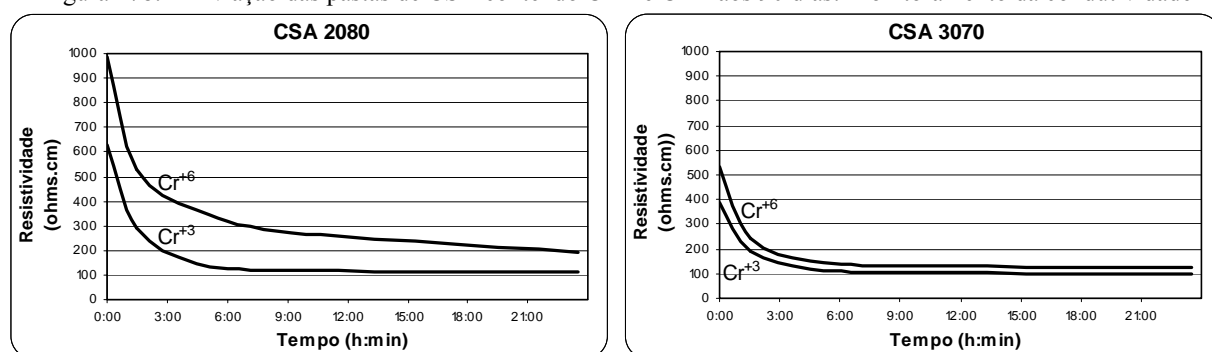


Figura 179: Lixiviação das pastas de CSA contendo Cr⁺³ e Cr⁺⁶ aos 90 dias: Monitoramento da resistividade

O histograma da figura 180 apresenta os resultados das quantidades de cromo lixiviadas, confirmando que a formulação CSA3070 libera maiores quantidades de íons.

O gráfico também mostra que o Cr⁺³ é mais facilmente retido à matriz de cimento sulfo-aluminoso (CSA) que o Cr⁺⁶.

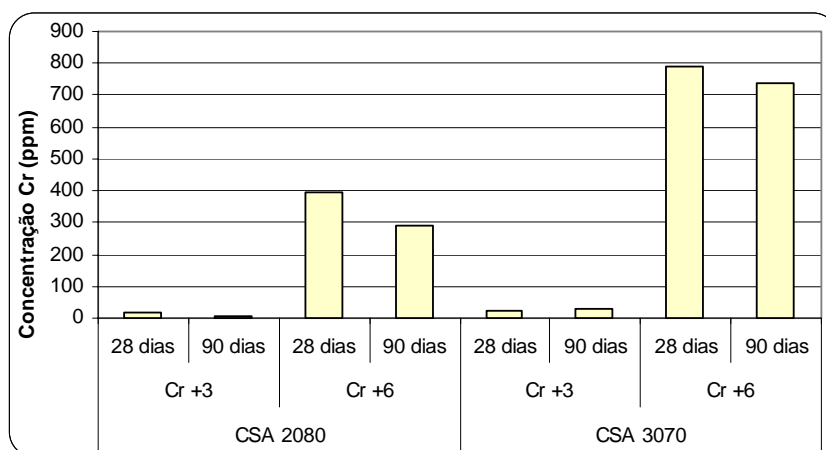


Figura 180: Concentração do Cr no lixiviado das pastas de CSA2080 e 3070 com Cr⁺³ e Cr⁺⁶

O cálculo da eficiência do cimento sulfo-aluminoso, quanto à retenção do cromo tri e hexavalente, é dado pela relação apresentada na equação 42.

$$Eficiência(\%) = \left(1 - \frac{C_{lixiviada}}{C_{disponível}}\right) \times 100 \quad (42)$$

Onde :

$C_{lixiviada}$ = concentração de poluente (Cr) lixiviada

$C_{disponível}$ = concentração de poluente (Cr) em relação ao líquido presente

A concentração disponível é a quantidade de Cr, em relação à quantidade de água de amassamento somada à quantidade de lixiviante (líquido/sólido=16), sendo os valores encontrados iguais a 2110 e 2365 ppm, para o Cr^{+3} e Cr^{+6} , respectivamente.

Os melhores resultados foram para a formulação CSA 2080, quanto à retenção do Cr^{+3} e na idade mais tardia. Entretanto, mesmo no caso mais crítico (Cr^{+6} , CSA 3070 aos 28 dias) a eficiência foi de 66,51%, conforme tabela 37.

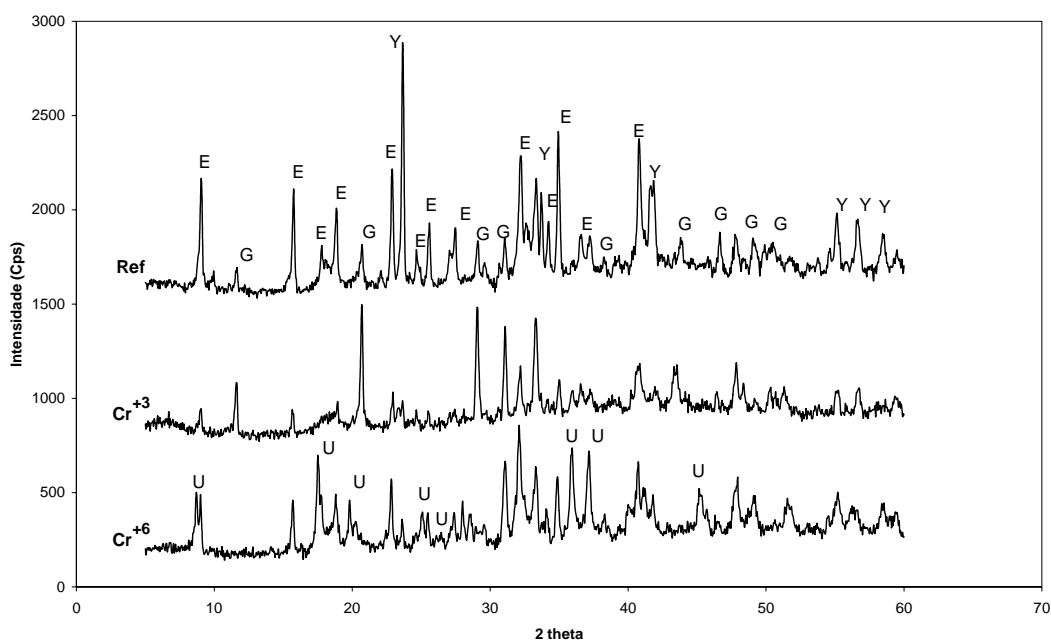
Tabela 37: Eficiência das formulações de CSA quanto à retenção do Cr^{+3} e Cr^{+6}

Formulação	Estado de Oxidação	Idade	Eficiência (%)
CSA 2080	Cr^{+3}	28 dias	99,21%
		90 dias	99,84%
	Cr^{+6}	28 dias	83,23%
		90 dias	87,69%
CSA 3070	Cr^{+3}	28 dias	99,99%
		90 dias	98,98%
	Cr^{+6}	28 dias	66,51%
		90 dias	68,82%

4.4.3 Investigação dos compostos hidratados

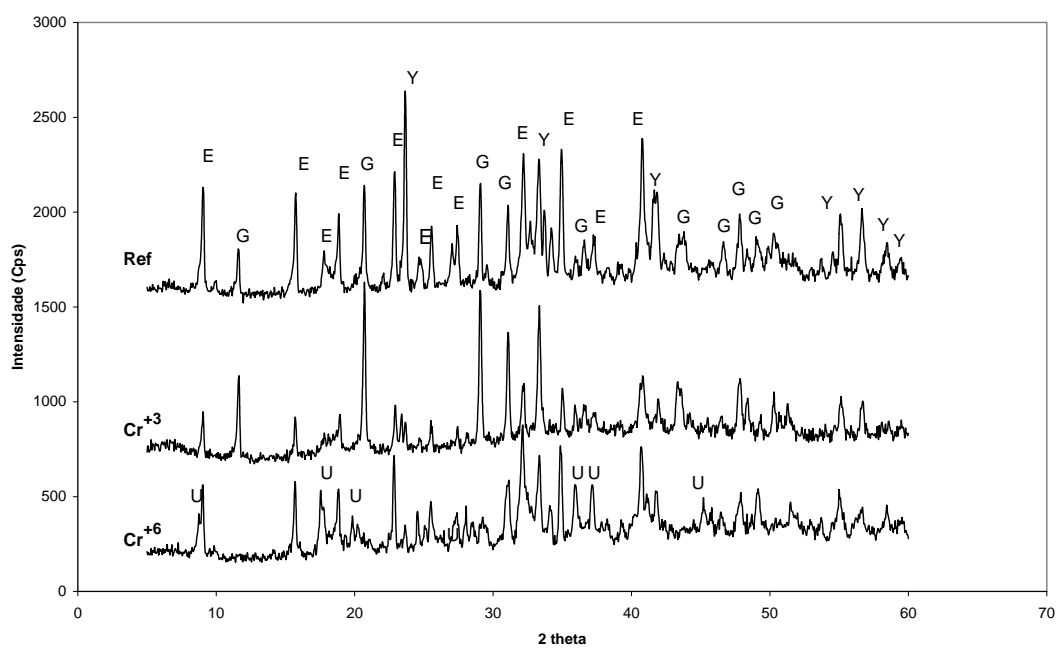
O consumo das principais fases do cimento sulfo-aluminoso, yelimita e gipsita, e a formação das principais fases hidratadas, etringita e gibsita, foram investigados quando em presença do Cr^{+3} e Cr^{+6} , por meio das técnicas de difração aos raios - X (DRX) e análise térmica diferencial (ATD).

As figuras 181 e 182 apresentam respectivamente as difrações das pastas de CSA2080 e CSA3070, aos 90 dias de idade. Em cada figura são apresentados os difratogramas da pasta de referência (sem sal) e das pastas de CSA contendo nitrato de cromo (Cr^{+3}) e cromato de sódio (Cr^{+6}).



E = Etringita, G = gipsita, Y = yelimita, U = fase U

Figura 181: DRX: CSA2080: pastas referência, com Cr^{+3} e com Cr^{+6}



E = Etringita, G = gipsita, Y = yelimita, U = fase U

Figura 182: DRX: CSA3070: pastas referência, com Cr^{+3} e com Cr^{+6}

Nos difratogramas são observadas as diferenças causadas pelos sais quanto ao consumo das fases do cimento (yelimita e gipsita) e à formação de compostos hidratados nas duas formulações de CSA.

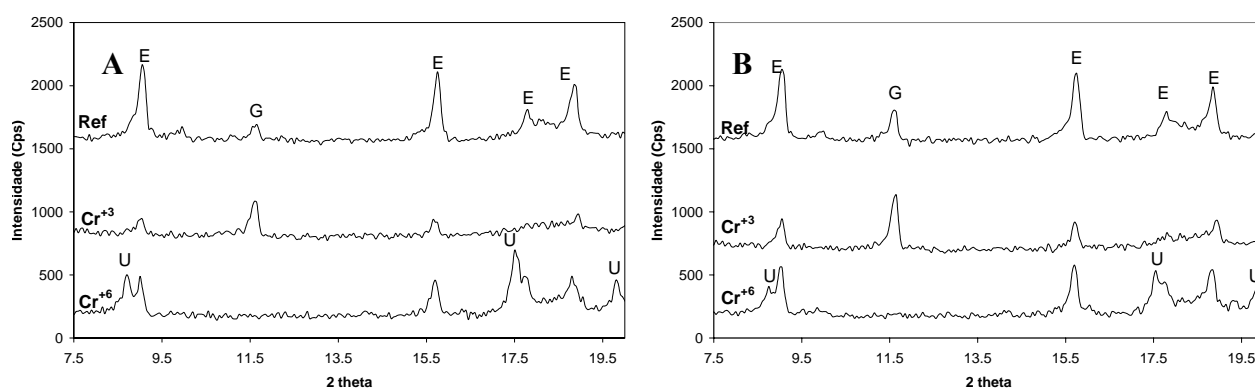
A presença do nitrato de cromo (Cr^{+3}), para ambas as formulações, não acarreta em modificações qualitativas nos difratogramas em relação à pasta referência, observando-se apenas modificações quanto à intensidade das fases presentes. A yelimita (pico principal em $2\theta = 23,6^\circ$), por exemplo, apresenta-se bem mais intensa na pasta de referência, o que pode ser explicado pela maior quantidade de clínquer, já que não houve acréscimo de sal sintético. Esta observação é mais evidente para a formulação mais rica em clínquer (CSA 2080) e, conseqüentemente, mais rica em yelimita, reforçando a justificativa anteriormente apresentada.

O que chama atenção, entretanto, é que os picos de gipsita apresentam-se mais intensos para a pasta com Cr^{+3} , indicando que houve uma inibição do seu consumo durante as reações de hidratação em presença deste metal.

A menor disponibilidade de yelimita e menor consumo de gipsita verificada nas pastas com Cr^{+3} justificam os picos menos intensos de etringita (produto de hidratação), com ocorrência principal em $2\theta = 9^\circ$ (cartão JCPDS 41-1451), indicando que sua formação se deu em menores quantidades, em relação à pasta de referência.

Já, quanto aos difratogramas das pastas que contém cromato de sódio (Cr^{+6}), são observadas modificações não só quantitativas, mas também qualitativas, nas duas formulações de CSA, identificando-se a fase U ($4\text{CaO}.0,9\text{Al}_2\text{O}_3.1,1\text{SO}_3.0,5\text{Na}_2\text{O}.16\text{H}_2\text{O}$). Além disto, nota-se que, ao contrário do que foi observado no caso do Cr^{+3} , os picos de ocorrência da gipsita (G) reduziram significativamente, chegando praticamente a desaparecer em $2\theta = 29^\circ$, tanto para o CSA2080 (figura 181) quanto para CSA3070 (figura 182). Entretanto, a formação do principal produto de hidratação do CSA, a etringita, é ainda verificada com picos mais intensos que aqueles observados nos difratogramas da pasta com Cr^{+3} .

As figuras 183 A e 183 B apresentam respectivamente os difratogramas das formulações CSA 2080 e 3070, evidenciando apenas as modificações qualitativas em função da formação da fase U nas pastas com Cr^{+6} .



A – CSA2080 B – CSA3070

Figura 183:DRX: Faixa de ocorrência dos picos principais da etringita (E), gipsita (G) e fase U

Nota-se que os picos da fase U (principal em $8,7^\circ$) são ligeiramente mais intensos para a formulação mais rica em clínquer (CSA2080) e os da etringita menos intensos.

As figuras 184 e 185 apresentam os termogramas obtidos.

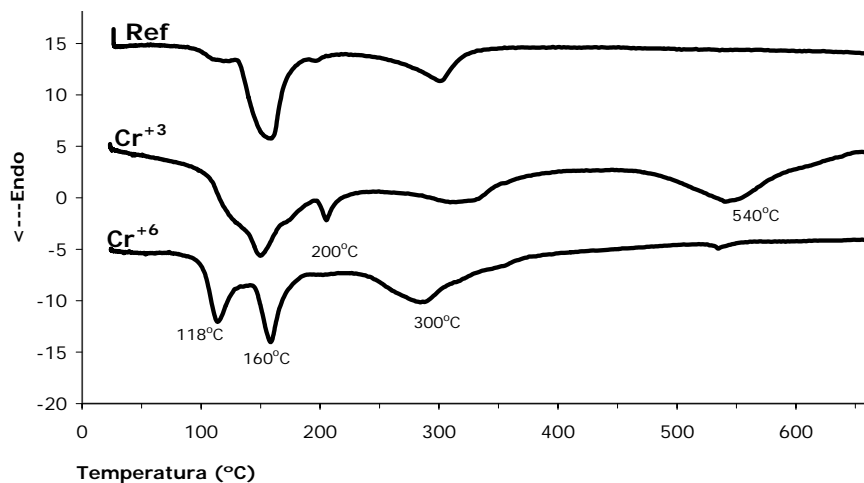


Figura 184: Termogramas da formulação CSA2080 sem sal (Ref) e com sais (Cr^{+3} e Cr^{+6})

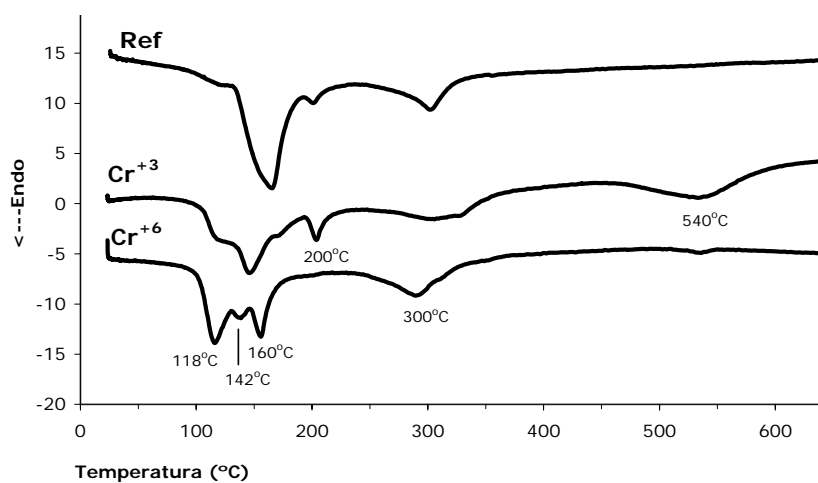


Figura 185: Termogramas da formulação CSA3070 sem sal (Ref) e com sais (Cr^{+3} e Cr^{+6})

Os picos endotérmicos da gipsita ocorrem à 160 °C e 200 °C e o dos produtos formados, etringita gipsita, à 142 °C e 300 °C, respectivamente.

Como produtos hidratados formados constata-se também o pico à 540°C, presente apenas nas pastas que contém nitrato de cromo (Cr^{+3}). Esta transformação endotérmica corresponde à presença da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e é devida ao nitrato contido no sal, o qual acelera a hidratação da belita (EL DIDAMONY, *et al.*, 1996).

A sobreposição dos picos de etringita e gipsita ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorre nos casos em que este último é mais intenso sendo, portanto, observado para as pastas de referência e com Cr^{+3} , em ambas as formulações de CSA. Para a pasta com Cr^{+6} a escassez de gipsita é novamente verificada, conforme visto nos difratogramas, sendo sua ocorrência identificada apenas em 160°C .

Observa-se que o pico de etringita é praticamente ausente na pasta com Cr^{+6} feita a partir da formulação CSA2080 (figura 184), mas é identificado na pasta obtida com formulação CSA3070 (figura 185), confirmando novamente as observações feitas através dos difratogramas, em que os picos de etringita foram mais significativos para a formulação menos rica em clínquer.

A formação da fase U ($4\text{CaO}\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,1\text{SO}_3\cdot 0,5\text{Na}_2\text{O}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) vem sendo vista em alguns trabalhos (CLARK e BROW, 1999, 2000, DIET *et al*, 1998, LI *et al*, 1996a, 1996b, 1997). Este produto foi primeiramente identificado por DORSCH e ZUR STRASSEN em 1967 e sua formação ocorre essencialmente em meios ricos em álcalis (Na), sulfato e alumina. Neste estudo a presença do Na, contida no sal empregado ($\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{+6}$) na pasta do cimento sulfo-aluminoso, rica em alumina e sulfato, propiciou sua formação.

O desaparecimento da gipsita, verificada nas pastas com $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, também está relacionada à presença do Na contida neste sal, pois a solubilidade desta fase é aumentada em soluções ricas em NaOH.

Através da DRX e ATD e comparando as duas formulações de CSA empregadas, foi possível verificar que os picos de etringita foram mais intensos para aquela mais rica em sulfato (CSA3070). Já, os picos mais intensos da fase U foram identificados para a formulação mais rica em alumina (CSA2080). Isto acontece porque a etringita forma-se em meios ricos em sulfatos e, quando a razão sulfato/alumina diminui a formação da fase U torna-se favorável (CLARK e BROWN, 2000).

Confrontando os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação com os difratogramas e termogramas apresentados, pode-se confirmar que a maior liberação de Cr^{+6} em relação ao Cr^{+3} está relacionada, também, às condições de formação dos produtos hidratados. A precipitação dos metais no processo de Solidificação/Estabilização ocorre em duas etapas. Na primeira, sob condições alcalinas, o metal precipita como hidróxido. A etapa seguinte envolve reações deste precipitado com outros componentes (cálcio, alumina, sílica, íon OH^-) para obter uma completa precipitação. Estas reações secundárias exigem tempos longos para ocorrerem e, portanto, o potencial de imobilização será mais eficiente quanto maior for o tempo de cura (GLASSER, 1994). O cromo trivalente (Cr^{+3}), por

exemplo, precipita-se como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e devido o seu comportamento anfotérico, sua precipitação não é completa mas ao longo do tempo, entretanto, o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é substituído pela alumina (Al) nas fases hidratadas. Assim, se as reações ocorrem de forma menos intensas, as trocas iônicas se dão mais facilmente.

Em relação ao Cr^{+6} , contata-se nos difratogramas que, embora os picos de etringita sejam mais intensos nas pastas feitas com CSA 3070, a retenção foi significativamente maior naquela feita com CSA2080 e, portanto, a formação da etringita não é suficiente para assegurar o cromo em sua molécula. A forma como se dá a sua formação é de fundamental importância para que as trocas iônicas possam ocorrer.

4.4.4 Síntese dos resultados obtidos

- O monitoramento da condutividade elétrica, durante os ensaios de lixiviação, permitiu verificar que a presença do Cr^{+3} acarreta em maiores dissoluções iônicas, para ambas as formulações do cimento sulfo-aluminoso (CSA). Os difratogramas e termogramas mostraram que tal fato está relacionado ao baixo consumo de gipsita para formação de fases hidratadas;
- A presença do Na presente no sal do Cr^{+6} implicou na solubilização da gipsita e na formação da fase U, alterando as reações normais de hidratação do cimento sulfo-aluminoso e, conseqüentemente, a formação da etringita;
- Embora a formação da etringita tenha sido comprometida na avaliação da retenção do Cr^{+6} em função da formação da fase U, o valor obtido de 87,7% para a formulação do cimento mais rica em clínquer foi significativo;
- A retenção do Cr^{+6} está relacionada não só à quantidade de etringita formada mas, principalmente, às suas condições de formação;
- Tanto os ensaios de lixiviação quanto os de suspensão mostraram que o Cr^{+3} é facilmente encapsulado pelo cimento sulfo-aluminoso. Quanto ao Cr^{+6} , o aumento na liberação dos íons sulfato observados durante os ensaios de suspensão, em ambas as formulações, indica a substituição destes pelos íons Cr na estrutura da etringita (substituição Cr-sulfato).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste estudo o cimento empregado foi elaborado a partir do clínquer sulfo-aluminoso e do fosfogesso, este último empregado em substituição à gipsita, e chamado de cimento de baixo impacto ambiental: cimento BIA. Dois tipos de formulação de cimento BIA foram avaliados:

- BIA-F: Composto de pequenas quantidades de clínquer (5-30%) e grandes quantidades de fosfogesso (95-70%);
- BIA-C: Composto de grandes quantidades de clínquer (70-80%) e pequenas de fosfogesso (30-20%), caracterizando as formulações convencionalmente empregadas: cimento CSA

Para o primeiro caso (cimento BIA-F), constatou-se que para obter uma resistência mínima, ou seja, capaz de endurecer, é necessário que o cimento possua, pelo menos, 10% de clínquer e, para que a insolubilidade à água do fosfogesso seja assegurada, um mínimo de 20% de clínquer. Estas quantidades podem ser alteradas de acordo com a composição do clínquer e também com as condições de exposição às quais o produto final (argamassa, bloco...) ficará sujeito. Por exemplo, os cimentos BIA-F que forem empregados em argamassas e/ou blocos de concretos, expostos às condições úmidas, exigirão resistências iniciais elevadas. É necessário então empregar um clínquer com quantidades de yelimita e mayenita mais altas ou limitar seu uso em ambientes secos (protegido de umidade e intempéries).

Através das análises de DRX e ATD foi possível identificar a formação dos principais compostos de hidratação do cimento sulfo-aluminoso (etringita e gipsita). Também foi possível verificar que, para estas formulações, ricas em fosfogesso e pobres em clínquer, a máxima formação da etringita fica restrita, principalmente, à quantidade de yelimita disponível.

A obtenção de um novo cimento composto majoritariamente de fosfogesso (BIA-F) envolve vantagens econômicas e vantagens ambientais. Estas últimas implicam não somente na valorização do fosfogesso como matéria prima, mas também, em menores emissões de gás carbônico e em menor consumo de energia no processo de produção do cimento.

Para o cimento de baixo impacto ambiental, composto majoritariamente de clínquer (BIA-C) foram estudados dois tipos de formulação:

- CSA2080: 20%fosfogesso e 80% clínquer
- CSA3070: 30%fosfogesso e 70% clínquer

Para este tipo de cimento (BIA-C), as resistências mecânicas foram bem superiores e devidas à maior disponibilidade de yelimita. Em razão disto, estas formulações foram empregadas no tratamento do lodo galvânico (LDG) em que duas vias de valorização foram avaliadas.

Na primeira o LDG foi empregado em massa, como parte substitutiva, para elaboração de um cimento CSA' (25%LDG + cimento BIA-C). As argamassas feitas a partir do CSA' apresentaram resultados bastante animadores, havendo um encurtamento do tempo de início, associado, provavelmente, à presença da cal no LDG, e um aumento do tempo de fim, justificado pelo emprego de superplastificante. Quanto ao desempenho mecânico, os valores de resistência encontrados, inferiores em relação às referências, são explicados pela quantidade menor de cimento na argamassa, resultando em formações reduzidas de compostos hidratados, evidenciadas pelos valores de água combinada (AC). Além disto, a hipótese de um sistema mais poroso para as matrizes que contém LDG foi fundamentado pelos valores mais baixos de densidades, em relação às argamassas de referência (sem LDG). Através dos DRX's também foi observado que a presença do lodo galvânico reduziu, inicialmente, o consumo de gipsita e, conseqüentemente, diminuiu a velocidade de formação da etringita. Em idades mais longas, entretanto, o consumo desta fase pode ser notado nos termogramas e difratogramas.

Os valores do índice de resistência, aos 28 dias, foi de 0,67, para as duas formulações empregadas, sendo que o valor mínimo, estipulado pela norma NF P 18-305, para adições minerais é de 0,71.

Quanto ao encapsulamento do Cr, principal poluente do LDG, as análises químicas realizadas por ICP-MS identificaram nos extratos concentrações de 1,1 ppm, tanto para a lixiviação quanto para a solubilização, caracterizando liberações baixas, havendo, porém, extrapolação quanto ao limite máximo permitido pela NBR 10004, de solubilização, de 0,05 ppm. A presença do Cr, entretanto, pôde ser identificada pela micro sonda EDAX nas agulhas de etringita mostrando a incorporação deste poluente, pelo menos, parcialmente.

Na segunda via de valorização do LDG, além do CSA, a cinza pesada (CZP) foi empregada com adição para elaboração de uma matriz sólida (MS). Os tempos de pega foram bastante curtos e os valores de resistência mecânica, de 4 MPa e 6 MPa, para as formulações CSA2080 (20%fosfogesso + 80% clínquer) e CSA3070 (30%fosfogesso + 70% clínquer), respectivamente. Considerando que a matriz sólida foi constituída de 77% de resíduo (LDG + CZP), a performance apresentada é promissora e superior aos valores verificados na bibliografia. Se ainda for considerada a presença do fosfogesso presente no cimento sulfo-aluminoso, a quantidade de resíduo aumenta de 77% para 81,3

e 83,9% para as formulações CSA2080 e CSA3070, respectivamente, caracterizando um consumo de cimento muito baixo. Os valores de resistência inferiores àqueles apresentados pelas argamassas de CSA (50 – 60 MPa), são justificados pela menor formação de compostos hidratados, evidenciados pelos menores teores de água combinada (AC). Isto se deve à escassez de yelimita e gipsita, observada nos difratogramas e termogramas. A hipótese de um sistema mais poroso, evidenciado pelos baixos valores de massa específica e pelas observações microscópicas (MEV), podem ter atenuado tal diferença.

As micrografias mostraram, também, a presença do cromo (Cr), nas partículas de cinza pesada e nas agulhas de etringita, indicando seu encapsulamento. Entretanto, as análises químicas efetuadas nos extratos de lixiviação e solubilização da matriz sólida (MS) detectaram concentrações de cromo de 0,5 e 2,3 ppm, respectivamente, revelando o que encapsulamento não foi total.

Quanto ao tipo de formulação de CSA empregado, foi constatado um melhor desempenho daquela menos rica em clínquer (CSA3070). Observou-se que, apesar da velocidade de hidratação ser menor, em idades mais longas, a mesma proporciona resistência mecânica superior e menores solubilizações durante o ensaio de lixiviação, em função da maior formação de compostos hidratados.

Em relação aos ensaios realizados nas soluções com sais sintéticos, foi verificada a retenção total, tanto do Cr^{+3} quanto do Cr^{+6} , pelo CSA2080. Já, para a formulação menos rica em clínquer (CSA3070), observou-se a fixação total do Cr^{+3} , mas apenas a fixação parcial do Cr^{+6} , mostrando que, neste caso, a formulação mais rica em clínquer é mais eficiente. Igualmente, foi constatado um aumento na liberação dos íons sulfato em ambas as formulações, evidenciando a substituição destes pelos íons Cr na estrutura da etringita (substituição Cr-sulfato).

Nos ensaios de lixiviação realizados nas pastas contendo sais sintéticos de Cr, o cimento CSA mostrou-se eficiente quanto à retenção do Cr^{+3} , apresentando valores de até 99,9%. Entretanto, a presença do sódio (Na) no sal do Cr^{+6} ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ocasionou a solubilização da gipsita e seu consumo para a formação da fase U, alterando as reações normais de hidratação do cimento sulfo-aluminoso e, conseqüentemente, a formação da etringita. Embora esta tenha sido comprometida na avaliação da retenção do Cr^{+6} em função da formação da fase U, o valor obtido foi de 87,7% para a formulação do cimento mais rica em clínquer (CSA2080). Formações mais importantes de etringita para a formulação CSA3070 foram constatadas, entretanto, a sua eficiência quanto à retenção do Cr

foi inferior, mostrando que a esta está relacionada não só à quantidade de etringita, mas principalmente, às suas condições de formação.

Diante dos resultados obtidos neste estudo pode-se afirmar que o cimento sulfo-aluminoso (CSA) é capaz de reter o Cr^{+3} e, parcialmente, o Cr^{+6} . As incorporações de subprodutos como o lodo galvânico e o fosfogesso abrem uma grande perspectiva de inovação tecnológica, aliada ao conhecimento científico e ao desenvolvimento de materiais com maior aceitação ambiental.

A valorização do lodo galvânico como parte substitutiva em cimentos sulfo-aluminosos, ou a sua solidificação por meio deste e da cinza pesada, indicam caminhos bastante otimistas quanto a sua valorização na elaboração de novos materiais de construção.

Os ensaios de lixiviação não podem ser tomados unicamente como critério de avaliação na eficiência do processo de S/E. O efeito do poluente nas diferentes fases de hidratação pode formar produtos de baixa hidratação e, por isto, devem ser investigados para garantir um processo de S/E seguro.

CAPÍTULO 6 - RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste estudo e priorizando as questões ambientais, tecnológicas e científicas, as seguintes sugestões são propostas para desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Estudo de condutividade e quantificação iônica em suspensões ao longo do tempo para o cimento CSA' e para as matrizes sólidas (MS) visando à verificação do consumo das fases presentes nestes;
- Para as matrizes sólidas (MS), investigar outras formulações de cimento sulfo-aluminoso de forma a encontrar a quantidade mínima de cimento onde não haja o total consumo das suas fases, com a mesma relação $LDG/CZP = 1$;
- Estudo de misturas contendo apenas cinza pesada (CZP) e cimento sulfo-aluminoso (CSA), este último com formulações ricas em sulfato de cálcio, de forma a investigar a formação de etringita e o consumo das fases presentes tanto na CZP quanto no CSA;
- Estudo de retenção de poluente através da cinza pesada (CZP) empregando sais sintéticos de forma a avaliar individualmente o encapsulamento de cada um metal;
- Empregar o cromato de potássio para investigar a retenção do Cr^{+6} pelo cimento sulfo-aluminoso;
- A aplicabilidade do cimento CSA' em revestimentos de argamassa e/ou blocos de concreto, monitorando seu comportamento às intempéries;
- A aplicabilidade das matrizes sólidas MS como componentes de painéis (blocos maciços) monitorando seu comportamento às intempéries.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7215 – **Cimento Portland** – Determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro, 1991.

_____ NBR 7215 – **Cimento Portland** – Determinação dos tempos de pega, Rio de Janeiro, 1991

_____ NBR 10004 - **Resíduos sólidos** - Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

_____ NBR 10005 – **Lixiviação de resíduos** - Procedimento, Rio de Janeiro, 1987.

_____ NBR 10006 – **Solubilização de resíduos** - Procedimento, Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). NF EN 196-1: **Ciments et chaux** - Méthodes d'essais des ciments. Partie 1: Détermination des résistances mécaniques, Paris, Août. 1995.

_____ NF EN 196-3: **Ciments et chaux** - Méthodes d'essais des ciments - Partie 3: Détermination du temps de prise et de la stabilité, Paris, Août. 1995.

_____ NF P 15-315: **Liants hydrauliques** - Ciment alumineux fondu, Paris, Avril, 1991.

_____ NF P 15-431: **Liants hydrauliques** - Technique des essais - Détermination du temps de prise sur mortier normal, Paris, Février, 1994.

_____ NF P 15-436: **Liants**. – Mesure de la chaleur d'hydratation par calorimétrie semi adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langavant), Paris, Septembre, 1988.

_____ NF P 18-305. **Bétons prêts à l'emploi préparés en usine**. Texte et commentaires. Paris, Août. 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS ASTM C 618. **Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete**.

_____ ASTM C 116. **Standard Specification form Compressive Strength of Concrete Using Portions of Beams Broken in Flexure**.

ALBINO, V., CIOFFI, R., MARRACCOLI, M., SANTORO, L. **Potencial application on ettringite generating systems for hazardous waste stabilization**. Journal of Hazardous Materials, v. 51, p. 241-252, Elsevier, 1996.

ALLAN, M.I, KUKACKA, L.E. **Blast furnace slag-modified grouts or situ stabilization of chromium-contaminated soil.** Waste Management, v. 15, p. 193-202, Pergamon, 1995

ALUNNO ROSSETTI, V., DI PALMA, L. MEDICI, F. **Assessment of the leaching of metallic elements in the technology of solidification in aqueous solution.** Waste Management, v.22, No 6, p. 605-610, Pergamon, 2002.

ANDAC, M., GLASSER, F. P. **Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement.** Advances in Cement Research, v. 11, No1, p. 23-26, Thomas Telford Journals, Ltd, 1999.

ARJUNAN, P., SILSBEE, M. R., ROY, D. M. **Sulfoaluminate –belite cement from low –calcium fly ash and sulfuric –rich and other industrial by products.** Cement and Concrete Research, v. 29, p. 1305-1311, Pergamon, 1999.

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, No 8, p. 1249-1260, Pergamon, 1997.

BARNA, R., SANCHEZ, F., MOSZKOWICZ, P., MÉHU J. **Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes.** Journal of Hazardous Materials, v. 52, p. 287-310, Elsevier, 1997.

BERETKA, J., DE VITO, B., SANTORO, L., SHERMAMN, N., VALENTI, G. L. **Hydraulic behavior of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes.** Cement and Concrete Research, v. 23, p. 1205-1214, Pergamon, 1993a.

BERETKA, J., DE VITO, B., SANTORO, L., SHERMAMN, N., VALENTI, G. L. **Utilization of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements.** Resources, Conservation and Recycling, v. 9, No3, p. 179-190, Elsevier, 1993b.

BERETKA, J., MARROCCOLI, M., SHERMAMN, N., VALENTI, G. L. **The influence of $\text{Ca}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ content and w/s ration on the performance of calcium sulfoaluminate –based cements.** Cement and Concrete Research, v. 26, p. 1673-11681, Pergamon, 1996.

BERETKA, J., SHERMAMN, N., MARROCCOLI, M., POMPO, A., VALENTI, G. L. **Effect of composition on the properties of rapid hardening sulfoaluminate cement.** In: 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, Ed. H. Justnes, Amarkai AB and Congrex, June 2-6, 1997, Vol. II, p. 2ii029, 8p.

BERNARDO G., MARROCCOLI, M., MONTAGNARO F., VALENTI, G. L. **Calcium sulfoaluminate cements made from fluidized bed combustion wastes.** Proceedings of the International Conference on The Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, UK, 31 May, 1–2 June 2000, Waste Management in Construction, v. 1, p.7-14, Pergamon, 2000.

BONEN, D., SARKAR, S. L. **The present state-of-the-art of immobilization of hazardous heavy metal in cement –based materials.** Engineering foundation conference Proceedings, Advances in Cement and concrete, M. W. Grutze, and S. L. Sarkar, eds, American Society of Civil Engineers, New York, p. 481-498, 1994.

BROWN, P. W., BOTHE, J. V. Jr. **The stability of ettringite.** Advances in Cement and Concrete Research. v. 5, No.18, p. 47-63, Thomas Telford Journals, 1993.

CASTILHOS, A. B.Jr., SOARES, S. R., CHERIAF, M., ROCHA, J. C, GLEIZE, P. **Relatório das aplicações do fosfogesso.** ULTRAFERFIL/COPEBRAS. Divulgação restrita. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 1998, 350 p.

CASTILHOS, A. B. Jr, PRIM, E. C., CHERIAF, M., ROCHA, J. C. **O Uso do Lodo Têxtil na Construção Civil.** Saneamento Ambiental, São Paulo, v. 58, p. 32-39, 2000.

CHATTERJEE, A.K. **Special cements, Structure and Performance of Cements.** Eds: J. Bensted and P. Barnes, Spon Press, 2002, p. 226-231.

CHEN, J H., WANG, Y. Y., WAN, C. C. **MAS/NMR studies of the hydration process of β C2S in the presence of chromium.** Cement and Concrete Research, v. 24, No.2, p. 319-324, Pergamon, 1994.

CHERIAF, M., ROCHA, J. C, PERA, J. **Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash.** Cement and Concrete Research, v. 29, p. 1387-1391, Pergamon, 1999.

CHERIAF, M.,ROCHA, J.C, PÉRA, J. **Valorization of textile sludge.** In: REWAS'99 – Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 7, 1999, Proceedings, p. 425 – 433, 1999.

CIOFFI, R., LAVORGNA, MARRACCOLI, M., M., SANTORO, L. **Stabilization of galvanic sludge by means of calcium sulphoaluminate cement.** Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice: Proceedings of the International Conference for the Environmental and Technical Impli-US-, p. 823-830, Elsevier, 1997.

CIOFFI, R., LAVORGNA, M., SANTORO, L. **Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge.** Journal of Hazardous Materials, v. 89, p. 165-175, Elsevier, 2002.

CLARK, B.A, BROWN, P.W. **The formation of calcium sulfoaluminate hydrated compounds.** Part I. Cement and Concrete Research, v. 29, p.1943-1948, Pergamon, 1999.

CLARK, B.A, BROWN, P.W. **The formation of calcium sulfoaluminate hydrated compounds.** Part II. Cement and Concrete Research, v. 30, p.233-240, Pergamon, 2000.

CNEN. Gerência de Rejeitos **Radioativos em Instalações Radiativas. Comissão Nacional de Energia Nuclear** CNEN-NE-6.05. Rio de Janeiro (48p), 1985.
http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_602.pdf

COCKE, D. L., MOLLAH, M. Y. A., PARGA, J. R., HESS, T. R., ORTEGO, J. D. **An XPS and SEM/EDS characterization of leaching effects on lead and zinc- doped Portland cement.** Journal of Hazardous Materials, v. 30, p. 83-95, Elsevier, 1992.

CULLINAME, M. J.J., JONES, L. W., MALONE, P. G. **Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Materials..** EPA/540/2-86/001, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, US, Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1986.

DÄRR, G. M., PUNZET M., LUDWIG, U. **On the chemical and thermal stability of ettringite.** CEMBUREAU Seminar Proceedings, Reactions of aluminates during the settings of cement, University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 4 pgs, 1977.

DIET, J.N., MOSZKOWICZ, P., SORRENTINO, D. **Behavior of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects.** Waste Management, v. 18, p. 17-24, Pergamon, 1998.

DÍEZ, J. M., MADRID, J., MACÍAS. **A. characterization of cement – stabilized Cd waste.** Cement and Concrete Research, v. 27, p.479-485, Pergamon, 1997.

DORSCH, W., ZUR STRASSEM, H. **An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate.** Zement-Kalk-Gips, v. 20, p.392-401, 1967

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

EL DIDAMONY, H., SHARARA, A.M., HELMY. I.M., ABD EL-ALEEM, S. **Hydration characteristics of β C₂S in presence of some accelerators.** Cement and Concrete Research, v. 26, No 8, p.1179-1187, Pergamon, 1996.

ESPINOSOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. **Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process.** Resources, Conservation and Recycling, v. 31, p. 71-82, Elsevier, 2000.

FELOUL, S.,H., CLASTRES, P., CARLES-GIBERGUES, A., BEN OUZDOU, M. **Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse. L'exemple de la Tunisie.** Ciments, Bétons, plâtres, chaux, No 849, p. 186-191, 2002.

FERNÁNDES OLMO, I., CHACON. E., IRABIEN, A. **Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement.** Cement and Concrete Research, v. 31, p.1213-1219, Pergamon, 2001.

FU, X., YANG, C., LIU, Z, TAO, W., HOU, W., WU, X. **Studies on the effects of activators on properties and mechanism of hydration of sulfoaluminate.** Cement and Concrete Research, v. 33, p.317-324, Pergamon, 2003.

GARTNER, E. **Industrially interesting approaches to “low - CO₂” cements.** Cement and Concrete Research, v. 34, p.1489-1498, Pergamon, 2004.

GLASSER, F.P. **Environmental uses of cement in waste conditioning.** Engineering Foundation Conference Proceedings Advances in Cement and Concrete, M. W. Grutzeck and S. L. Sarkar, eds., American Society of Civil Engineers, New York, p. 499-507, 1994.

GLASSER, F.P. **The role of sulfate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation.** Cement and Concrete Research, v. 18, p.187-193, Pergamon, 1996.

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

GLASSER, F.P., ZHANG, L. **High -performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate -belite composition.** Cement and Concrete Research, v. 31, p.1881-1886, Pergamon, 2001.

GOUGAR, M. L. D., SHEETZ, B. E., ROY, D. M. **Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review.** Waste Management, v. 16, No 4, p. 295-303, Pergamon, 1996.

HILLS, C. L, SOLLARS, C. J., PERRY, R. **Ordinary Portland cement based solidification of toxic waste: the role of OPC reviewed.** Cement and Concrete Research, v. 23, No 1, p. 196-212, Pergamon, 1993.

HILLS, C. D, POLLARD, S. J. T. **The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous wastes forms.** Journal of Hazardous Materials, v. 52, p. 171-191, Elsevier, 1997.

IBÁÑEZ, R., ANDRÉS, A., IRABIEN, J.A., ORTIZ, I. **Fly ash binders in stabilization of FGD wastes.** Journal of Environmental Engineering, v. 124, n. 1, p. 43 – 50, ASCE, 1998.

JANOKA, I., KRAJCI, L., RAY, A., MOJUMDAR, S.C. **The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate cement with Portland cement.** Cement and Concrete Research. v. 33, p. 489-497, Pergamon, 2003.

JONES, L. W. **Interference mechanisms in waste stabilization/solidification process.** Project Summary. Environmental Protection Agency – EPA, p. 83 - 88, Elsevier, 1989.

KAKALI, G., TSIVILIS, S., TSIALTAS, A. **Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition elements oxides.** Cement and concrete Research, v. 28, No 3, p. 335-340, Pergamon, 1998.

KALOGRIDIS, D., KOSTOGLLOUDIS, G. Ch., FTIKOS, Ch., MALAMI, Ch. **A quantitative study if the influence of non-expansive sulfoaluminate cement on the corrosion of steel reinforcement.** Cement and concrete Research, v. 30, p. 1731-1740, Pergamon, 2000.

KAMON, M, KATSUMI, T, SANO, Y. **MSW fly ash stabilized with coal ash geotechnical application.** Journal of Hazardous Materials, v. 76, p. 265-283, Elsevier, 2000.

KASSELOURI, V., TSAKIRIDS P., MALAMI, CH., GEORGALI, B., ALEXANDRIO, C. **A study of the hydration products of a non – expansive sulfo-aluminate cement.** Cement and Concrete Research, v. 25, No 8, p. 1726-1736, Pergamon, 1995.

KINDNESS, A., A MACIAS, GLASSER F. P. **Immobilization of chromium in cement matrices.** Waste Management, v. 14, No 1, p. 3-11, Elsevier, 1994.

KLEMM. W. A. **Ettringite and Oxyanyon-Substituted Ettringites – Their Characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metal: A synthesis of the literature,** Research and Development Bulletin RD116, Portland Cement Association, 68p, Skokie, Illinois, EUA, 1998.

KUMARATHASAN, P., MCCARTHY, G. J., HASSET, D. J., PFLUGHOEFT-HASSETT, D. F. **Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V, Fly Ash and coal conversion by – products: Characterization, utilization and disposal,** vol. 178, Materials Research Society, Pittsburg, 1990, pp. 83-104.

LAFOREST, G., DUCHESNE J. **Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement.** Cement and Concrete Research, Article in Press, Pergamon, 2005.

LAN, W., GLASSER, F. P. **Hydration of calcium sulphoaluminate cements.** Advances in Cement Research, v. 8, No 31, p. 127-134, Thomas Telford Journals, 1992.

LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete.** Edward Arnold (Publishers) Ltd, Third Edition, Great Britain, 1970.

LI, G., LE BESCOP, P., MORANVILLE, M. **Expansion mechanism associated with the secondary formation of tuhe U phase in cement-based in systems containing high amounts of Na₂SO₄.** Cement and Concrete Research, v. 26, No 2, p.195-201, Pergamon, 1996a.

LI, G., LE BESCOP, P., MORANVILLE, M. **The U phase formation in cement-based in systems containing high amounts of Na₂SO₄.** Cement and Concrete Research, v. 26, No 1, p.27-33, Pergamon, 1996b.

LI, G., LE BESCOP, P., MORANVILLE, M. **Synthesis of the U phase (4CaO.0.9Al₂O₃.1.1SO₃.0.5Na₂O.16H₂O).** Cement and Concrete Research, v. 27, No 1, p. 7-13, Pergamon, 1997.

LIN, C. K., CHEN, J. N., LIN, C., C. **An NMR and XDR estudy of Solidification/Stabilization of chromium with Portland cement and C₂S.** Journal of Hazardous Materials, v. 48, p. 137-147, Elsevier, 1996.

LIN, C. K., CHEN, J. N., LIN, C., C. **An NMR, XDR and EDS study of Solidification/Stabilization of chromium with Portland cement and C₃S.** Journal of Hazardous Materials, v. 56, p. 21-34, Elsevier, 1997.

LO, I. M. C. **Solidification/Stabilization of phenolic waste using organic-clay complex.** Journal of Environmental Engineering, v. 122, n. 9, p. 451 – 464, ASCE, 1999.

LOMBARDI, F., MAGIARDI, T, PIGA, L, SIRINI, P. **Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash.** Waste Management, v. 18, p. 99-106, Pergamon, 1998.

LUZ, C.A., ROSEMAN, F., CHERIAF, M., ROCHA, J. C. **Valorização do Lodo Têxtil.** Certificação ambiental, 1. ed. Porto Alegre:EPECÊ, 1998.

LUZ, C.A., ROCHA, J. C. CHERIAF, M. **Estudo do lodo têxtil para obtenção de material de construção.** RELATÓRIO FINEP, 2000, Florianópolis.

LUZ, C. A., CHERIAF, M., ROCHA, J. C. **Estudo de diferentes formas de cura empregadas em matrizes solidificadas.** In: Seminário “Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil – Materiais Reciclados e suas aplicações”, 2001, São Paulo. **Anais**, 2001.p.151-158.

MACPHEE, D. E., GLASSER, F.P. **Immobilization Science of Cement Systems.** MRS Bulletin, vol. 18, No 3, p. 66-71, 1993.

MACIAS, A., KINDNESS, A., GLASSER, F.P. **Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: chromium.** Cement and Concrete Research, v. 27, p.215-225, Pergamon, 1997.

MARUTA, T., UCHIDA, I., KATO, K. **Fixation of harmful heavy metals with cement of calcium sulfoaluminate type.** Review of the thirty –second general meeting - Technical Session, the cement association of Japan, Tokyo, p. 65-66, 1978.

MAZZILLI, B., SAUEIA, C. H. R. **Implicações radiológicas da utilização do fosfogesso como material de construção.** Revista da associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, v 1, No 2, p. 17-22, 1997.

McCARTHY, G. J., HASSETT, D. J., BENDER, J., A. **Synthesis, crystal chemistry and stabilization of stability of ettringite, a material with potencial applications in hazardous waste immobilization.** Mat. Res. Soc. Symp.Proc.Vol 245 (Materials, Research and Society), p. 129-142, 1992.

MEHTA, P.K. **Mechanism of expansion associated with ettringite formation.** Cement and Concrete Research, v. 3, p.1-6. Pergamon, 1973.

MIN, D., MINGSHU, T. **Formation and expansion of ettringite crystals.** Cement and Concrete Research, v. 24, p.119-126, Pergamon, 1994.

MINOCHA, A. K., JAIN, N., VERMA, C. L. **Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge.** Cement and Concrete Research, v. 33, p.1695-1701, Pergamon, 2003.

MINOCHA, A. K., JAIN, N., VERMA, C. L. **Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge.** Construction and Building Materials, v. 17, No 2, p.77-81, Pergamon, 2003.

MOLLAH, M. Y. A., TSAI, Y. N., HESS, T. R., COCKE, D. L. **An FTIR, SEM and EDS investigations of solidified of chromium using Portland cement Type V and type IP.** Journal of Hazardous Materials, v. 30, p. 273-283, Elsevier, 1992.

MURAT, M., SORRENTINO, F. **Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of clinker and cement.** Cement and Concrete Research, v. 26, No 3, p. 377-385, Pergamon, 1996.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**, 2a. ed., Editora Pini, São Paulo, 1997.

ODLER, I, ABDUL-MAULA, S. **Possibilities of quantitative determination of the AFt (Ettringite) and AFm (monosulphate) phases in hydrate cement pastes.** Cement and Concrete Research, v. 14, No 1, p. 133-141, Pergamon, 1984.

ODLER, I. **Cements containing calcium sulfoaluminate.** Special Inorganic Cements, Eds: A. Bentur, S. Mindess, E & FN Spon, 2000, p. 69-87.

ODLER, I., COLÁN-SUBAUSTE, J. **Investigations on cement expansion associated with ettringite formation.** Cement and Concrete Research, v. 29, p. 731-735, Pergamon, 1999.

PANCHENKO, A. I. **Control of expansion and structure formation of cement expansive.** Cement and Concrete Research, v. 20, No 4, p. 602-609, Pergamon, 1990.

PARK, C.P. **Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials.** Cement and Concrete Research, v 30, p. 429-435, Pergamon, 1999.

PARSA, B.J, MUDSON-McGEE, S. H, STEINER, R. **Stabilization/Solidification of hazardous using fly ash.** Journal of Environmental Engineering, v. 122, p. 935 - 940, ASCE, 1996.

PERA, J., AMBROISE, J., HOLARD, E., BEAUVENT, G. : **Influence of the type of calcium sulfate on the properties of calcium sulfoaluminate cement.** Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban (South Africa), May 11-16, 2003, (Eds. G. Grieve and G. Owens), v. 2, p. 1129-1135, 2003.

PERA, J., AMBROISE, J. **New applications o calcium sulfoaluminate cement.** Cement and Concrete Research, v. 34, p.671-676, Pergamon, 2004

PERA, J., AMBROISE, J., CHABANNET, M. **Valorization of automotives shredder residue in building materials.** Cement and Concrete Research, v. 34, p.557-562, Pergamon, 2004

S. PEYSSON, J. PÉRA AND M. CHABANNET. **Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement.** Cement and Concrete Research, *Article In Press*, Available online 15 June 2005.

POLLARD, S. J. T., MONTGOMERY, D. M., SOLLARS, C. J., PERRY, R. **Organic compounds in the cement-based stabilization /solidification of hazardous mixed wastes – Mechanistic and process considerations.** Journal of Hazardous Materials, v. 28, p. 313-327, Elsevier, 1991.

PÖLLMANN, H., KUZEL, H. J., WENDA, R. **Solid solution of ettringite: Part I. Incorporation of OH and CO₃²⁻ in 3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O.** Cement and Concrete Research, v. 20, No 6, 1990, p.303-322.

PÖLLMANN, H., KUZEL, H. J., WENDA, R. **Solid solution of ettringite: Part II. Incorporation of B(OH)₄ and CrO₄²⁻ in 3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O.** Cement and Concrete Research, v. 23, No 2, p.422-430, Pergamon, 1993.

POMIÈS, M. P., LEQUEUX, N., BOCH, P. **Speciation of cadmium in cement. Part I. Cd⁺² uptake by C-S-H.** Cement and Concrete Research, v. 31, p.563-569, Pergamon, 2001.

POON, C. S, CHEN, Z. Q. **Comparison of the characteristics of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes.** Chemosphere, v. 38, n. 3, p. 663-680, Pergamon, 1999.

POON, C. S, QIAO, X. C., LIN, Z.S. **Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes.** Cement and Concrete Research, v. 33, p.1857-1865, Pergamon, 2003

POPESCU, C. D., MUNTEAN, M., SHARP, J. K. **Industrial trial production of low belite cement.** Cement and Concrete Research, v. 25, p.689-693, Pergamon, 2003.

POZZOBON, CE. **Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no complexo termelétrico Jorge Lacerda.** 1999. 122p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

QULLIN, K. **Performance of belite –sulfoaluminate cements.** Cement and Concrete Research, v. 31, p. 1341-1349, Pergamon, 2001.

RHA, C.Y., KANG, S. K. **Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions.** Journal of Hazardous Materials, v. 73, N3, p. 257-266, Elsevier, 2000.

RINEHART, T. L., SHULZE, D. G., MARK BRICKA, R., BAJT, S., BLATCHLEY III, E. R. **Chromium leaching vs. oxidation state for a contaminated solidified/stabilized soil.** Journal of Hazardous Materials, v. 52, p. 213-221, Elsevier, 1997.

ROSSETTI, V. A., MÉDICI, F. **Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening.** Cement and Concrete Research, v. 25, No 6, p.1147-1152, 1995.

ROSSETTI, V. A., DI PALMA, L. MÉDICI, F. **Assessment of the leaching of metallic elements in the technology of solidification in aqueous solution.** Waste Management, v. 22, No 6, p. 605-610, 2002.

ROY, S. K., POH, K. B. NORTHWOOD, D. O. **Durability of concrete-accelerated carbonation and weathering studies.** Building and Environment, v. 34, p. 597-606, Pergamon, 1999.

SALAITA, G. N., TATE, P. H. **Spectroscopic and microscopic characterization of Portland cement based unleached and leached solidified waste.** Applied Surface Science. v.133., p. 33-46, Elsevier, 1998.

SCHWIETE, H. E., NIËL. E. M. G. **Formation of ettringite immediately after gaging of a Portland cement.** Journal of the American Ceramic Society, v. 48, No 1, p.12-14, 1965.

SHI, C. J., LIN, C. F. **Arsenic contaminated site at abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment.** Chemosphere, v. 53, p. 691-703, 2003.

SHARP, J. H., LAWRENCE, C. D., YANG, R. **Calcium sulfoaluminate cements – low – energy cements, special cements or what?.** Advances in Cement Research, v. 11, No 1, p. 3-13, Thomas Telford Journals, 1999.

SHERMAMN, N., BERETKA, J., SANTORO, L., VALENTI, G. L. **Long-term behavior of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate.** Cement and Concrete Research, v. 25, No 1, p. 113-126, Pergamon, 1995.

SHIRAKAWA, M.A., SELMO, S.M., CINCOTTO, M.A., GAYLARDE, C.C., BRAZOLIN, S., GAMBALE, W. **Susceptibility phosphogypsum to fungal growth and the effects various biocides.** International Biodeterioration & Biodegradation. v. 49, pp.293-298, 2002.

SILVA, N. C.; FERNANDES, E. A. N.; CIPRIANI, M.; TADDEI, M. H.T. **The Natural Radioactivity of Brazilian Phosphogypsum.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 249, No. 1, 2001.

STEGEMANN, J.A, CÔTÉ, P.L. **A proposed protocol of evaluation of solidified wastes.** The Science of the Total Environment, v. 178, p. 103-110, Elsevier, 1996.

STRUBLE, L. J., BROW, P. W. **An evaluation of ettringite and related compounds for use in solar energy storage.** NBSIR 84-2942, US, Departement of Commerce, National Bureau of Standars, Gaithersburg, Md, 1984.

SU, M., KURDOWSKI, W., SORRENTINO, F. **Development in non-Portland cements.** In: 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 1992, v. 1, p. 317-354.

SU, M., WANG, Y., ZHANG, L., LI, D. **Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements.** In: 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 1997, Ed. H. Justnes, Amarkai AB and Congrex, Vol. IV, p.4iv029, 12 p.

TAYLOR, H. F. W. **The Chemistry of Cement**, Academic Press, London and New York, v.1, 1972.

THEVENIN, G. **Contribution à l'élaboration d'un systeme d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la solidification/stabilization de déchets.** Tese de doutorado, INSA de Lyon, France, 268p, 1996.

THEVENIN, G, PERA, J. **Interactions between lead and different binders.** Cement and Concrete Research, v. 29, p. 1605-1610, Pergamon, 1999.

TRUSSEL, S., SPENCE, R. D. **A review of Solidification/Stabilization interferences.** Waste Management, v. 14, p. 507-519, Pergamon, 1994

VALLS, S., VÀZQUEZ, E. **Stabilization and solidification of sewage sludge with Portland cement.** Cement and Concrete Research, v. 30, p. 1671-1678, Pergamon, 2000.

VALLS, S., VÀZQUEZ, E. **Leaching properties of stabilised/solidified cement – admixtures – sewage sludge systems.** Waste Management, v. 22, p. 37-45, Pergamon, 2002.

WANG, S.B., BERGER, R. L. **Effect of Ca(OH)₂ and CaSO₄·2H₂O on the fly ash cement pastes.** Proceedings 8th International Congress on the chemistry of cement, v. IV, p. 158-162, Rio de Janeiro, 1986.

WANG, *Y et al.* **A quantitative study of paste microstructure and hydration characteristics of sulfoaluminate cement.** In: Proceedings 9th ICCI, New Delhi. V. 5, p. 621-627, 1992.

WANG, Y., SU, M. **The third cements series in china.** World Cement, v. 25, No 8, Palladian Publications, 1994.

WANG, S., VIPULANADAN, C. **Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses.** Cement and Concrete Research, v. 30, p. 385-389, Pergamon, 2000.

WARREN, C. J., REARDON, E. J. **The solubility of ettringite at 25°C.** Cement and Concrete Research, v. 24, No 8, p. 1515-1524, Pergamon, 1994.

WEITZMAN, L. **Factors for selecting appropriate Solidification/Stabilization methods.** Journal of Hazardous Materials, v. 24, p. 157-168, Elsevier, 1990.

WILES, C. C. **A review of Solidification/Stabilization technology.** Journal of Hazardous Materials, v. 14, p. 5-21, Elsevier, 1987.

ZAIN, M. F. M., ISLAM, M. N., RADIN, S. S., YAP, S. G. **Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag.** Article in Press. Cement&Concrete Composites, v. 26, No 7, p.845-851, Elsevier, 2003.

ZHANG, L., GLASSER, F.P. **New concretes based on calcium sulfoaluminate cement.** In: Int.Conf. Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures, Eds: R. K. Dhir and T.D. Dyer, Thomas Telford, 1999, pp. 261-274.

ZHANG, L., SU, M., WANG, Y. **Development of the use sulfo- and ferroaluminate cements in China.** Advances in Cement Research, v. 11, No 1, pp. 15-21, Thomas Telford Journals, 1999

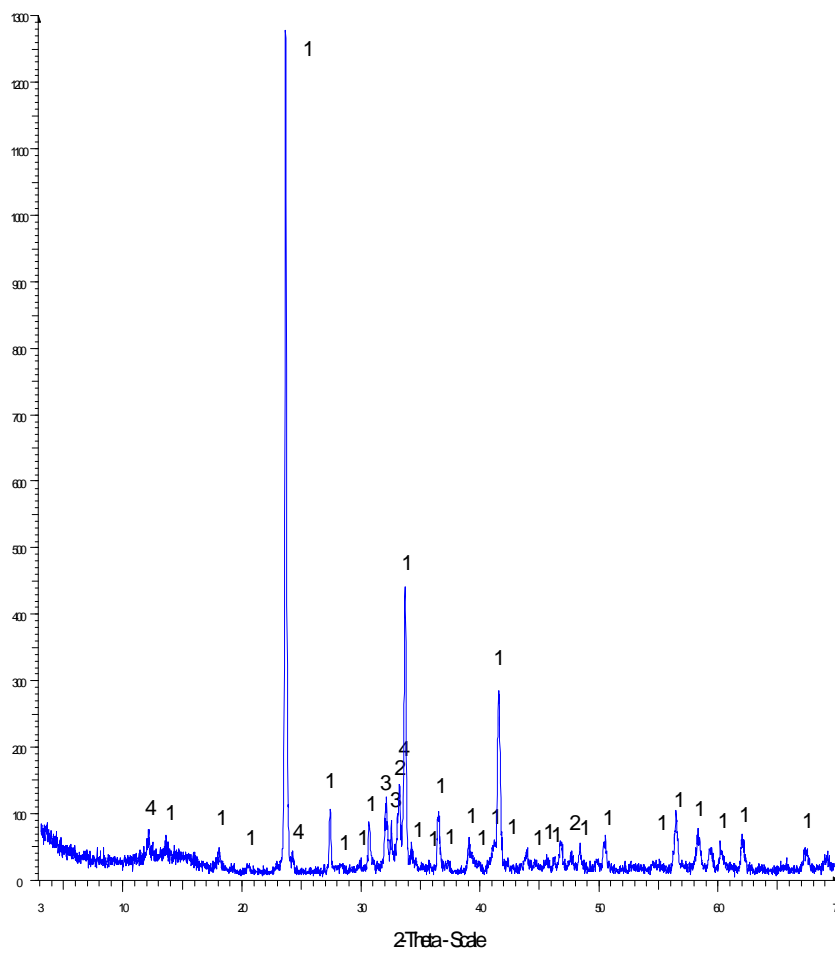
ZHOU, Q., GLASSER, F.P. **Thermal stability and decomposition mechanism of ettringite at <math><120^{\circ}\text{C}</math>.** Cement and Concrete Research, v. 31, p. 1333-1339, Pergamon, 2001.

ZIVICA, V. **Properties of blended sulfoaluminate belite cement.** Construction and Building Materials, v. 14, p. 433-437, Elsevier, 2000.

ANEXOS

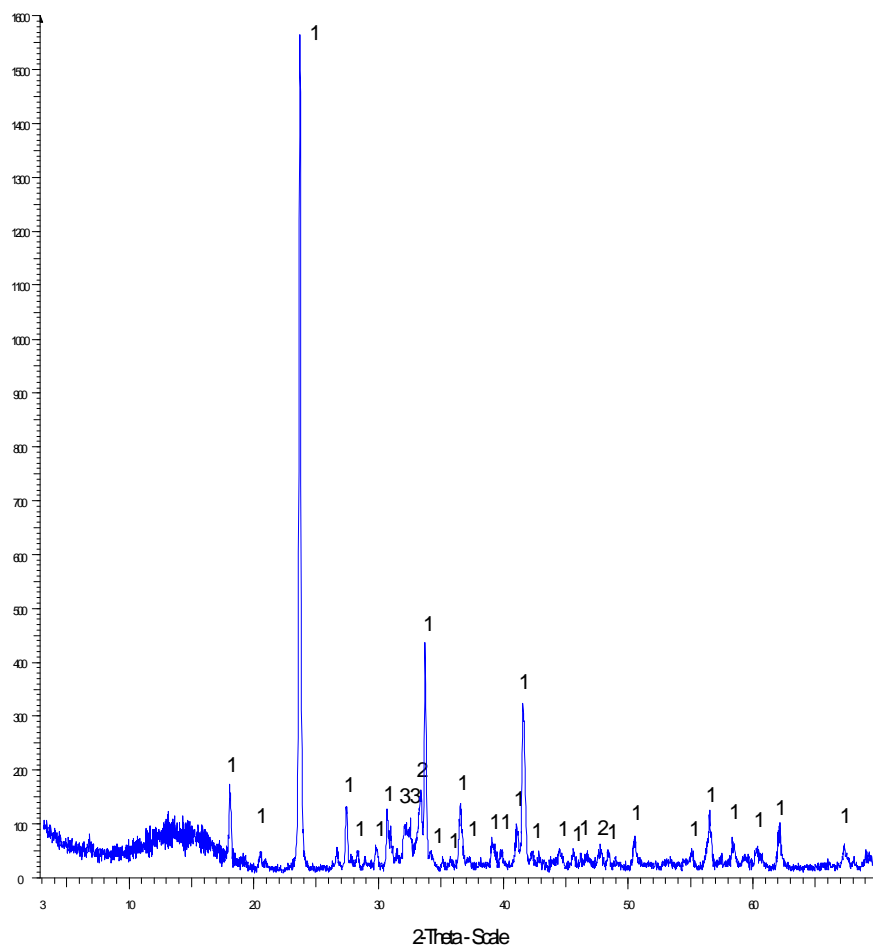
Anexo 1:

Difração aos raios X (DRX) dos clínquers CSA



$1 = C_4A_3\bar{S}$, $2 = C_3FT$, $3 = C_2S$, $4 = C_4AF$

Figura 186: Difratoograma do clínquer C1



2 θ -Scale

1 = $C_4A_3\bar{S}$, **2** = $C_{12}A_7 + C_3FT$, **3** = C_2S

Figura 187 Difratoograma do clínquer C2

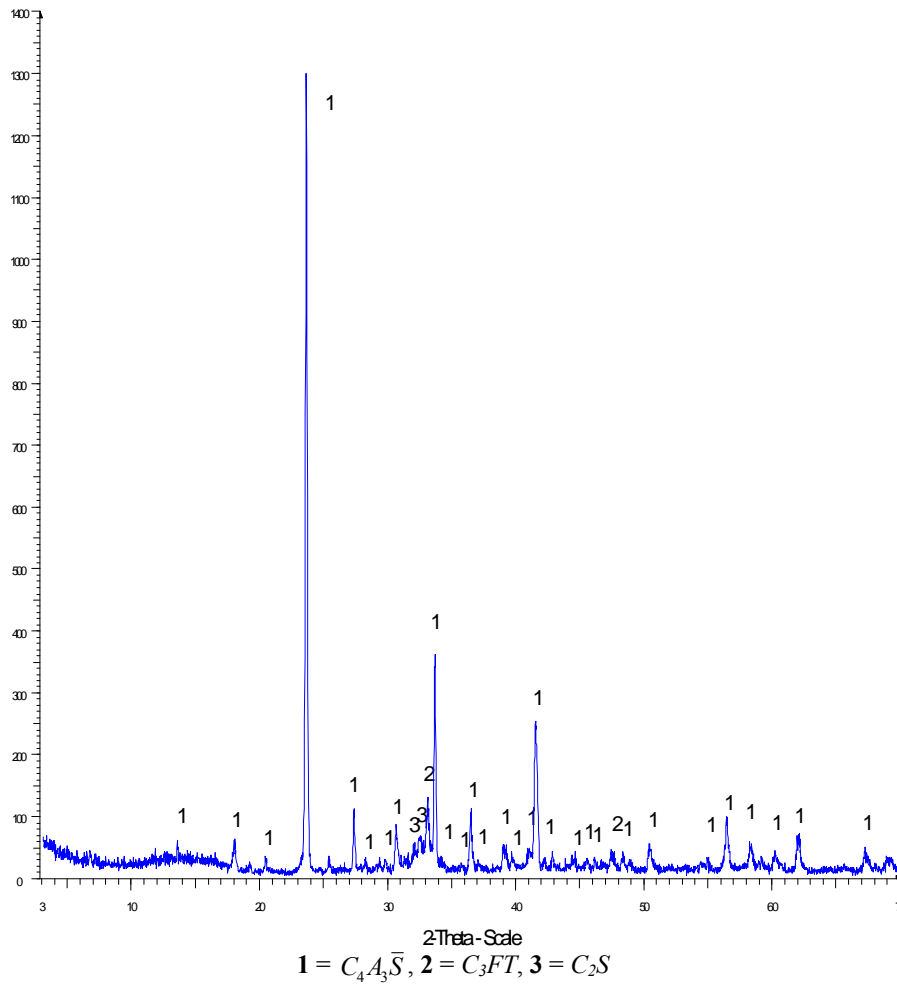


Figura 188: Difratoograma do clínquer C3

Anexo 2:

Caracterização do cimento sulfo-aluminoso (BIA-C)

Calor de hidratação, tempos de pega e resistência à compressão

1) Tempos de pega:

- Avaliação em pasta: EN 196-3

Tabela 38: Tempos de pega medidos em pasta

Tempos de pega	Clínquer puro	CSA 2080	CSA3070
Início (min)	65	23	24
Fim (min)	190	35	59

-Avaliação em argamassa

- Composição da argamassa: NFP 15- 315

- Condição do ensaio: NFP 15- 431

Tabela 39: Tempos de pega medidos em argamassa

Tempos de pega	Clínquer puro	CSA 2080	CSA3070
Início (min)	70	34	25
Fim (min)	155	60	80

2) Calor de hidratação (NFP 15-436):

Tabela 40: Calor de hidratação

Tempo	Clínquer puro	CSA 2080	CSA3070
6 horas	68±2 J/g	313±2 J/g	314±2 J/g
24 horas	473±4 J/g	341±4 J/g	346±4 J/g
5 dias	515±10 J/g	351±10 J/g	361±10 J/g

3) Resistência à compressão:

- Composição da argamassa: NFP 15- 315

- Condição de ensaio: EN 196-1

Tabela 41: Resistência à compressão

Tempo	Clínquer puro	CSA 2080	CSA3070
6 horas	2,1 MPa	21,2	20,6
24 horas	68,7 MPa	54,1	43,5
28 dias	101,2 MPa	82,2	82,4

Anexo 3:

Elementos Construtivos obtidos a partir do cimento

BIA-F

1) Formulação de blocos de concreto a partir do BIA-F

A partir do cimento de baixo impacto ambiental BIA – F de formulação B6 (30%clínquer e 70% fosfogesso), dois traços foram estudados para a confecção de blocos de concreto (cimento: agregado miúdo:agregado graúdo:água) em massa:

- traço tipo I: 1:4:5,4:0,09

- traço tipo II: 1:3,33:4,5: 0,08.

Os blocos foram confeccionados em processo industrial de pré-fabricação, usando-se um equipamento de vibro-compactação, para a produção dos blocos vazados de dimensões de 15x20x40cm (largura x altura x comprimento) e foram empregados para a confecção de painel de dimensão de 60x180 cm (largura x altura), conforme a figura 189.



Figura 189: Alvenaria de blocos confeccionada com o cimento BIA- formulação B6.

2) Formulação de argamassa de revestimento a partir do BIA-F

Os traços de argamassa desenvolvidos são dados pela tabela 42. Os revestimentos aplicados sobre os blocos são exibidos na figura 190.

Tabela 42 Composição dos revestimentos de argamassa a partir do BIA B4* e B6* (g)

Material	Argamassa tipo 2 (B6)	Argamassa tipo 4 (B6)	Argamassa tipo 5 (B4)
Areia	1350	1350	1350
BIA (fosfo+clínquer)	400	425	425
CPC	50	25	25
Água	295	295	295

*B4: 20%clínquer e 80% fosfogesso

*B6: 30%clínquer e 70% fosfogesso



Figura 190: Revestimentos 2, 4 e 5 aplicados sobre os blocos, obtidos com o cimento BIA - F

Anexo 4:

Análise química do lixiviado : Pastas de Referência,
de CSA' e das Matrizes sólidas (MS)

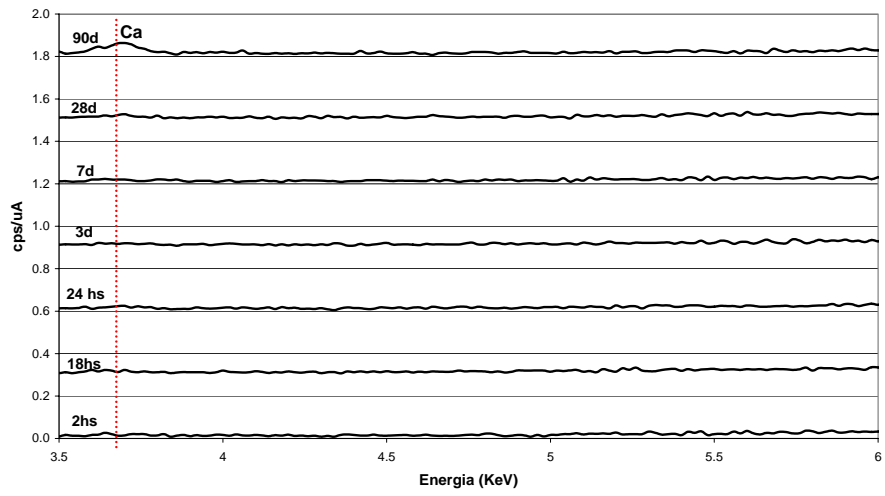


Figura 191: Lixiviação Ref_CSA2080 - zoom

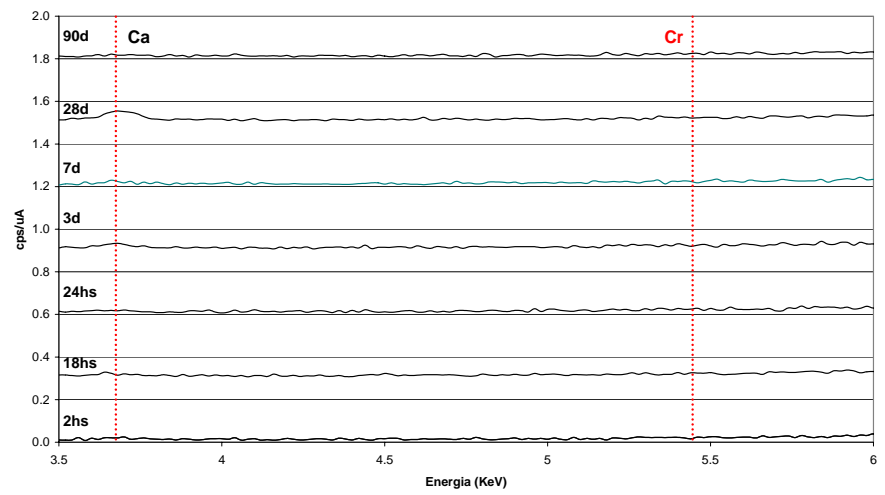


Figura 192: LixiviaçãoCSA': LDG_CSA2080 - zoom

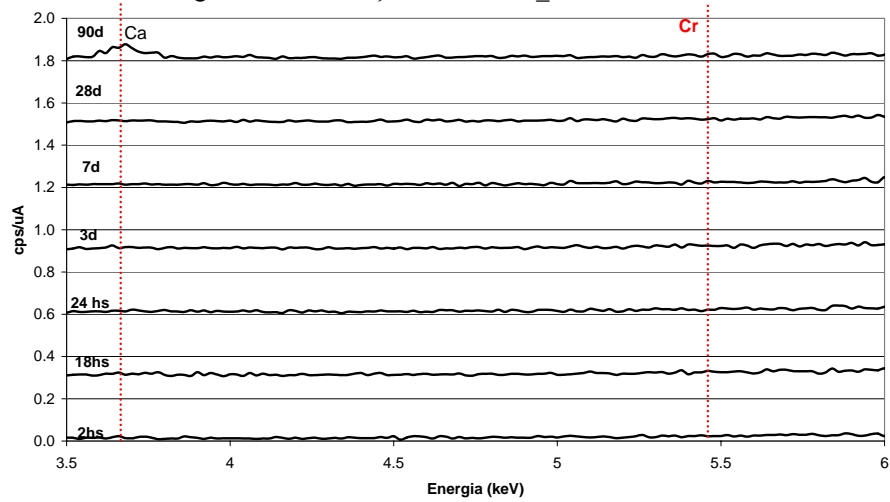


Figura 193: LixiviaçãoMS: LDG_CZP_CSA2080 - zoom

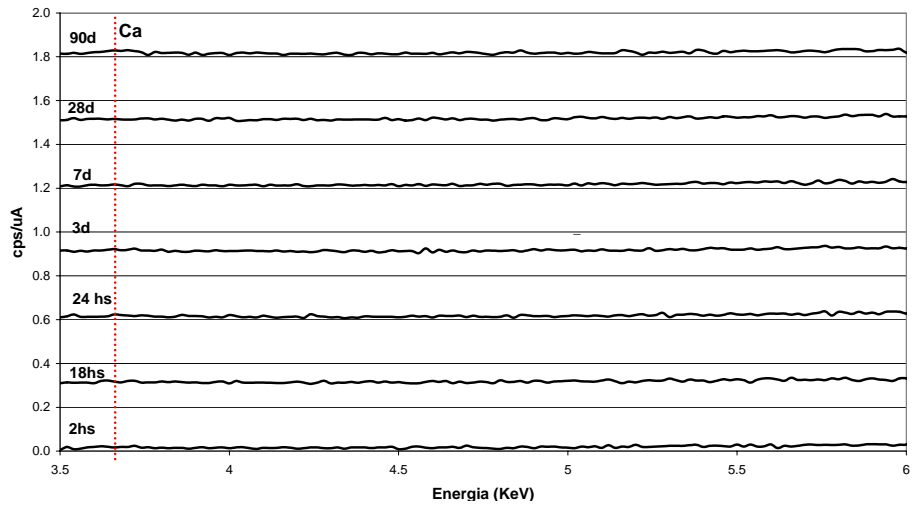


Figura 194: Lixiviação Ref_CSA3070 - zoom

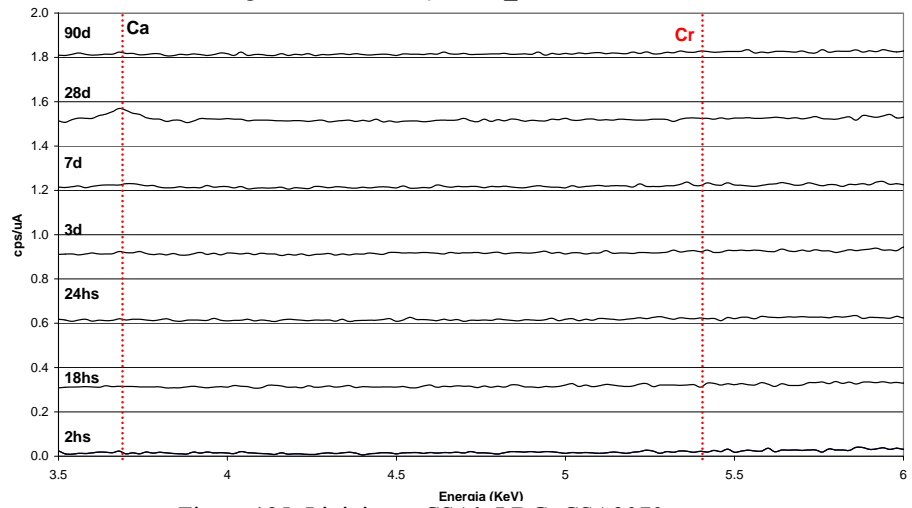


Figura 195: Lixiviação CSA: LDG_CSA3070 - zoom

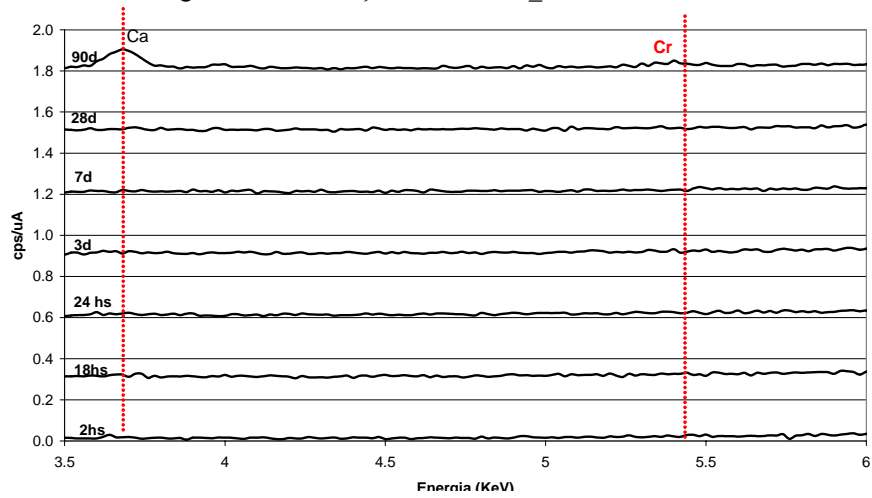


Figura 196: Lixiviação MS: LDG_CZP_CSA3070 - zoom