

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CONSTRUÇÃO CIVIL
LINHA DE PESQUISA: MATERIAIS E PROCESSOS CONSTRUTIVOS

Avaliação da Fixação de Metais Pesados em Matrizes Cimentícias

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

LIGIA PAULINE MESQUITA
ORIENTADOR: MALIK CHERIAF
FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 2008.

Avaliação da Fixação de Metais Pesados em Matrizes Cimentícias

LIGIA PAULINE MESQUITA

Dissertação julgada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

Especialidade em ENGENHARIA CIVIL e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

Prof. Dr. GLICÉRIO TRICHÊS – Coordenador do PPGEC

Prof. Dr. Ing. MALIK CHERIAF – Orientador

Banca examinadora:

Prof. Dr. DERVAL DOS SANTOS ROSA (USF)

Prof^a. Dr^a. SELENE MARIA DE ARRUDA GUELLI ULSON DE SOUZA (UFSC)

Prof. Dr. LUIZ ROBERTO PRUDÊNCIO JÚNIOR (UFSC)

Este trabalho é dedicado ao maior exemplo de força,
fé, coragem e nobreza que Deus colocou no meu
caminho: minha mãe, dona Vera Lúcia Marquetti.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Malik pela orientação, e em especial pela paciência comigo ao longo deste Mestrado.

Agradeço à professora Janaíde pela valiosa colaboração durante todo este trabalho.

Agradeço ao CNPq pela concessão de bolsa.

Ao ValoRes pelo custeio e infra-estrutura laboratorial disponibilizados para a realização da presente pesquisa. À empresa Cauê pela doação do cimento.

Agradeço às secretarias do PPGE, Mari e Shay, que sempre estiveram prontas para ajudar quando preciso.

Agradeço ao Renato e ao Luis, do LMCC. E também ao Roque que sempre esteve disposto a ajudar quando necessário.

Agradeço ao pessoal do ValoRes: Leo, Cissa, Jeff, Gio, Ruben, Carol, Gustavo e Eliz por compartilharem comigo tantos momentos. Mais do que colegas de trabalho, acredito que conheci amigos.

Agradeço às pessoas mais importantes da minha vida: minha mãe dona Vera, meu irmão Tetri, minha cunhada Fer, que de longe apoiaram, entenderam as ausências e as crises todas... Agradeço também às minhas avós, dona Maria e dona Olga, pelas orações e pela preocupação constante comigo!

Agradeço à família que pude escolher: meus amigos. Paulo, Marion, Gisele, Vitor, Letícia, Gustavo, Bárbara e Luciano. Obrigada por terem me acolhido sempre de coração aberto.

Agradeço à Mitzi e ao Almir por todo o suporte que pude encontrar com eles.

Agradeço à Cristina, Ellen, Martina e ao Daniel pelas tantas vezes que me adotaram.

Agradeço à Jhuliane e ao Márcio, melhores cunhada e irmão que Deus me permitiu encontrar longe dos laços de sangue.

Por último, mas não menos importante, agradeço à toda turma que tornou meu fardo mais leve me ajudando a carregar pelo meu deserto: Clarice e Ernani, Izolete e Dirceu, Ligia e Diomar, Luiza e Beto, Malu e Léo, Eduardo, Manu e Guilherme, Amanda e Diogo, Ana Paula e Daniel, Camila e Denis, Tiago, Quintino, Mark, Thiago, Heron e Louise, Cristiane e André, Tarsila, Yara.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
1.1.	Panorama Ambiental.....	1
1.2.	Justificativa	2
1.3.	Objetivos	3
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1.	Mecanismos de Difusão	4
2.2.	Métodos de Avaliação da Lixiviação	8
2.2.1.	Normalização Nacional e Internacional	8
2.2.2.	Pesquisas sobre Lixiviação.....	11
2.3.	Metais Pesados	21
3.	Materiais e Métodos	24
3.1.	Materiais	25
3.1.1.	Cimento Portland	25
3.1.2.	Agregados.....	25
3.1.3.	Água	27
3.1.4.	Metais Pesados	27
3.2.	Preparação dos Corpos-de-Prova.....	27
3.3.	Métodos	29
3.3.1.	Ensaio de tanque	29
4.	Resultados e Discussão.....	30
4.1.	Evolução do pH durante o ensaio de tanque.....	30
4.2.	Evolução da condutividade elétrica durante o ensaio de tanque	32
4.3.	Cinética de Liberação dos Metais	34
4.3.1.	Liberação de Metal em função do tempo	34
4.3.2.	Liberação de Metal (acumulado) em função do tempo.....	40
4.3.3.	Liberação de Metal em função do pH	45
4.3.4.	Bi acumulado em função da raiz do tempo	52
4.4.	Mecanismo de Liberação Predominante nas Amostras	67
5.	Considerações Finais	71
5.1.	Conclusões	71
5.2.	Sugestões para trabalhos futuros	74
6.	Referências Bibliográficas.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fenômenos ocorridos no poro com aumento da umidade relativa.	5
Figura 2 - Influência de Ni, Pb, Zn e / ou Mo na fixação do Cr pela (a) escória granulada de alto-forno e (b) cimento Portland. (Laforest & Duchesne, 2006).....	13
Figura 3 - Influência do Ni, Zn e / ou Mo na fixação do Pb por (a) escória granulada de alto-forno e (b) cimento Portland. (Laforest & Duchesne, 2006)	13
Figura 4 - Comportamento do pH após a renovação do lixiviante (Andac & Glasser, 1998). 15	
Figura 5 - Comportamento à lixiviação dos elementos traço após o ensaio (Andac & Glasser, 1998).....	16
Figura 6 - Comportamento do Ca, Pb, Zn e Cu após o RLT (Qiao, Poon & Cheeseman, 2006).	20
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de lixiviação de metais pesados na amostra (Qiao, Poon & Cheeseman, 2006).....	21
Figura 8 - Evolução do pH durante o ensaio de tanque em argamassas.....	31
Figura 9 - Evolução da condutividade elétrica durante o ensaio de tanque em argamassas. 33	
Figura 10 - Liberação de Cd (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cd.	35
Figura 11 - Liberação de Cr (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cr III.	36
Figura 12 - Liberação de Cr (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cr VI.....	37
Figura 13 - Liberação de Pb (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Pb.....	38
Figura 14 - Liberação de Zn (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Zn.	39
Figura 15 - Liberação acumulada de Cd (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cd.....	47
Figura 16 - Liberação acumulada de Cr (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cr III.....	48
Figura 17 - Liberação acumulada de Cr (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Cr VI.	49
Figura 18 - Liberação acumulada de Pb (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Pb.	50
Figura 19 - Liberação acumulada de Zn (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com Zn.....	51
Figura 20 - Lixiviação acumulada (mg/m ²) do As em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	53
Figura 21 - Lixiviação acumulada (mg/m ²) do Ca em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	54

Figura 22 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Cd em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	55
Figura 23 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Cl em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	56
Figura 24 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Cr em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	57
Figura 25 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Cu em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	59
Figura 26 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Fe em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	60
Figura 27 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Nb em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	61
Figura 28 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Rb em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	62
Figura 29 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Se em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	63
Figura 30 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Sr em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	64
Figura 31 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Y em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	65
Figura 32 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Zn em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	66
Figura 33 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Zr em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.	67
Figura 34 - Logaritmo do tempo em horas <i>versus</i> logaritmo da liberação de Cl em mg/m^2 para as amostras (a) IS sem contaminação; (b) V sem contaminação; (c) IS Cd; (d) V Cd; (e) IS Cr III e (f) V Cr III.	68
Figura 35 - Logaritmo do tempo em horas <i>versus</i> logaritmo da liberação de Cl em mg/m^2 para as amostras (a) IS Cr VI; (b) V Cr VI; (c) IS Pb; (d) V Pb; (e) IS Zn e (f) V Zn. .	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Determinação do mecanismo de lixiviação predominante em materiais monolíticos.	8
Tabela 2 - Concentração de metais pesados na cinza volante e no teste de lixiviação.	11
Tabela 3- Concentrações lixiviadas considerando a liberação por 24 horas ($\mu\text{g/L}$), para concretos compostos de cimento CEM I.	18
Tabela 4 - Composição química dos cimentos CP IS e CP V ARI.	25
Tabela 5 - Distribuição granulométrica da CZP.	26
Tabela 6 - Distribuição granulométrica do RCD.	26
Tabela 7 - Fórmula molecular dos sais empregados.	27
Tabela 8 - Nomenclatura das argamassas confeccionadas.	28
Tabela 9 - Resistência à compressão das argamassas (em MPa).	28
Tabela 10- Resistência à tração por flexão das argamassas (em MPa).	28
Tabela 11 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio.	40
Tabela 12 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).	41
Tabela 13 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).	42
Tabela 14 - Lixiviação dos elementos (mg/Kg) ao longo dos 64 dias de ensaio.	43
Tabela 15 - Lixiviação dos elementos (mg/Kg) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).	44
Tabela 16 - Mecanismo de lixiviação predominante nas amostras.	70

LISTA DE ABREVIACOES

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	relação água/cimento
AES	Atomic Emission Spectrometry
ANS	<i>American Nuclear Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEN	<i>Comit européen de Normalisation</i>
CP	cimento Portland
CZP	cinza pesada
DLT	<i>dynamic leach test</i>
DP	desvio padrão
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EN	<i>Européen Norm</i>
EP	<i>Extraction Procedure</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
GGBFS	granulated blast furnace slag
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>
L/S	líquido/sólido
NBR	Norma Brasileira de Referência
NEN	<i>Nederlandse Normalisatie-instituut</i>
OPC	ordinary cement Portland
RCD	resíduo de construção e demolição
RLT	<i>radial leach test</i>
S/E	solidificação/estabilização
TCLP	<i>Toxic Characteristic Leaching Procedures</i>
ValoRes	Laboratório de Valorização & Reciclagem de Sub-produtos Industriais

RESUMO

Com o aumento na produção de resíduos industriais, é crescente a preocupação com tratamento e disposição final destes. Um método desenvolvido é o tratamento pela incorporação dos resíduos em matrizes à base de cimento Portland, que age tanto como barreira física quanto química para os poluentes concentrados no resíduo. A investigação da segurança deste método é feita por meio de ensaios de lixiviação, dentre outros. Um deles é o ensaio de tanque, adequado para amostras monolíticas, conforme a norma holandesa NEN 7345. O objetivo deste trabalho foi analisar a fixação de metais pesados na matriz cimentícia por meio do ensaio de tanque em amostras previamente contaminadas com os metais Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn, na concentração de 100 ppm. As amostras analisadas consistiam em argamassas nas quais a cinza pesada (CZP) oriunda de uma usina termelétrica e o agregado reciclado de entulho (RCD) originário de uma unidade de beneficiamento substituíam a areia, em volume. As amostras de referência foram confeccionadas com areia normal IPT, com granulometria similar a CZP e RCD. Foram utilizados dois tipos de cimento: CP I S e CP V ARI. O lixiviante utilizado no ensaio de tanque foi água destilada e deionizada com pH alterado para 4 através da adição de HNO₃. A renovação do lixiviante ocorreu após 6 horas, 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias. A cada renovação, o líquido extraído era filtrado, tinha seu pH e condutividade elétrica medidos e era submetido à análise semiquantitativa de energia dispersiva por raios-X (EDX). Os ensaios evidenciaram que é possível avaliar o potencial de liberação de metais pesados das matrizes cimentícias e estimar o tempo de liberação dos poluentes. A técnica semiquantitativa por EDX demonstrou-se adequada na avaliação da cinética de liberação do Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn.

Palavras-chave: resíduo, matriz cimentícia, metais pesados, lixiviação.

ABSTRACT

Along with the increase in the generation of industrial wastes, the concern with their treatment and final disposal has been growing. A developed method is the treatment by the incorporation of wastes into Portland cement based matrices, which acts as a physical barrier as well as a chemical one for the pollutants concentrated in the waste. The investigation of the safety of this method is done through leaching tests, among others. One of them is the tank leach test, adequate for monolithic samples, according to the Dutch standard NEN 7345. The aim of this research was to assess the retention of heavy metals in the cementitious matrix through the tank test in samples previously contaminated with Cd, Cr III, Cr VI, Pb and Zn, at the concentration of 100 ppm. The samples analyzed consisted of mortars in which the bottom ash (CZP, coming from a thermoelectric plant and the recycled aggregates from debris (RCD), coming from a recycling plant, replaced the sand in volume. The reference samples were produced with standard sand IPT, with grain-size composition similar to CZP and RCD. Two types of cement were used: CP I S and CP V ARI. The leachant used for the tank leach test was distilled and deionized water with its pH altered to 4 through the addition of HNO₃. The renewal of the leachant occurred after 6 h, 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 and 64 days. After each renewal, the liquid extracted was filtered, it had its pH and electrical conductivity measured and was submitted to semi-quantitative analyses through Energy Dispersive X-ray (EDX). The tests showed that it is possible to assess the potential heavy metals release from the cementitious matrices and to estimate the time of the pollutants release. The semi-quantitative technique through EDX showed to be adequate for the assessment of the release kinetics of Cd, Cr III, Cr VI, Pb and Zn.

Keywords: waste; cementitious matrix; heavy metals; leaching.

1. Introdução

1.1. Panorama Ambiental

A quantidade de resíduos gerados em processos industriais vem aumentando significativamente, especialmente nos países industrializados. Ao mesmo tempo, é crescente a preocupação com a disposição final destes resíduos, visto o atual panorama ambiental global. Temas como o aquecimento global e a poluição da água potável do planeta exigem que os resíduos não só sejam tratados como o seu tratamento represente de fato um avanço ambiental na procura da qualidade.

No contexto de uma crescente produção industrial, aspectos como segurança ambiental não devem ser negligenciados. Os produtos oriundos dos tratamentos de resíduos expostos ao ambiente não devem sob hipótese alguma apresentar risco de contaminação, seja para o homem, seja para o meio ambiente, seja para o próprio material.

A incorporação de resíduos em matrizes cimentícias vem sendo explorada como forma de tratamento para diferentes tipos de resíduos. Um dos processos pioneiros é chamado de solidificação e estabilização. Tal método permite a solidificação de resíduos, que muitas vezes estão sob a forma de lama, tornando mais segura a sua estocagem além da sua estabilização, pois a microestrutura na qual os resíduos ficam inseridos na matriz cimentícia é, ao que indicam os estudos modernos, segura do ponto de vista ambiental, garantindo que uma vez isolados na matriz cimentícia, lá permaneçam. Dependendo da forma com que estes resíduos são encapsulados, ou ainda a exposição dos mesmos a diferentes condições ambientais, geram resultados diferentes quanto à estabilização destes resíduos. Visando obter respostas consistentes, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos sobre o assunto. O comportamento à lixiviação do sistema resíduo – cimento tende a ser indicativo da eficiência do processo de aplicação de resíduos em matrizes cimentícias.

Esta preocupação se justifica pelo fato de que os principais resíduos oriundos de processos industriais são classificados como perigosos, tendo por contaminantes especialmente os metais pesados. Por mais que o conteúdo desses metais pesados seja pequeno em relação ao todo empregado – muitas vezes chamados de elementos-traço devido a sua pequena quantidade – somente com a segurança de que estes estejam devidamente fixados na matriz é que se pode afirmar o sucesso da técnica, pois é alto o potencial de contaminação destes. A lixiviação dos contaminantes é o mecanismo geralmente associado aos resíduos estabilizados com materiais cimentícios.

De um modo geral, os parâmetros que influenciam na liberação de poluentes para o meio são a dimensão, a superfície exposta e a permeabilidade da amostra exposta à ação de lixivantes, o período de armazenagem, a temperatura e a natureza do lixivante, a quantidade máxima disponível de poluente contida no resíduo, as condições hidrológicas do cenário, parâmetros biológicos e, por fim, parâmetros químicos como pH, exposição da amostra a carbonatação, entre outros.

Tomando-se como base o conceito de desenvolvimento sustentável, as implicações do uso dos resíduos em matrizes cimentícias e as aplicações como materiais de construção civil demonstram ainda a necessidade de estabelecimento de critérios e parâmetros ambientais, principalmente quanto ao controle e liberação de contaminantes. A compatibilidade ambiental do material produzido com o aproveitamento de resíduos tem sido avaliada através da lixiviação de metais pesados e sais.

Para se avaliar a liberação dos poluentes, podem definir-se os cenários e mecanismos lixivantes existentes; medir os parâmetros intrínsecos de lixiviação; utilizar modelos usuais de liberação, com incorporação das medidas dos parâmetros previamente definidos a fim de estimar a liberação do fluxo em longo tempo e comparar a liberação estimada com o critério de aceitação. Portanto, o entendimento dos mecanismos físicos e químicos envolvidos são de maior interesse na avaliação dos produtos produzidos.

1.2. Justificativa

Traçado o panorama ambiental, pesquisas que envolvam a investigação da fixação de metais pesados em matrizes cimentícias são bem vindas. Isto porque este método demonstra-se vantajoso nos âmbitos econômico e ambiental, pois se mostram como uma solução para dar fim aos resíduos.

A solidificação e estabilização de resíduos em matrizes cimentícias se utiliza de materiais e técnicas presentes correntemente na construção civil, o que representa vantagem no quesito economia. Além disso, a microestrutura dos materiais à base de cimento – sejam pastas, argamassas ou concretos – é conhecida. Modernas pesquisas (BARNA, SANCHEZ & MOSZKOWICZ, 1997; CAVALCANTE & CHERIAF, 1996; HINSEVELD & BISHOP, 1997; LI, POON, SUN & KIRK, 2001; LUZ, 2005; POON, QIAO & LIN 2003; POON & CHAN, 2005, etc) vêm demonstrando que essa microestrutura é interessante do ponto de vista da encapsulação dos metais pesados, pois se cria um ambiente alcalino que aprisiona os elementos e impede sua liberação para o meio ambiente. Há, porém, que se estudar mais detalhadamente este mecanismo, e é esta a proposta deste trabalho.

1.3. Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é estudar o comportamento da fixação de metais pesados em matrizes cimentícias.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Observar o comportamento à lixiviação de metais pesados em amostras monolíticas à base de CZP e RCD no ensaio de tanque;
- Comparar este comportamento com amostras à base de areia normal;
- Observar as quantidades lixiviadas nas amostras contaminadas com Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn em quantidades conhecidas em comparação com amostras sem contaminação;
- Avaliar a influência do tipo do cimento (CP IS e CP V ARI) na lixiviação dos metais pesados contaminantes da matriz cimentícia.

2. Revisão Bibliográfica

A estabilização ou fixação dos metais pesados dentro de matrizes cimentícias é alcançada por meios físicos e químicos. No primeiro caso, procura-se uma matriz de baixa permeabilidade enquanto que no segundo, procura-se garantir uma alta alcalinidade na solução intersticial, que permite a transformação de metais pesados em compostos insolúveis. Os mecanismos físicos e químicos ocorrem conjuntamente.

Testes de lixiviação são amplamente empregados na bibliografia internacional (LAFOREST & DUCHESNE, 2006; QIAO, POON & CHEESEMAN, 2006; MARION, DE LANÈVE & DE GRAUW, 2005; POON, CHEN & WAI, 2001; VAN DER SLOOT, HOEDE, CRESSWELL & BARTON, 2001, etc) e apresentam variação quanto ao procedimento experimental e os parâmetros controlados. O desafio está tanto no entendimento dos mecanismos de retenção do contaminante quanto no processo de liberação ao longo do tempo.

2.1. Mecanismos de Difusão

A difusão é um dos principais mecanismos de transporte que ocorrem dentro de materiais à base de cimento Portland, tanto no transporte de agentes agressivos para o interior do material monolítico como para o caso aqui estudado, de liberação de elementos aprisionados no interior da matriz.

A água na fase líquida predominantemente penetra na matriz cimentícia por capilaridade. Já a umidade pode estar presente nos poros na forma gasosa ou líquida, dependendo da dimensão do poro e da umidade relativa. Enquanto a umidade relativa for menor que o valor que proporciona a condensação no poro (umidade crítica), existe vapor de água em equilíbrio com uma camada de líquido adsorvida. Nesta condição, o transporte de umidade é caracterizado pelo mecanismo de difusão do vapor de água presente no ar contido nos poros e por escoamento de líquido resultante de diferenças de pressões na camada superficial adsorvida. Quando a umidade atinge o valor correspondente à do raio crítico, a umidade se condensa no interior do poro, preenchendo-o, porém sem formar, de imediato, uma fase contínua com outros poros. O que se forma na realidade é uma "ilha" de água que, estando em contato com fases gasosas em ambas as extremidades, passa a sofrer condensação na extremidade anterior do poro e a evaporar na extremidade posterior. Desta forma, enquanto não existir um meio líquido contínuo, o transporte se dá basicamente por difusão; à medida que se estabelecer uma continuidade de massa, passa a predominar o mecanismo de

transporte de umidade na forma líquida. A Figura 1 representa esses fenômenos ocorridos no poro com o aumento da umidade relativa.

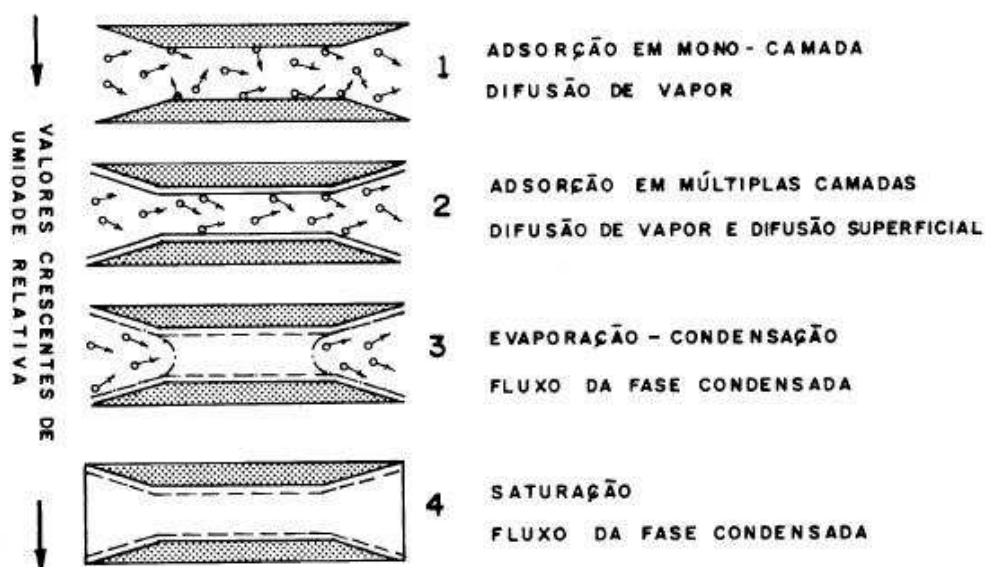


Figura 1 - Fenômenos ocorridos no poro com aumento da umidade relativa.

Segundo Sato (1998), os estudos realizados com concretos a partir dos modelos desenvolvidos para o estudo de escoamento de água em solos representam bem o seu comportamento em relação ao transporte de água durante intervalos de tempo curtos quando comparados ao tempo necessário para atingir a saturação. As medidas obtidas nos instantes iniciais de contato com a água representam apenas as características superficiais do material. No caso em que a difusividade efetiva é uma função da concentração, considera-se a hipótese simplificadora de que a difusividade efetiva é constante, de acordo com a lei de Fick, segundo a equação 1:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Para os modelos baseados na equação 1 acima, vale destacar que estão representando os mecanismos de transporte combinados que ocorrem dentro do material, sem fazer distinção entre os fenômenos físicos que realmente ocorrem, como por exemplo, a formação das "ilhas de água", a evaporação, a sucção capilar ou ainda o transporte por diferenças de pressões hidrostáticas. Desta forma, o parâmetro difusividade efetiva representa uma combinação de todos os fenômenos de transporte envolvidos. Ainda, em algumas situações, dada a dificuldade de se medir a difusividade em função da concentração, é válido assumir a hipótese simplificadora de que a difusividade é constante, podendo então ser estimadas as

concentrações de umidade média do material em função do tempo. O parâmetro difusividade efetiva depende da estrutura porosa do material (quantidade e dimensões dos poros), da temperatura, das interações eletrostáticas entre os íons e as paredes dos poros e também da composição química do cimento. Neste último aspecto o que ocorre é que os íons podem reagir em maior ou menor grau com os componentes do cimento, fixando-se quimicamente aos mesmos e diminuindo a quantidade de íons livres. Acredita-se que quando o concreto está em contato com a água, o mecanismo de penetração por capilaridade deve prevalecer apenas nas camadas superficiais, que apresentam poros abertos e conectados. Mesmo estando estes poros conectados até as camadas mais internas, o transporte não ocorre indefinidamente por capilaridade, pois os poros opõem uma resistência ao escoamento de fluidos, determinada fundamentalmente pelas suas dimensões, sendo que poros menores apresentam maiores resistências hidráulicas que os maiores. Além disso, os poros podem assumir diferentes formas, e assim, à medida que a interface água / ar se movimenta através do poro, pode ter o seu movimento interrompido ao atingir uma situação de menisco estável, resultante de um aumento no diâmetro e conseqüente redução da força capilar. A partir da interrupção no escoamento do líquido, o transporte ocorre somente por difusão até que, por adsorção e condensação de vapor difundido, seja formada nova continuidade de líquido. Possivelmente, por esta razão, é que o modelo físico classicamente utilizado para modelar fenômenos de difusão pura, representa bem o fenômeno de penetração de água nos concretos não saturados.

Para Baker & Bishop (1997), a premissa básica por trás do modelo da difusão é que a liberação dos contaminantes é resultado do gradiente de concentração dos contaminantes nas fases líquida e sólida entre o lixiviante e o material ou matriz. O raciocínio por trás do modelo é que em uma disposição ambiental, a difusão em um sólido representa a velocidade máxima de perda de contaminante quando a permeabilidade do resíduo é inferior a 10^{-3} vezes a do meio geológico circundante.

O modelo da difusão, baseado na difusão de Fick, foi originalmente desenvolvido de acordo com a equação (1) exposta acima. Os autores afirmam que o perfil teórico de concentração para a difusão não necessariamente concorda com vários resultados experimentais, incluindo aqueles obtidos da lixiviação com lixiviantes neutros ($\text{pH} = 7$). Porque a força motriz nos modelos de difusão é o gradiente de concentração de contaminantes, um aumento proporcional na concentração de contaminantes iria teoricamente ter um crescimento proporcional nas velocidades de lixiviação, mas isso nem sempre é o caso. Em adição, o modelo de difusão não reconhece a dependência ácida da lixiviação de contaminantes. Neste modelo, o aumento na acidez do lixiviante não teria impacto na velocidade de lixiviação observada, que se mostrou falsa.

O modelo *shrinking unreacted core* foi desenvolvido por Hinsenveld & Bishop *apud* Baker & Bishop (1997) para descrever os mecanismos de lixiviação de espécimes solidificados / estabilizados. No modelo, a lixiviação dos contaminantes é resultado de elementos ácidos difundindo na matriz sólida. Como o ácido penetra no monolítico, uma "casca" lixiviada, saturada de cálcio livre e contaminantes, é formada. Elementos solubilizados são subseqüentemente liberados no lixiviante, onde reprecipitam em condições de pH mais alto na matriz não reagida. A casca lixiviada é claramente delimitada por esta região de remineralização. Assume-se que o núcleo interno permanece inalterado no monolítico.

Um modelo matemático de teste de lixiviação é muito útil para estudar a relação entre os fatores de influência do processo de lixiviação e os resultados de lixiviação, e pode ser utilizado para determinar os parâmetros importantes, por exemplo, a difusividade efetiva caracterizando o processo de lixiviação. No entanto, as equações do modelo nem sempre podem descrever inteiramente o comportamento da lixiviação atual sob ambas as condições de campo e de laboratório, pois um modelo é sempre limitado por suposições e deve conformar as condições de contorno. Para o teste de lixiviação, desenvolveram-se vários modelos baseados na teoria de difusão de Fick. Poon & Chen (1999), para o ensaio de tanque, admitem as suposições de um meio semi-infinito e uma superfície de concentração zero. A expressão matemática comumente utilizada neste modelo de difusão é:

$$\left(\frac{\sum a_n}{A_0}\right)\left(\frac{V}{S}\right) = 2\left(\frac{D_e}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Onde:

A_0 = quantidade inicial de contaminante presente na amostra (mg)

a_n = perda de contaminante durante o período de lixiviação n (mg)

S = área superficial exposta da amostra (cm²)

V = volume da amostra (cm³)

D_e = difusividade efetiva (cm²/s)

t = tempo de lixiviação (s)

Malviya & Chaudhary (2006) apresentam essa equação de forma simplificada, considerando:

$$D_e = \frac{\pi \cdot B_t}{4t \cdot (U_{\max} \cdot d)^2} \quad (3)$$

Onde:

D_e = difusividade efetiva (m²/s)

B_t = liberação do elemento por unidade de área (mg/m²)

U_{\max} = máxima concentração lixiviada do elemento (mg/Kg)

d = massa específica do material monolítico (Kg/m³)

t = tempo de imersão (s)

A norma NEN 7345 considera que os elementos **Na**, **K** e **Cl** atuam como inertes e são utilizados para verificar portanto a mobilidade dos íons na matriz. Os autores então sugerem que, a partir do gráfico logarítmico da liberação desses inertes *versus* o logaritmo do tempo, obtém-se por regressão linear o coeficiente angular da reta. Esse valor determina se o mecanismo de lixiviação predominante é a lavagem superficial, a difusão ou a dissolução, conforme a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Determinação do mecanismo de lixiviação predominante em materiais monolíticos.

Coeficiente Angular	Mecanismo de lixiviação
Menor que 0,35	Lavagem superficial
Entre 0,35 e 0,65	Difusão
Maior que 0,65	Dissolução

Fonte: Malviya e Chaudhary, 2006.

2.2. Métodos de Avaliação da Lixiviação

Com base nas teorias acima descritas, pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de tornar possível o estudo prático dos fatores que interferem na lixiviação de elementos das matrizes cimentícias. Algumas dessas pesquisas deram origem a normas nacionais e internacionais, como disposto a seguir.

2.2.1. Normalização Nacional e Internacional

Visando atender as necessidades de segurança no emprego da técnica de estabilização e solidificação de resíduos, algumas normas foram desenvolvidas em diversos países para ensaios de lixiviação e liberação de poluentes por matrizes cimentícias.

No Brasil não há normalização específica para esta situação. As normas que mais se aproximam desta realidade são a NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos (ABNT, 2004) e a NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos (ABNT, 2004), conjuntamente com a NBR 10.004 – Resíduos Sólidos (ABNT, 2004). Estas normas são utilizadas para classificar os resíduos em inertes e não-inertes. Uma vez os resíduos classificados como não-inertes, a NBR 10.004 os classifica como perigosos ou não-perigosos através dos limites máximos permitidos de liberação de poluente.

A NBR 10.005 (ABNT, 2004) é destinada a resíduos sólidos não voláteis. A solução lixiviante utilizada é água destilada e deionizada. Corrige-se o pH da amostra para 5 com adição de ácido acético. O ensaio é feito 100 g de amostra seca com granulometria inferior a 9,5 mm o razão volumétrica de líquido / sólido (L/S) é 20. O sistema permanece em agitação helicoidal

por 24 horas. Após 15, 30 e 60 minutos de agitação, abre-se o frasco para despressurização do sistema. Ao final do ensaio, filtra-se a amostra obtida, sendo analisados os conteúdos tanto da fração sólida quanto da fração líquida resultantes.

A NBR 10.006 (ABNT, 2004) segue o seguinte procedimento: 250 g de amostra seca e triturada de granulometria inferior a 9,5 mm são dispostas em um frasco com 1500 mL de água deionizada e destilada. Agita-se o conjunto por 5 minutos em velocidade baixa e deixa-o em repouso por 7 dias. Após este tempo, filtra-se, determina-se o pH do líquido e ambas as frações seguem para análise.

Na Europa é crescente a preocupação com o emprego de resíduos em matrizes cimentícias e sua conseqüente liberação de poluentes. Mais do que isso, pesquisadores acreditam que todos os materiais de construção devem ser examinados em testes de lixiviação, pois nenhum está necessariamente livre de contaminação.

Para materiais granulares, foi desenvolvido o EN 12.457-3 – *Shake test*, que é indicado para os casos em que se deseja conhecer o comportamento a lixiviação do material ou para certificação de conformidade quanto aos valores limites legislativos. Nele, separa-se 100 g de material para análise, sem especificação de granulometria, colocado em um frasco de 1 litro. O lixiviante é água destilada e se adiciona até a razão L/S atingir 2. Agita-se então por 6 horas, filtrando o sistema em membrana de 45 µm. A fração sólida é então colocada em água acidificada numa razão L/S de 8, agitada por 18 horas e filtrada em membrana 45 µm novamente. Ambas as extrações são levadas para análise.

Também parte da normalização européia, o CEN TC 154 é destinado à avaliação de agregados. O método trabalha com razão L/S de 10 e duração de 24 horas, em que o agregado intacto é mantido sob constante agitação magnética. Não há controle no tamanho das partículas, não havendo assim controle na contribuição de finos. Van der Sloot, Hoede, Cresswell e Barton (2001) criticam o método, pois as condições especificadas impossibilitam a total difusão dentro de 24 horas.

Na Holanda, desenvolveu-se ainda o NEN 7343 – *Column Leach Test*, desenvolvido para determinar a lixiviação de componentes granulares a curto e médio prazo. A amostra necessária para ensaio é de 500 mL, com partículas de dimensão inferior a 4 mm. O lixiviante utilizado é água destilada acidificada com pH 4 devido a adições de HNO₃ 1 M, num teor de líquido / sólido de 0,1 a 10. O material é colocado em uma coluna que é preenchida continuamente com o lixiviante durante aproximadamente 3 semanas. O lixiviante flui do fundo ao topo e a velocidade do fluxo depende do peso da amostra.

Van der Sloot, Hoede, Cresswell & Barton (2001) defendem que métodos que utilizam partículas granulares não podem ser utilizados como parâmetros de controle de liberação de poluentes em matrizes cimentícias, pois estariam expondo o material a situações mais

críticas que a realidade, e, portanto, superestimando os resultados. Acredita-se que o impacto ambiental gerado pelas amostras intactas seria inferior ao provocado por amostras fragmentadas. Por isso, buscou-se desenvolver métodos que avaliem a matriz como um material monolítico. No Brasil, não existem normas que contemplem esta situação.

Na Holanda, desenvolveu-se o NEN 7345 – *Tank Leach Test*. Neste ensaio, uma amostra monolítica de dimensões inferiores a 40 mm é colocada em um recipiente com água destilada acidificada (pH = 4 devido à adição de HNO₃ 1 M) num teor líquido / sólido de 5, com ausência de agitação. São realizadas 8 extrações de lixiviante nos tempos 0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36 e 64 dias. A medida da quantidade de poluentes liberada é dada em mg/m². Este teste visa determinar a liberação de poluentes da amostra monolítica através do processo de difusão controlada, e fornece ainda a difusividade efetiva (D_e).

Parte da normalização européia, o CEN TC 292 – *pH Static Leach Test* fornece informação da sensibilidade do pH no comportamento à lixiviação do material. O teste consiste em dividir uma amostra monolítica em 8 partes de 60 g, colocá-las em um recipiente fechado por 24 horas com razão líquido / sólido de 9 e através da adição de ácido nítrico ou hidróxido de sódio, atinge-se valores de pH 4, 5,5, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Como o pH é um dos principais fatores de controle da lixiviação, os dados obtidos podem ser utilizados para avaliar a repetibilidade do método e para prover informações de sensibilidade do pH em um cenário de campo específico. É considerado um método útil para a caracterização de materiais (VAN DER SLOOT, HOEDE, CRESSWELL & BARTON, 2001).

Outro método desenvolvido na Europa é o *Monolithic Compliance Test* para avaliação de resíduos solidificados e estabilizados. É classificado como um teste de curta duração de conformidade, para tornar possível a criação de modelos. O espécime é lixiviado após saturação a vácuo com água desmineralizada em um teor líquido / área da amostra de 5. As extrações são feitas após 6, 24 e 48 horas.

A normalização americana de lixiviação é composta pelos protocolos TCLP (*Toxic Characteristic Leaching Procedures*), EP (*Extraction Procedure*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*). O TCLP é empregado pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) com o objetivo de avaliar as melhores técnicas de tratamento de resíduo, seguindo as normas ambientais de disposição final. O EP é designado para determinar concentrações de metais pesados e de orgânicos semivoláteis e, desta forma, classificar os resíduos como perigosos ou não-perigosos. O protocolo proposto pela ASTM visa simular as condições de campo, menos agressivas que aquelas propostas pelo TCLP e EP.

A *American Nuclear Society* (ANS) criou um teste que também emprega amostras monolíticas, conhecido como ANS 16.1 ou *dynamic leach test* (DLT). O teste consiste em colocar-se amostras monolíticas em recipientes com lixiviante num teor de líquido / área

superficial da amostra de 10. O lixiviante utilizado é uma solução ácida de pH 2.88 composta por 5,7 mL de ácido acético glacial e 994,3 mL de água desmineralizada e deionizada. Os recipientes devem ser mantidos em ambiente de temperatura controlada e cobertos. O lixiviante é renovado com 2, 7 horas, 1, 2, 3, 4, 5, 19, 47 e 90 dias.

2.2.2. Pesquisas sobre Lixiviação

Ubbriaco & Calabrese (1998) avaliaram a estabilização de matrizes a partir de testes de lixiviação subsequente determinação das concentrações dos metais pesados **Pb**, **Cd**, **Zn**, **Cu**, **Ni** e **Hg** no lixiviado. Os autores acreditam que uma baixa concentração de metais pesados na solução de extração torna possível estabelecer a eficiência da matriz cimentícia em fixar os poluentes. Para o ensaio, foram moldados corpos-de-prova à base de cimento pozolânico - composto por 72% de cimento Portland comum (OPC) e 28% de pozolana natural italiana (piroclasto de Vulture) - e cinza volante oriunda da incineração de resíduos sólidos urbanos, em proporção cinza volante / cimento / água de 29,6:44,4:26,0. Os materiais eram misturados e moldados em prismas de dimensões de 4 x 4 x 16 cm empregando-se o mesmo procedimento utilizado para argamassas, curados em ambiente controlado de temperatura 20 ± 1 °C e umidade relativa do ar superior a 90% e protegidos da ação do CO_2 do ambiente, por 90 dias. Após este período, seguiam-se os ensaios de lixiviação. Os corpos-de-prova eram ensaiados em água deionizada de pH 5,0 devido à adição de 0,5 M de ácido acético, com relação L/S de 16, durante 24 horas. A fim de comparar os resultados, a cinza volante também foi submetida a um teste de lixiviação seguindo o mesmo procedimento, apenas como material granular. Depois de coletado o lixiviado, os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama. O **Hg** foi determinado pela técnica de vapor gelado após redução ácida por $NaBH_4$. O **Cr** foi avaliado pelo método de espectrometria ortofenantrolina. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Concentração de metais pesados na cinza volante e no teste de lixiviação.

	Pb	Cd	Cr	Cr VI	Zn	Cu	Ni	Hg
Cinza volante ($mg\ kg^{-1}$)	6120	206	485	280	11250	1040	76	< 1
Cinza volante - lixiviação ($mg\ l^{-1}$)	8,02	5,460	0,75	0,020	232	13,24	0,37	< 0,001
Pasta - lixiviação ($mg\ l^{-1}$)	0,09	0,013	0,14	0,025	0,23	0,02	< 0,01	< 0,001

Fonte: Ubbriaco e Calabrese, 1998.

As concentrações de metais pesados obtidas a partir dos resultados do teste de lixiviação aplicado à pasta contendo cinza pesada e para a mesma cinza pesada são pequenas e abaixo dos limites permitidos pela lei italiana. Por isso, foi visto que os metais pesados estão efetivamente fixados durante o desenvolvimento dos processos de hidratação assim é

garantido que um bom grau de estabilização de cinza volante em pastas de cimentos endurecidas é obtida. Em vista dos resultados globais obtidos com as investigações acima, o tratamento por S/E de cinza volante oriunda da incineração de resíduos sólidos urbanos com cimento pozolânico pode ser considerada satisfatória.

Laforest & Duchesne (2006) estudaram a estabilização de pó de aciaria elétrica em matrizes cimentícias quanto à competição iônica. O ensaio de competição iônica determina o efeito da presença de vários íons na fixação de íons metálicos por materiais cimentícios. De fato, alguns íons são geralmente ligados em um caminho preferencial, comparado a outros. Este efeito pode ser muito importante quando o resíduo estudado contém vários metais pesados. Para isto, utilizaram cimento Portland comum (OPC) e soluções sintéticas de **Cr VI**, **Pb**, **Zn**, **Ni** e **Mo**. A escória granulada de alto-forno e o cimento Portland, ensaiados separadamente, foram imersos em diferentes soluções a base de **Cr VI**, **Pb**, **Zn**, **Ni** e **Mo**. Inicialmente, os metais eram estudados separadamente e então o **Cr VI** era submetido à presença de outros íons (**Cr + Ni**, **Cr + Pb**, **Cr + Zn**, **Cr + Mo**) e de soluções complexas (**Cr + Ni + Pb + Zn** e **Cr + Ni + Pb + Zn + Mo**). Cada elemento estava presente na solução numa concentração de 1000 mg/L. Durante o ensaio, uma porção de material cimentício (1x = 7,5 g ou 2x = 15 g) era colocada em contato com 45 mL de solução contendo 45 mg de cada metal. O sistema era rotacionado entre 10 e 20 rpm durante 28 dias mantido sob temperatura constante de $25 \pm 0,5$ °C. Após o ensaio a solução resultante era filtrada e analisada por espectrômetro de absorção atômica. As amostras sólidas eram secas em estufa a 60 °C e analisadas em microscópio eletrônico equipado com um sistema de análise de raios-X de energia dispersiva (EDX). Os resultados obtidos para escória granulada de alto-forno (GGBFS) e cimento Portland (OPC) na fixação do **Cr VI** estão apresentados na Figura 2. De acordo com os resultados, pode-se observar que a escória granulada de alto-forno tem maior capacidade de fixação do **Cr** que o cimento Portland. Para a escória granulada de alto-forno, o **Pb** foi o elemento que apresentou diferença significativa na fixação do **Cr**, que foi menos evidente para o cimento Portland. Outros metais não apresentaram influência significativa para a escória granulada de alto-forno. A presença dos íons combinados afetou a fixação do **Cr** tanto para a escória granulada de alto-forno como para o cimento Portland. As concentrações de **Ni**, **Zn** e **Mo** ficaram abaixo dos limites de detecção dos equipamentos. Apenas o **Pb** estava presente em quantidades significativas nas soluções. As concentrações de **Pb** (Figura 3) são similares quando os íons de **Pb** estão sozinhos em uma solução de imersão ou na presença de íons de **Cr** para amostras de escória granulada de alto-forno ou cimento Portland. Portanto, a competição iônica entre o **Cr** e o **Pb** mencionada anteriormente não afeta a fixação do **Pb**.

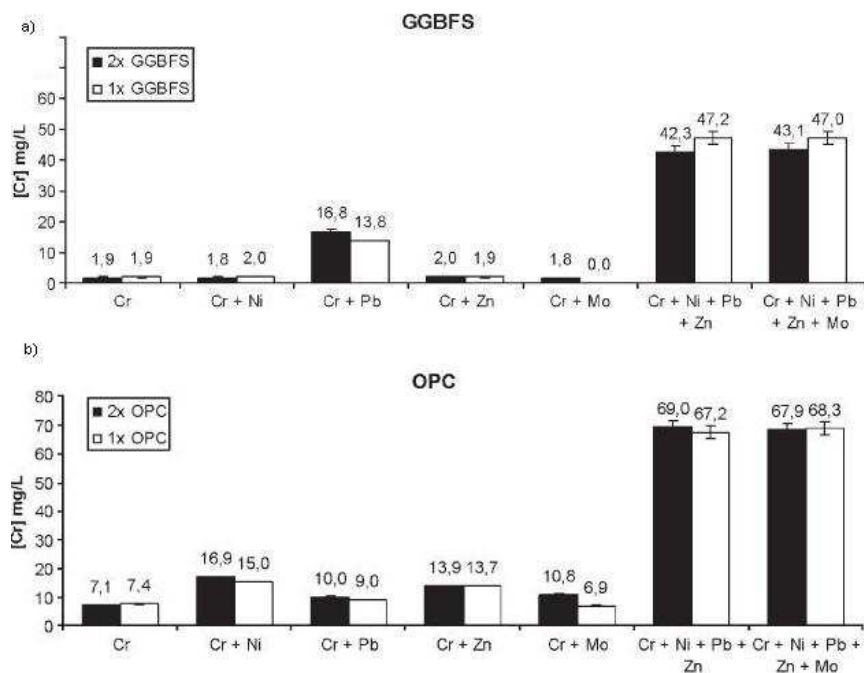


Figura 2 - Influência de **Ni**, **Pb**, **Zn** e / ou **Mo** na fixação do **Cr** pela (a) escória granulada de alto-forno e (b) cimento Portland. (Laforest & Duchesne, 2006).

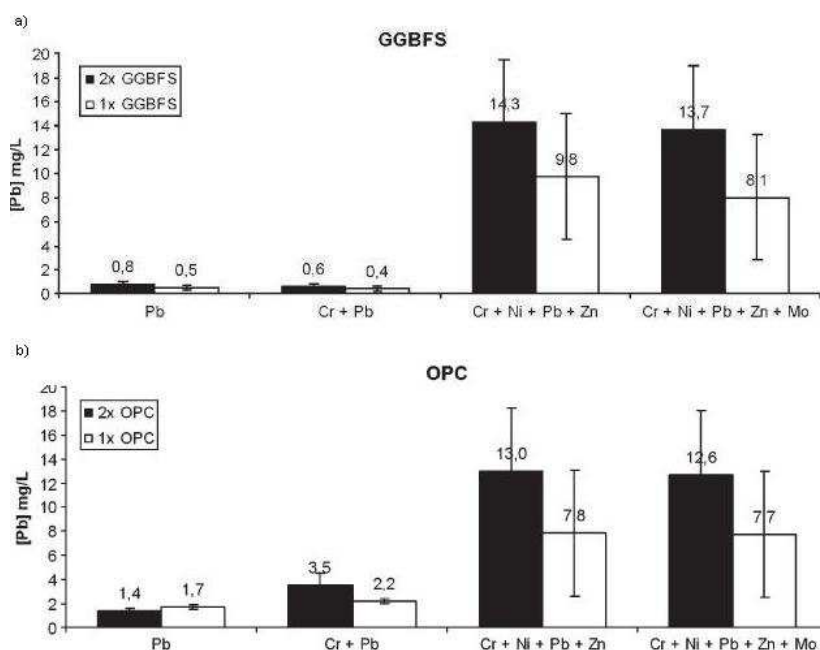


Figura 3 - Influência do **Ni**, **Zn** e / ou **Mo** na fixação do **Pb** por (a) escória granulada de alto-forno e (b) cimento Portland. (Laforest & Duchesne, 2006)

Andac & Glasser (1998) reproduziram o teste baseado na NEN 7345, com modificações na duração do ensaio e condições de teste para garantir a reprodutibilidade do ensaio. Nas

condições modificadas, utilizaram água com adição de CO_2 como lixiviante e o procedimento, que originalmente dura 34 dias, foi estendido para 544 dias. Os corpos-de-prova tinham dimensões de 4 x 4 x 4 cm e eram compostos de cimento Portland *Dutch Class C* (540 kg/m^3), 10% de cinza volante de resíduos sólidos municipais incinerados (210 kg/m^3), areia natural ($0,5 - 1 \text{ }\mu\text{m}$; 560 kg/m^3), *silver sand* ($125 - 500 \text{ }\mu\text{m}$; 560 kg/m^3) e água (300 kg/m^3). Após dois dias de cura nos moldes a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa superior a 95%, os corpos-de-prova eram estocados em sacos plásticos isolados ao ar a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 95% de umidade relativa do ar. As argamassas eram então curadas por 6 meses, para que as reações pozolânicas entre o cimento e a cinza volante ocorressem. Para os autores, o problema do método descrito pela NEN 7345 é que não se consideram os efeitos da leve, porém variável extensão de carbonatação que se desenvolve nas faces do cubo durante o ensaio. O acesso de CO_2 não é especificamente controlado no protocolo do teste, mas, desde que os cubos capturam o CO_2 do lixiviante, um gradiente de concentração de CO_2 ocorre porque o gás é continuamente absorvido da atmosfera pela interface ar - lixiviante. As condições de teste são tais que a quantidade e extensão de CO_2 absorvido não são controladas. A adição de CO_2 no lixiviante garante pressão de gás e pH fixos na fase aquosa. Para a comparação, preparou-se então duas séries: uma como água destilada e deionizada como lixiviante e outra com água destilada e deionizada com adição contínua de CO_2 como lixiviante. Para os ensaios, os corpos-de-prova eram colocados em recipientes de polietileno com água destilada até alcançar um teor L/S de 2,46. O lixiviante era totalmente renovado em ambas as condições após 2, 8, 24, 48, 72, 96, 168, 384 horas e 1, 2, 3, 4 e 7 meses (tempo total cumulativo de aproximadamente 544 dias). Após os ensaios, os lixiviados eram filtrados por uma membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ para remover partículas maiores que as coloidais. Após a medição do pH, os lixiviados eram acidificados com 1 N de HNO_3 até o pH 2 e analisados para elementos majoritários (**Na, K, Ca, Al, Si, Mg, Zn, Pb, Cd, Ba, Sr**). Mudanças visíveis na superfície das amostras ocorreram durante a lixiviação, especialmente após 64 dias. Após os 544 dias de ensaio, alguns dos depósitos superficiais esbranquiçados aderidos eram fisicamente removidos da superfície das amostras com água gaseificada, lavados três vezes com acetona, secos a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por um dia e analisados por difração de raios-X. Uma porção era também dissolvida em 1 % de HNO_3 , filtrado para remover partículas indissolvidas e a solução restante analisada por ICP-MS no modo semiquantitativo. A difração de raios-X mostrou que o depósito esbranquiçado era $CaCO_3$ (calcita). O depósito não foi completamente dissolvido em 1% HNO_3 , e continha material

não-reactivo: possivelmente sílica e algum substrato cimentício contendo partículas de cinza não reagidos. O depósito esbranquiçado era rico em álcali, **Mg** e **Al**. Há pequena concentração de **Sr**, mas sua retentividade de **Zn** e **Pb** é pequena. Foram selecionados para análise cinco metais pesados: **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Sr** e **Ba**. O pH dos lixiviados foi medido após a conclusão de cada ciclo, mas durante os primeiros ciclos, até 1500 horas, o pH – inicialmente próximo a 7 – cresceu rapidamente, para decrescer novamente após a renovação do lixiviante. Apesar disso, entre 1500 horas e 2000 horas, o pH máximo do lixiviante decresce até o final de cada renovação. A Figura 4 apresenta o comportamento do pH durante os ensaios. O resultados apresentados com quadrado estão de acordo com o protocolo NEN 7345, enquanto os apresentados com círculos correspondem ao protocolo modificado.

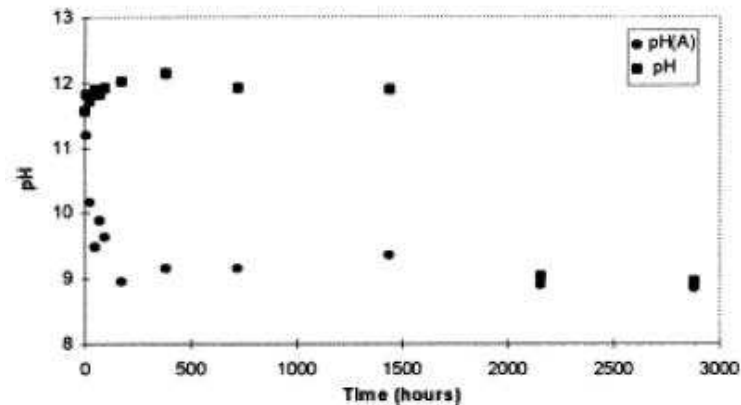


Figura 4 - Comportamento do pH após a renovação do lixiviante (Andac & Glasser, 1998).

A Figura 5 apresenta o comportamento à lixiviação dos elementos traço após o ensaio. O resultados apresentados com quadrado estão de acordo com a norma NEN 7345, enquanto os apresentados com círculos correspondem ao protocolo modificado. Os autores acreditam que testes rápidos como utilizado na NEN 7345 podem ser utilizados para distinção entre diferentes mecanismos de liberação de poluentes e para prever a retentividade de longo prazo da matriz. Dados de curto prazo vêm sendo utilizados para se obter dados básicos de lixiviação os quais, por extensão de longo prazo, são usados para estimar o desempenho futuro. A literatura diz que testes de lixiviação de longo prazo mostram o mesmo comportamento que testes de curto prazo, mas essas conclusões não foram encontradas pelos resultados apresentados pelos autores.

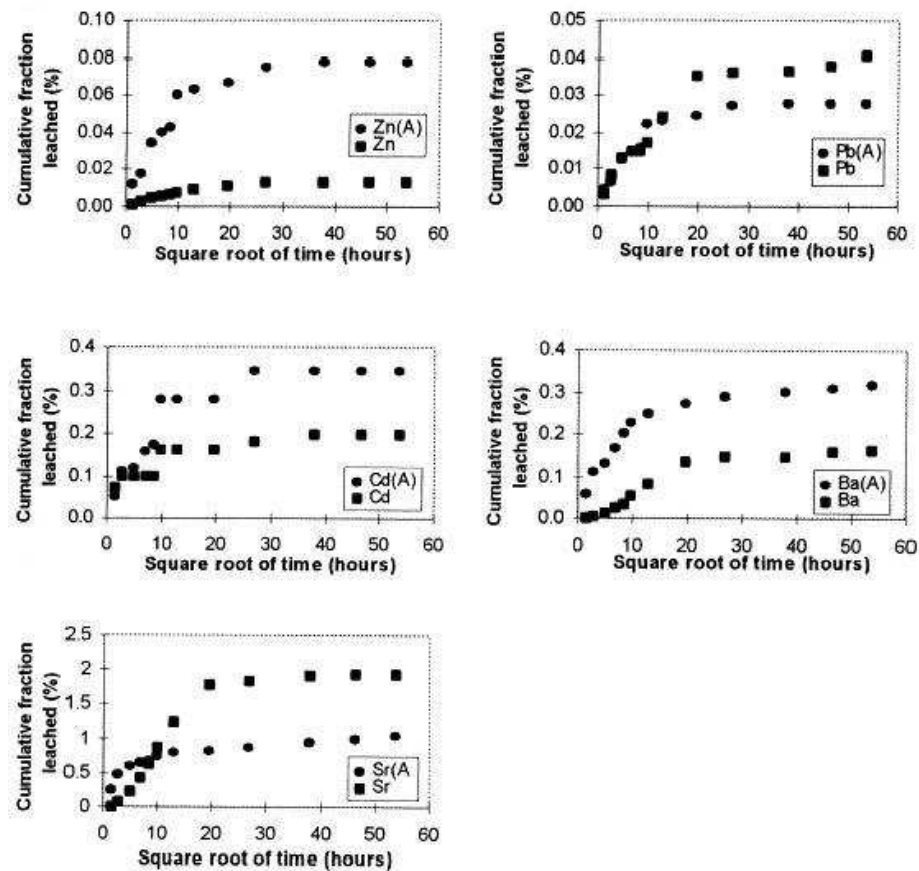


Figura 5 - Comportamento à lixiviação dos elementos traço após o ensaio (Andac & Glasser, 1998).

A comparação dos dados na Figura 5 mostra que muitos elementos exibem liberação por lixiviação, o declive no qual ocorre uma mudança característica entre a raiz quadrada do tempo no intervalo de 10 – 20 horas. A duração do teste rápido de aproximadamente 34 dias ($\sqrt{34 \times 24} \approx 29$) é no entanto imprecisa; os declives das curvas fracionais acumulativas de lixiviação geralmente refletem um regime de curta duração no qual sabe-se que não há prolongamento no futuro. Pode-se argumentar que os intervalos de lixiviação obtidos dos testes de curta duração são conservadores, de forma que eles superestimam lixiviação de longo prazo, mas em alguns casos eles superestimam em uma margem tão grande que acabam tendo pouca significância na prática. Como definido na NEN 7345, e em várias outras normas, as condições de teste nem rigidamente excluem o CO_2 nem regulam seu acesso à porção reativa do sistema. Estas diferentes escolhas nas condições experimentais, por exemplo, área superficial do sólido/lixiviante e de lixiviante/ar, irão influenciar o tempo necessário para transformar um regime de rápida lixiviação em um de lixiviação lenta. Então se conclui que testes rápidos só podem ser utilizados para interpretar mecanismos de

lixiviação se o CO_2 é totalmente excluído ou então é apresentado se fixando a pressão de CO_2 . É sugerido que a saturação ao ar é uma condição reproduzível e facilmente atingida que, se aplicada, simplifica a interpretação dos dados de teste. CO_2 é quase invariavelmente um constituinte das águas subterrâneas do lençol freático. Os testes com água gaseificada atingem três objetivos: virtualmente provocam um iso-pH; não causam excessiva e irreal corrosão da matriz, ou introduzem ânions que não são abundantes na natureza, como ocorre quando outros ácidos fortes são usados para manter o pH próximo a 7 e, finalmente, simula condições naturais do lençol freático. Entre os elementos traço, **Zn** e **Cd** sofreram maiores liberações no lixiviante água gaseificada enquanto o **Pb** foi suavemente reduzido. Estes três elementos são primariamente introduzidos com a cinza, então são considerados como marcadores válidos para o processo de dissolução. Durante a cura de 6 meses, alguma transferência nos elementos traço para a matriz deve ter ocorrido devido em parte às reações pozolânicas entre o cimento e a cinza. A liberação entre os primeiros 10 a 100 dias é dominada pelo contato do lixiviante com a água do poro. Uma barreira semiprotetora acumulada apesar de sua integridade é em parte diminuída por rupturas. O estabelecimento desta camada é um dos maiores controles de limitação dos valores lixiviados. A transição entre a lixiviação da superfície intrínseca e um regime no qual barreiras semiprotetoras com rupturas exercem uma maior influência coincidem aproximadamente com a mudança no declínio das curvas de lixiviação. Isto ilustra a importância de se juntar os estudos de lixiviação química e microestrutural, que, reunidos, ajudam a explicar porque testes de curto prazo superestimam o atual curso de lixiviação.

Marion, de Lanève & De Grauw (2005) estudaram a interação metais pesados – matriz cimentícia a partir do concreto composto por agregado de Porfírio, areia natural e cimento Portland tipo CEM I 42,5 R ou cimento pozolânico tipo CEM III/A 42,5 LA. O consumo de cimento foi de 400 kg/m³ e o teor a/c próximo a 0,45. Os concretos fabricados são comumente utilizados para aplicação em rodovias na Bélgica. Foram moldados corpos-de-prova de dimensões 10 x 10 x 10 cm curados por 56 dias a 20 ± 2 °C e umidade relativa do ar superior a 90%. O ensaio de lixiviação respeitou a norma NEN 7345. Os cubos eram imersos em um tanque com água desmineralizada em um teor L/S de 6, em ambiente controlado de temperatura entre 20 ± 2 °C. Os tempos de extração foram de 6 horas, 1, 3, 7, 14, 36 e 64 dias. Após o ensaio, o lixiviado era então extraído, filtrado, acidificado e armazenado para análise posterior, feita por ICP-MS. Os metais analisados foram **Ni**, **Cr**, **Sb**, **Se**, **Mn**, **Hg**, **As**, **Pb**, **Cd** e **Cu**. Algumas análises incluíram ainda **Ba**, **Zn** e **Ag**. Os resultados obtidos nos ensaios estão expostos na Tabela 3. De acordo com os resultados obtidos pelos ensaios realizados, o comportamento obtido reforça um mecanismo de difusão

no concreto submetido a este teste: a quantidade lixiviada é proporcional à raiz do tempo. Segundo os autores, as condições reais de exposição do concreto podem diferir significativamente do teste de tanque: em exposição natural, o concreto está exposto a um volume ilimitado de água induzindo diferentes condições de solubilidade de acordo com o pH. No entanto, os próprios autores acreditam que o sistema concreto - água seria, na maioria dos casos, estático: a baixa renovação do lixiviante induziria o pH a manter-se alcalino, ou seja, próximo das condições do teste de tanque. Outro ponto crucial refere-se ao mecanismo de lixiviação: se para o teste de tanque a lixiviação é basicamente governada pela difusão, outros processos de lixiviação (oxidorredução, dissolução, precipitação) são suscetíveis de se tornarem predominantes quando o concreto é exposto a campo.

Tabela 3- Concentrações lixiviadas considerando a liberação por 24 horas ($\mu\text{g/L}$), para concretos compostos de cimento CEM I.

Elementos	Passos de extração do teste					
	1 dia	3 dias	7 dias	14 dias	36 dias	64 dias
Ba	143,000	90,000	53,000	32,000	14,000	8,300
Ni	0,880	0,570	0,280	0,160	0,290	0,190
Cr	6,200	3,700	1,800	0,940	0,330	0,210
Sb	0,150	0,110	0,071	0,048	0,016	0,015
Zn	0,170	0,067	0,042	0,015	0,016	0,009
Pb	0,150	0,100	0,058	0,033	0,018	0,010
Cd	0,025	0,011	0,006	0,003	0,001	< 0,001
Hg	0,029	0,015	0,005	< 0,003	< 0,001	< 0,001
Se	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060
Mn	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060
As	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015
Ag	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
pH	11,9	11,8	11,8	11,6	11,4	12,0

Fonte: Marion, De Lanève & De Grauw, 2005.

Marion, De Lanève & De Grauw (2005) compararam o conteúdo de metais pesados do concreto produzido com o conteúdo existente no solo da região. Como os valores eram muito semelhantes, sendo do concreto geralmente abaixo do conteúdo do solo, permitiu-se acreditar que, sendo exposto a condições ambientais, não haveria contaminação do solo pelo concreto, pois em concentrações semelhantes, não haveria migração dos metais pesados, isso aliado às baixas liberações durante os testes de lixiviação.

Qiao, Poon & Cheeseman (2006) estudaram o comportamento a lixiviação e a transferência de contaminantes na matriz cimentícia. Seguindo o protocolo de ensaio para lixiviação DLT para controle, os pesquisadores realizaram ainda o RLT (*radial leach test* - teste de lixiviação radial). Os materiais utilizados para ensaio foram argamassas compostas por Cimento Portland tipo I ASTM, cal hidratada, cinza volante tipo fFA (partículas menores de 45 μm), cinza volante tipo rFA (partículas maiores de 45 μm), lama de dessulfurização de gás (FGD) e solução com metais pesados sintéticos. Esta solução era preparada

adicionando-se 6 M de *NaOH* em uma solução contendo 0,1 M de nitrato de chumbo, nitrato de cobre e nitrato de zinco, até o pH chegar a 9.00. O resíduo sintético foi adicionado aos reagentes solidificados em um teor de resíduo/reagente de 0,4, que resultou em um teor água/sólido de 0,35. Água destilada foi utilizada no lugar do resíduo para preparar as amostras em branco. As amostras foram misturadas por 10 minutos em temperatura ambiente, colocadas em fôrmas plásticas (\varnothing 40 mm x 80 mm) e compactadas com um soquete plástico até que a maioria do ar fosse removida. As amostras foram então colocadas em uma câmara úmida a 25 °C e removidas das fôrmas aos 56 dias. Para o ensaio DLT, conforme descrito nas seções anteriores, as amostras eram colocadas em um béquer de polietileno contendo um teor de volume de líquido por área superficial da amostra de 8. O lixiviante utilizado foi o TCLP 2 (pH 2.88) e os testes foram realizados em um incubador a 20 °C. As extrações foram realizadas num tempo acumulado de 0, 4, 24, 31, 72, 104 e 168 horas. Uma porção do lixiviado era retirada para análise da concentração de metais utilizando espectroscopia de emissão plasma-atômico induzida (ICP-AES) após cada intervalo de lixiviação. Os resultados apresentados são as concentrações extraídas menos o determinado nas amostras em branco, para estudar somente o efeito do resíduo sintético adicionado. No RLT, as amostras curadas por 56 dias em câmara úmida a 25 °C acondicionadas nas fôrmas plásticas eram cortadas em oito fatias circulares de espessura 8 mm. As faces paralelas de seis fatias eram encapadas com cera impermeabilizante para inibir a lixiviação. Para garantir o selamento efetivo entre a cera e o topo da amostra, um anel de adesivo era aplicado. As amostras encapadas eram então colocadas em recipientes plásticos e submetidas à lixiviação segundo o mesmo procedimento usado no ensaio DLT. As duas fatias restantes não eram lixiviadas, mas eram mantidas no tanque de cura (umidade 100%, 25 °C) como amostras de controle. Após cada intervalo de renovação do lixiviante, uma fatia por traço era removida do teste e a cera impermeabilizante era removida antes de levá-la à estufa a 60 °C por 48 horas a vácuo. Após o segundo, quarto e quinto intervalos de lixiviação, as seções superficiais de raio 17-20 mm eram cortadas das fatias e eram analisadas quanto à concentração total de metais. Após o último intervalo de renovação do lixiviante (o sexto), as seções com raio de 0-3, 10-13 e 17-20 mm eram cortadas das amostras e analisadas quanto à concentração de metais. Grandes quantidades de cálcio foram removidas das amostras durante a lixiviação. Isso provoca um efeito de maior concentração de metais pesados. Para corrigir este efeito de perda de massa, a concentração residual de metais pesados foi ajustada usando a equação (4)

$$D_{cal} = D_h - (D_{Ca,i} - D_{Ca,d}) \times \frac{D_h}{(1000 - D_{Ca,d})} \quad (4)$$

Onde:

D_{cal} = resultados ajustados;

D_h = resultados medidos;

$D_{Ca,i}$ = concentração inicial de cálcio antes da lixiviação;

$D_{Ca,d}$ = concentração residual de cálcio após lixiviação.

Os resultados da migração no RLT são apresentados na Figura 6 para os elementos **Ca**, **Pb**, **Zn** e **Cu**. Baseado nos resultados deste estudo, sugeriu-se que a lixiviação de contaminantes metálicos da amostra ocorre em um ambiente ácido e depende do tipo de metal contaminante e da disponibilidade de alcalinidade, especialmente do $Ca(OH)_2$. Espera-se também que apenas a água difunda na parte central da matriz. Os contaminantes dissolvidos na matriz difundem em uma zona próxima à superfície da amostra.

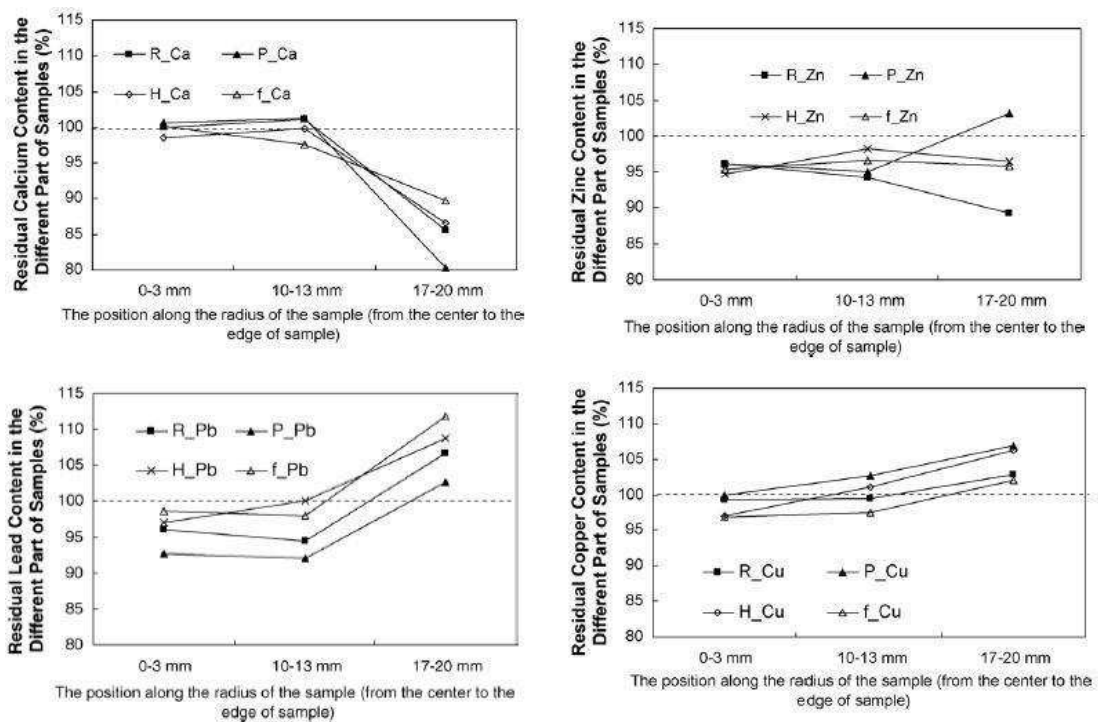


Figura 6 - Comportamento do **Ca**, **Pb**, **Zn** e **Cu** após o RLT (Qiao, Poon & Cheeseman, 2006).

A Figura 7 mostra a representação esquemática das regiões de diferentes concentrações presentes da amostra. A largura da zona de acumulação depende do tipo de metal pesado e da disponibilidade de $Ca(OH)_2$ para neutralização. A quantidade de metais pesados acumulados na zona pode ser maior que a concentração inicial presente na superfície da

amostra não lixiviada. Com o aumento no tempo de lixiviação e com a contínua difusão íntima do lixiviante, os contaminantes podem se tornar saturados antes do colapso da matriz.

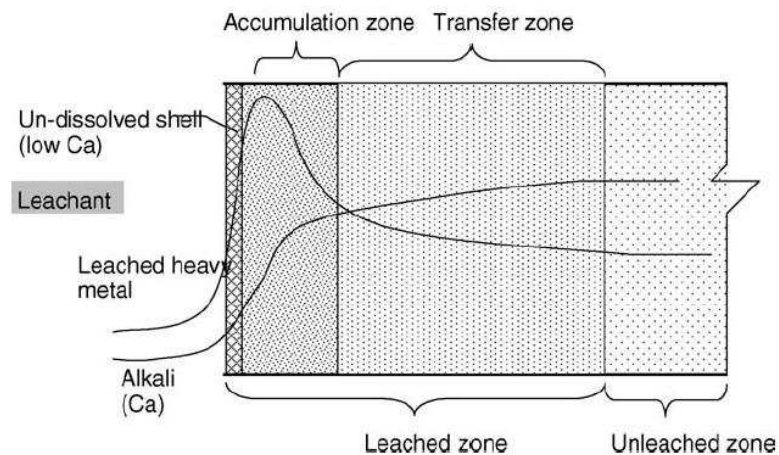


Figura 7 – Representação esquemática do mecanismo de lixiviação de metais pesados na amostra (Qiao, Poon & Cheeseman, 2006).

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas no que tange ao emprego de cinzas pesadas e outros sub-produtos industriais em processos de fixação de conteúdo tóxicos, como metais pesados, em matrizes cimentícias. Andrade (2004) discorre sobre a ação pozolânica da CZP, que age consumindo $Ca(OH)_2$ resultante das reações de hidratação do C_2S e C_3S em CSH, preenchendo dessa forma os espaços ocupados por $Ca(OH)_2$, pouco resistente, solúvel e lixiviável, em CSH, muito resistente e insolúvel. Além disso, o autor ainda destaca o efeito de preenchimento provocado pela CZP, por se tratar de um material de pequenas dimensões. Ambas as características são úteis para promover o aprisionamento de metais pesados nas matrizes cimentícias, e portanto torna-se interessante sua utilização nos processos de S/E.

2.3. Metais Pesados

Por definição, consideram-se metais pesados os elementos que apresentam número atômico superior a 22. Relativo à saúde pública, são considerados metais pesados aqueles que representam riscos à saúde humana. A maioria dos organismos vivos precisa de poucos metais e em doses pequenas. São considerados micronutrientes o zinco, o magnésio, o cobalto e o ferro, por exemplo. Já os metais como chumbo, mercúrio, cádmio, cromo e

arsênio não são encontrados naturalmente nos seres vivos, tampouco desempenham funções nutricionais ou bioquímicas, sendo portanto considerados tóxicos em qualquer concentração.

Segundo Andrade, Rocha & Cheriaf (2007), a CZP apresenta pequeno conteúdo de metais pesados, como **Ti, V, Zr, Mn, Zn, Y e Sr**, todos em quantidade inferior a 2% em massa. Pode-se considerar então que a CZP não é potencial fonte de metais pesados, pelo contrário, como exposto anteriormente, pode servir como agente fixador de metais pesados encontrados em outras fontes na matriz cimentícia.

Já para Townsend, Tolaymat, Leo & Jambeck (2004), o agregado reciclado de entulho pode apresentar altos níveis de contaminação por metais pesados. Essa contaminação pode ser devido ao contato das pilhas de agregado com o solo; por pequenos pedaços de materiais perigosos presentes nos resíduos de construção ou ainda da lixiviação de materiais perigosos misturados aos resíduos.

Segundo Minocha, Jain & Verma (2003), o aumento na concentração de metais pesados em matrizes cimentícias apresenta aumento nos efeitos deletérios provocados pelo mesmos, principalmente no que tange à resistência e durabilidade.

Cádmio

O principal problema deste metal pesado é sua acumulação ao longo dos anos nos organismos, sendo de, em média, 30 anos. Com isso, é mais provável que pessoas acima de 50 anos apresentem disfunções ocasionadas pela intoxicação por **Cd**. A acumulação deste metal se dá principalmente nos rins e fígado. As principais fontes tóxicas são pigmentos de tintas, fumaça de cigarro, aditivos plásticos e atividades industriais, especialmente galvanização (KEMPER & BERTRAM, 1990).

Chumbo

Park (2000) observou que, quando adicionado 2500 ppm de **Pb** em material cimentício, não ocorreu pega após 1 dia.

As fontes perigosas de emissão tóxica deste metal são os pigmentos de tintas, os gases expelidos pelos automóveis, esmaltes cerâmicos e outras atividades industriais. Com a intoxicação, o metal se acumula principalmente no sistema nervoso central e periférico (KEMPER & BERTRAM, 1990).

Cromo

O **Cr** exerce um papel importante e benéfico para o organismo como componente do metabolismo da glicose. Porém, diante de altas exposições, como em atividades industriais, pode provocar envenenamento que afeta o sistema gastrointestinal, a pele e o trato respiratório. O **Cr VI** é consideravelmente mais tóxico do que o **Cr III**, embora seja mais utilizado, por exemplo, na indústria de tintas, como pigmento (KEMPER & BERTRAM, 1990).

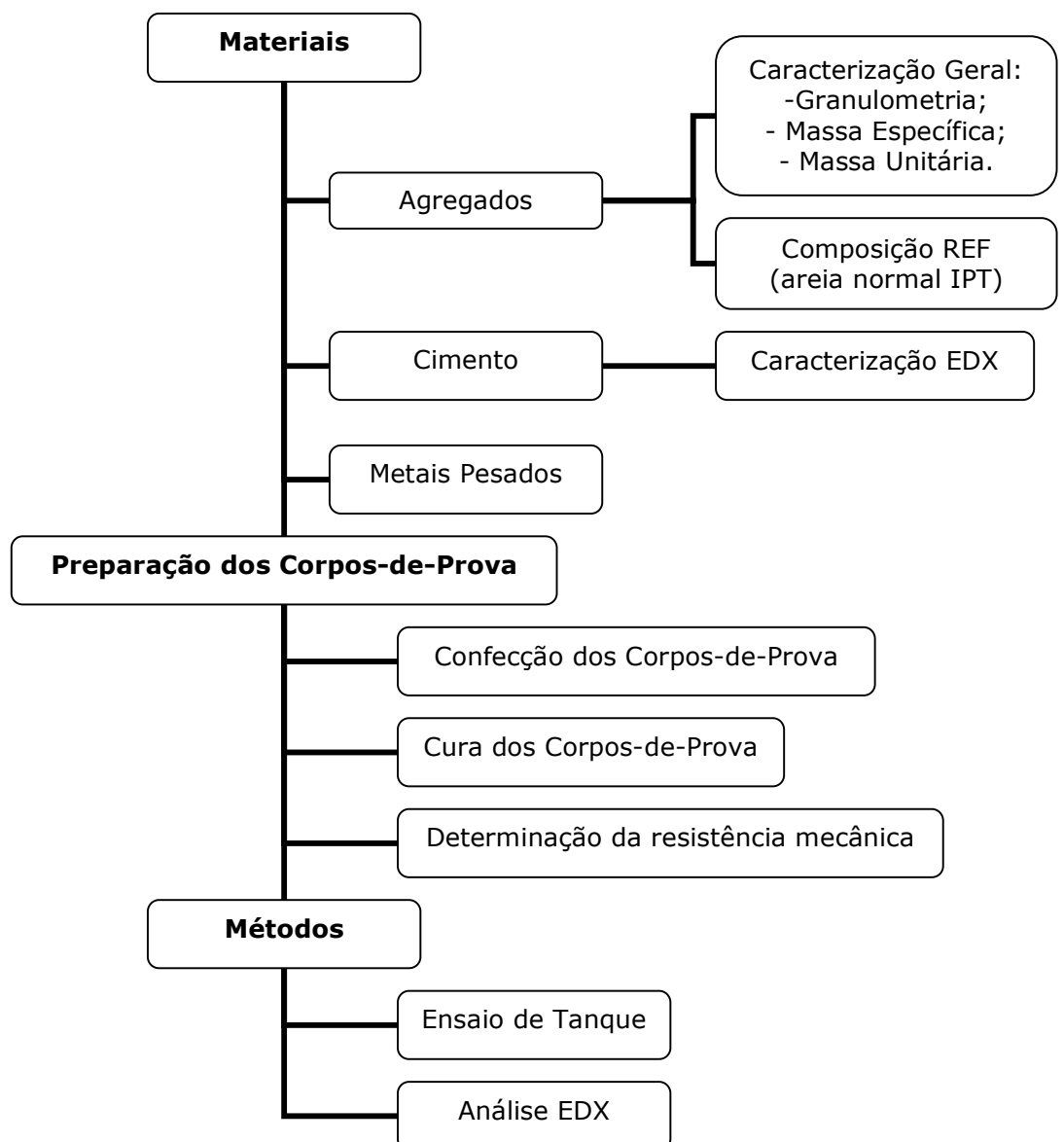
Zinco

Asavapisit & Ruengrit (2005) avaliaram o tempo de pega de uma pasta de cimento com adição de 10% de $Zn(OH)_2$ em massa e observaram que houve uma significativa redução no tempo de pega, de 207 minutos para 99 minutos, não havendo no entanto aumento de resistência no material nos primeiros três dias. Os autores levantam a possibilidade de que há uma redução rápida na quantidade de SO_4^{-2} quando na presença de $Zn(OH)_2$, o que provocaria aceleração na pega do cimento por insuficiência de SO_4^{-2} para prevenir a hidratação precoce do aluminato tricálcico.

Apesar de ser considerado um micronutriente essencial para a vida, o **Zn** em grandes quantidades provoca envenenamento, afetando o sistema gastrointestinal e os pulmões. Isso pode ocorrer quando há grande exposição em atividades industriais, por exemplo (KEMPER & BERTRAM, 1990).

3. Materiais e Métodos

O aspecto experimental desta pesquisa visa empregar alguns dos métodos descritos nas seções anteriores em amostras monolíticas produzidas com materiais existentes para se obter o comportamento da lixiviação, no que concerne principalmente aos parâmetros que afetam essa lixiviação. Para isto, o esquema a seguir apresenta o andamento da pesquisa, em que cada item será detalhado a seguir, nas seções abaixo:



3.1. Materiais

3.1.1. Cimento Portland

As argamassas foram confeccionadas com dois diferentes cimentos Portland. Um deles é o cimento portland CP I S, marca Votoran. Outro é o cimento portland CP V ARI, marca Cauê. A Tabela 4 apresenta a composição química dos cimentos utilizados, em porcentagem em massa.

Tabela 4 - Composição química dos cimentos CP IS e CP V ARI.

	CP I S	CP V ARI
CaO	61,51%	65,27%
SiO ₂	18,40%	25,21%
SO ₃	3,10%	4,43%
Al ₂ O ₃	4,51%	¹
Fe ₂ O ₃	3,05%	3,12%
K ₂ O	0,92%	1,08%
SrO	-	0,42%
TiO ₂	-	0,18%
MnO	0,05%	0,07%
ZrO ₂	-	0,05%
V ₂ O ₅	-	0,04%
CdO	0,01%	0,03%
NiO	0,01%	0,02%
CuO	0,01%	0,01%
Y ₂ O ₃	-	0,01%
ZnO	-	0,01%

Pode-se observar que, mesmo em pouca quantidade, o cimento apresenta metais pesados em sua composição, tais como **Sr, Ti, Mn, Zr, V, Cd, Ni, Cu, Y e Zn**.

3.1.2. Agregados

3.1.2.1. CZP

A cinza pesada (CZP) utilizada na confecção das argamassas é oriunda da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, SC. O material empregado foi o retido na peneira 0,15 mm. A Tabela 5 apresenta a distribuição granulométrica da CZP empregada nesta pesquisa. A massa unitária empregada nas substituições em volume pelo agregado de referência foi de 0,42 g/cm³.

¹ Não foi possível determinar a quantidade de Al₂O₃ presente no CP V ARI. Admite-se que este valor está entre 4% e 5%.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica da CZP.

Peneira (mm)	Fração Retida Acumulada (%)
4,8	0
2,4	10
1,2	26
0,6	39
0,3	62
0,15	100

3.1.2.2. RCD

O resíduo de construção e demolição (RCD) empregado é um agregado miúdo beneficiado na Usina de Reciclagem em Belo Horizonte, MG. O material empregado foi o retido na peneira 0,15 mm.

A Tabela 6 apresenta a distribuição granulométrica do RCD utilizado nesta pesquisa.

A massa unitária empregada nas substituições em volume pelo agregado de referência foi de 1,26 g/cm³.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica do RCD.

Peneira (mm)	Fração Retida Acumulada (%)
4,8	0
2,4	13
1,2	40
0,6	60
0,3	84
0,15	100

3.1.2.3. Areia IPT

A fim de comparar os resultados obtidos com os agregados reciclados, determinou-se uma referência a partir de uma areia normal do IPT. Esta areia foi composta a partir da granulometria característica da CZP e do RCD. Deste modo, foram feitas duas referências distintas: REF CZP e REF RCD.

As substituições foram feitas em volume, através da massa unitária dos agregados, respeitando a granulometria dos materiais. Para a REF CZP, o valor empregado da massa unitária foi de 1,50 g/cm³. Já para a REF RCD, a massa unitária considerada foi de 1,52 g/cm³.

3.1.3. Água

A água empregada na confecção das argamassas foi do tipo destilada e deionizada. Este procedimento foi tomado visando minimizar o efeito da presença de possíveis contaminantes.

3.1.4. Metais Pesados

Os metais pesados adicionados foram: Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn. Os metais pesados foram adicionados na forma de sais de nitrato padrão analítico (P.A). A adição objetivou um conteúdo de 100 ppm de metal pesado em relação à massa de cimento.

A Tabela 7 apresenta a fórmula molecular dos metais pesados empregados.

Tabela 7 - Fórmula molecular dos sais empregados.

<u>Metal Pesado</u>	<u>Fórmula Molecular</u>
Cd	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Cr III	$Cr.(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Cr VI	$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$
Pb	$Pb(NO_3)_2$
Zn	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

3.2. Preparação dos Corpos-de-Prova

A confecção das argamassas obedeceu a uma relação de uma parte de cimento para três partes de agregado de referência em massa, e uma relação água/cimento de 0,66. A substituição pelos agregados reciclados foi feita em volume. Os sais de metais pesados foram diluídos individualmente na água de amassamento empregada na confecção de cada argamassa. As argamassas confeccionadas e sua nomenclatura encontram-se na Tabela 8.

A mistura foi feita manualmente, devido à pequena quantidade de argamassa necessária. Inicialmente, colocou-se todo o conteúdo de cimento, seguido de todo o conteúdo de água. Seguiu-se a mistura até completa homogeneização destes. Adicionou-se então todo o agregado e misturou-se até a completa homogeneização.

Os moldes foram encapados com filme de poliéster para facilitar o desmolde e promover uma superfície lisa nos corpos-de-prova. Foram preenchidos da seguinte forma: ia se acomodando a argamassas até o preenchimento de metade do molde. Eram aplicados golpes com o soquete metálico para a compactação do material. Enchia-se o restante do molde, se aplicava novamente golpes com o soquete metálico e se promovia o alisamento da superfície. Eram então cobertos com plástico e vidro.

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram mantidos em uma caixa de isopor, em uma sala de ambiente controlado, com temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar de 65%, durante aproximadamente 16 horas. Foram desmoldados, embalados em filme de PVC e

posteriormente em papel-alumínio e mantidos em ambiente controlado, com temperatura de 23 °C e umidade relativa do ar de 50%, durante 28 dias, até o momento do ensaio.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados do ensaio de compressão e tração por flexão realizados nas argamassas.

Tabela 8 - Nomenclatura das argamassas confeccionadas.

	CP I S			
	CZP		RCD	
	REF	100% CZP	REF	100% RCD
-	REF CZP IS	CZP 100 IS	REF RCD IS	RCD 100 IS
100 ppm Cd	REF CZP IS Cd	CZP 100 IS Cd	REF RCD IS Cd	RCD 100 IS Cd
100 ppm Cr III	REF CZP IS Cr3	CZP 100 IS Cr3	REF RCD IS Cr3	RCD 100 IS Cr3
100 ppm Cr VI	REF CZP IS Cr6	CZP 100 IS Cr6	REF RCD IS Cr6	RCD 100 IS Cr6
100 ppm Pb	REF CZP IS Pb	CZP 100 IS Pb	REF RCD IS Pb	RCD 100 IS Pb
100 ppm Zn	REF CZP IS Zn	CZP 100 IS Zn	REF RCD IS Zn	RCD 100 IS Zn
	CP V ARI			
	CZP		RCD	
	REF	100% CZP	REF	100% RCD
-	REF CZP V	CZP 100 V	REF RCD V	RCD 100 V
100 ppm Cd	REF CZP V Cd	CZP 100 V Cd	REF RCD V Cd	RCD 100 V Cd
100 ppm Cr III	REF CZP V Cr3	CZP 100 V Cr3	REF RCD V Cr3	RCD 100 V Cr3
100 ppm Cr VI	REF CZP V Cr6	CZP 100 V Cr6	REF RCD V Cr6	RCD 100 V Cr6
100 ppm Pb	REF CZP V Pb	CZP 100 V Pb	REF RCD V Pb	RCD 100 V Pb
100 ppm Zn	REF CZP V Zn	CZP 100 V Zn	REF RCD V Zn	RCD 100 V Zn

Tabela 9 - Resistência à compressão das argamassas (em MPa).

	REF CZP IS	CZP IS	REF RCD IS	RCD IS	REF CZP V	CZP V	REF RCD V	RCD V
-	12,40	8,26	8,61	7,53	19,49	10,70	6,90	9,44
Cd	6,44	6,14	12,46	6,70	19,26	9,51	13,71	13,84
Cr III	21,65	11,09	18,15	16,11	15,81	12,11	13,36	15,13
Cr VI	7,58	5,26	6,69	17,21	17,84	12,25	17,05	18,08
Pb	7,93	7,40	7,49	7,96	20,95	10,84	17,85	18,63
Zn	3,05	10,63	6,63	17,91	14,86	7,50	15,10	7,66

Tabela 10- Resistência à tração por flexão das argamassas (em MPa).

	REF CZP IS	CZP IS	REF RCD IS	RCD IS	REF CZP V	CZP V	REF RCD V	RCD V
-	7,65	5,68	7,99	7,34	8,97	6,72	8,13	6,26
Cd	5,85	6,75	7,76	7,51	9,33	7,15	7,89	9,31
Cr III	6,78	6,27	7,48	8,24	8,68	6,26	8,91	6,99
Cr VI	7,32	7,27	8,18	7,51	8,55	6,97	9,30	4,84
Pb	5,36	6,56	6,60	9,32	9,31	5,55	9,27	9,81
Zn	6,84	5,87	7,53	8,01	8,71	5,89	9,67	5,77

A escolha da relação água/cimento visou a trabalhabilidade adequada da argamassa para a condição de ser executada manualmente. Isto representou um desafio, pois tanto a CZP quando o RCD requerem mais água que suas respectivas referências. Desta forma, durante a execução, em especial a argamassa contendo CZP apresentou-se mais rígida. Porém este fato não dificultou sua moldagem.

3.3. Métodos

3.3.1. Ensaio de tanque

O ensaio de tanque executado na pesquisa foi embasado na norma NEN 7345 – *Tank Leach Test*, desenvolvido na Holanda, que consiste na imersão dos corpos-de-prova em ambiente controlado em lixiviante, com sucessivas extrações em tempos determinados.

O lixiviante empregado foi água destilada e deionizada, com pH corrigido para 4 com adição de HNO_3 . Os corpos-de-prova foram colocados em recipientes de polietileno em apoios, de forma a permitir o contato do lixiviante com a base da amostra. O recipiente foi então preenchido com lixiviante até atingir um teor L/S de 5, em volume. O sistema foi mantido em ambiente com temperatura e umidade controladas até as sucessivas extrações. As extrações do lixiviante foram feitas nos tempos 0,25; 1; 2,25; 4; 9, 16, 36 e 64 dias.

Após cada extração, o líquido resultante teve seu pH medido através de um pHmetro Digimed e sua condutividade elétrica medida através de um condutímetro Digimed. As amostras foram acidificadas com HNO_3 concentrado até o pH ficar inferior a 2; com isso, garante-se que não há depósito de precipitado de sais metálicos. Foi feita a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes nos extraídos, além das composições químicas avaliadas antes e após os ensaios. As análises foram determinadas por meio da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX), método semi-quantitativo.

4. Resultados e Discussão

Nas sessões abaixo, se apresentam os resultados obtidos no ensaio de tanque com as argamassas confeccionadas conforme exposto anteriormente. Trata-se de resultados de pH, condutividade elétrica e liberação de metais em função do tempo. Além disso, faz-se uma relação entre a liberação de metais ao longo do ensaio e a variação do pH.

4.1. Evolução do pH durante o ensaio de tanque

De forma geral, o pH do lixiviado durante o ensaio de tanque ficou em torno de 11,50 no início do ensaio. Foi observada uma pequena queda no pH após 24 horas de ensaio, seguida de um ligeiro aumento no mesmo após 54 horas de ensaio. A partir deste tempo, o pH decresce continuamente na maioria das amostras. Ao final do ensaio, foram observados valores de pH entre 10 e 7,50. Observaram-se algumas exceções, nas quais houve aumento no pH após 1000 horas de ensaio, para as quais discorre-se a seguir.

A evolução do pH durante o ensaio de tanque para as amostras sem contaminação está apresentada na Figura 8(a). Observou-se que no início do ensaio (6 horas), a amostra com CZP e CP IS apresenta uma queda brusca no pH. Entre os tempos 24 horas e aproximadamente 1000 horas de ensaios, todas as amostras apresentaram comportamento semelhante. Porém após 1000 horas de ensaio, as amostras de granulometria similar ao RCD (RCD e REF RCD) com CP V ARI apresentaram ligeiro aumento no pH, enquanto as mesmas amostras com CP IS apresentaram queda acentuada no pH em comparação com as amostras restantes.

Para as amostras contaminadas com **Cd**, os resultados são apresentados na Figura 8(b). Observou-se uniformidade nos resultados para todas as amostras até aproximadamente 500 horas de ensaio. Novamente o comportamento observado para as amostras RCD V e REF RCD V sem contaminação se repetiu nestas amostras contaminadas, ou seja, houve ligeiro aumento no pH após 1000 horas.

As amostras contaminadas com **Cr III** apresentam comportamento uniforme até 500 horas de ensaio (Figura 8(c)). Após este tempo, a amostra RCD V apresenta brusca queda no pH, seguida de um aumento neste. Já para esta contaminação, o pH se manteve mais alto para granulometria similar à CZP (CZP e REF CZP) e CP V ARI.

As amostras contaminadas com **Cr VI** (Figura 8(d)) apresentaram comportamento semelhante durante todo o ensaio. Novamente o pH se manteve mais alto para as amostras de granulometria similar à CZP e CP V, em especial para a amostra CZP V.

O comportamento observado na Figura 8(e) das amostras contaminadas com **Pb** é semelhante ao observado nas amostras com **Na**, havendo queda mais acentuada no pH das amostras com CP IS após 500 horas de ensaio. A queda mais acentuada no pH para as amostras com CP IS também é observada nas amostras contaminadas com **Zn** (Figura 8(f)).

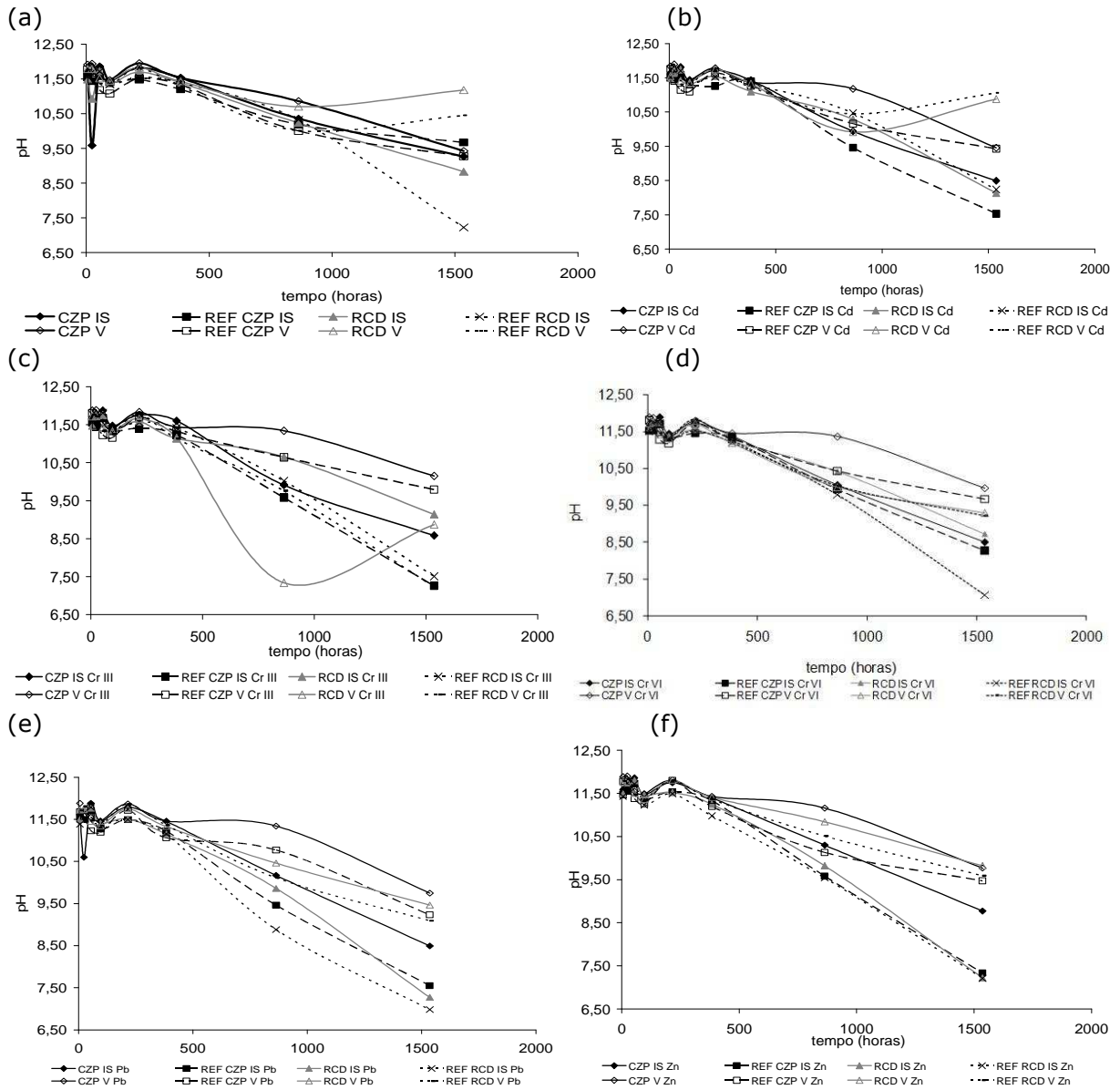


Figura 8 – Evolução do pH durante o ensaio de tanque em argamassas.

4.2. Evolução da condutividade elétrica durante o ensaio de tanque

A condutividade elétrica do lixiviado durante a evolução do ensaio de tanque é apresentada a seguir. De maneira geral, observou-se menores valores ao longo do ensaio para as amostras contaminadas em comparação com as referências sem contaminação. Observou-se que as amostras de CZP apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica ao longo do ensaio da maioria das amostras (com e sem contaminação).

A condutividade elétrica para as amostras sem contaminação está apresentada na Figura 9(a). Observou-se que do início do ensaio até 500 horas, o comportamento das amostras de CZP para ambos os tipos de cimento Portland foi muito semelhante, sendo estes os maiores valores de condutividade elétrica apresentados (em torno de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$). Assim como foi observado no pH, a amostra de RCD com CP V ARI apresentou aumento na condutividade elétrica após 100 horas de ensaio.

Para as amostras contaminadas com **Cd** (Figura 9(b)), a condutividade elétrica das amostras com CZP também apresentou queda menos acentuada até 1000 horas de ensaio. As amostras de granulometria similar ao RCD (RCD e REF RCD) com CP V ARI apresentaram ligeira elevação na condutividade elétrica após 1000 horas de ensaio. Este comportamento também foi observado no pH.

A Figura 9(c) apresenta a evolução da condutividade elétrica ao longo do ensaio de tanque para as amostras contaminadas com **Cr III**. Mais uma vez, as amostras com CZP apresentaram maiores valores de condutividade elétrica em comparação com as amostras restantes, enquanto as amostras de granulometria similar ao RCD (RCD e REF RCD) e CP V ARI apresentaram os menores valores.

O comportamento das amostras contaminadas com **Cr VI** (Figura 9(d)) foi muito semelhante ao observado nas amostras contaminadas com **Cr III**.

As amostras contaminadas com **Pb** (Figura 9(e)) apresentaram concordância com os dados obtidos para as outras contaminações, a saber os maiores valores na condutividade elétrica das amostras de CZP ao longo do ensaio.

Por fim, a Figura 9(f) apresenta o comportamento das amostras contaminadas com **Zn**.

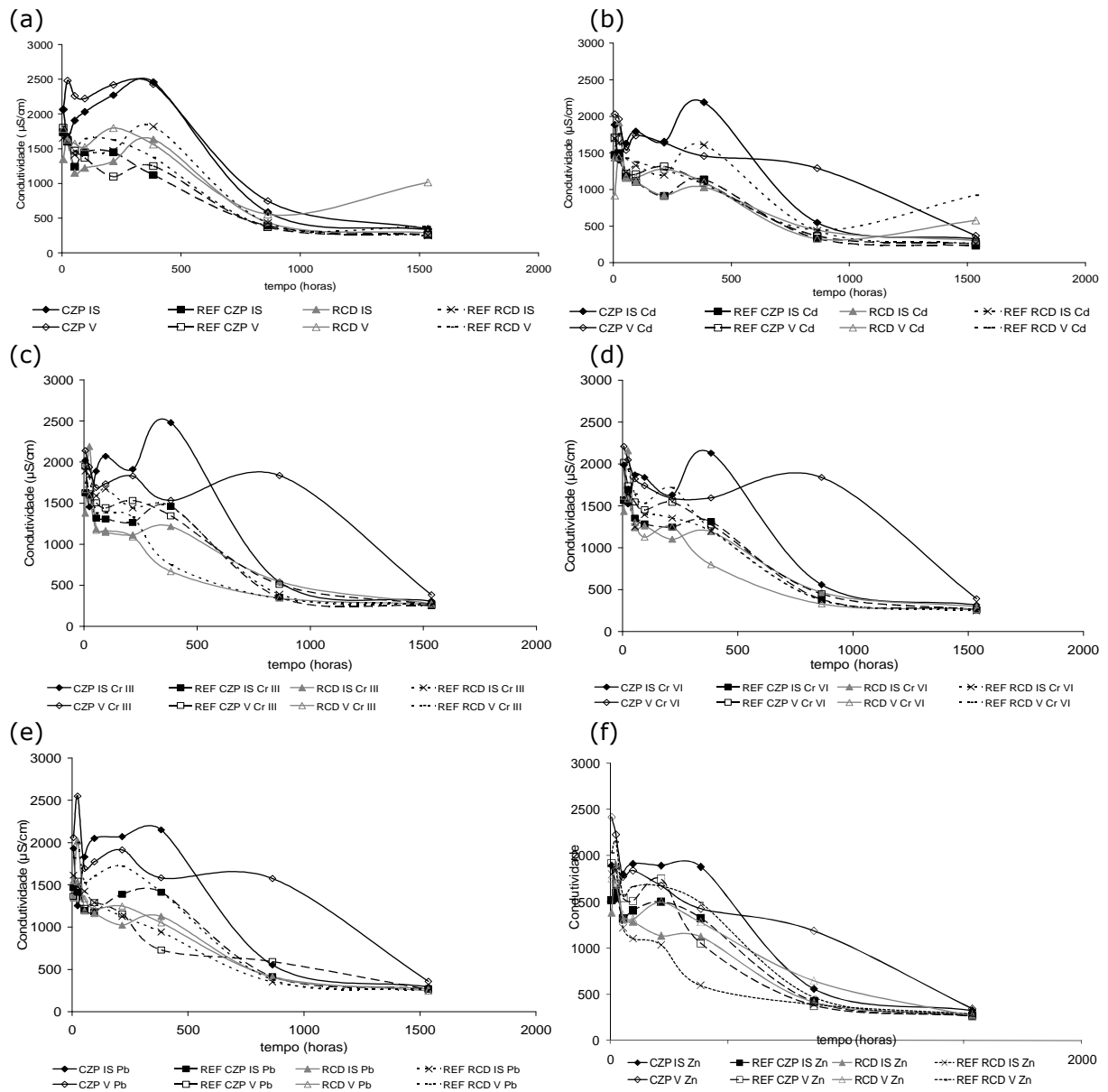


Figura 9 - Evolução da condutividade elétrica durante o ensaio de tanque em argamassas.

4.3. Cinética de Liberação dos Metais

4.3.1. Liberação de Metal em função do tempo

As Figuras 10 a 14 apresentam os resultados da liberação dos metais **Cd** (Figura 10), **Cr** (Figuras 11 e 12), **Pb** (Figura 13) e **Zn** (Figura 14), em mg/L, em função do tempo, para as amostras respectivamente contaminadas com os metais. As linhas cheias correspondem às amostras contaminadas, enquanto as linhas pontilhadas correspondem às amostras de referência, sem contaminação.

De modo geral, pôde-se observar que nem sempre as amostras contaminadas liberaram pontualmente mais metais pesados. Ou seja, para as amostras analisadas, o conteúdo de metais pesados adicionado não é fator determinante na liberação dos mesmos. Também verifica-se que as matrizes empregadas atenderam às expectativas de aprisionamento dos poluentes.

Para as amostras contaminadas com **Cd** (Figura 10), observa-se que as amostras de granulometria similar à CZP (a, b, e, f) apresentam liberações semelhantes entre si, ficando em geral abaixo dos 30 mg/L. As amostras de granulometria similar ao RCD e CP IS (c, d) apresentaram picos de liberação especialmente nas horas iniciais. As amostras CZP V apresentam curvas semelhantes após 500 horas de ensaio para contaminação e referência, porém a amostra contaminada apresentou liberação superior.

Para as amostras contaminadas com **Cr III** (Figura 11) à base de CP I S (a, b, c, d), observou-se que pontualmente as amostras contaminadas liberaram maior quantidade de metal pesado que as amostras de referência. O mesmo não se pode afirmar das amostras à base de CP V ARI (e, f, g, h). Este comportamento se repetiu para as amostras contaminadas com **Cr VI**, conforme apresenta a Figura 12.

A Figura 13 apresenta a liberação de **Pb** pelas amostras contaminadas e suas respectivas referências. A liberação de Pb para as amostras com granulometria similar à CZP (a, b, d, e) foi ligeiramente superior nas amostras contaminadas. A amostra RCD IS (c) apresentou liberações maiores para a referência em todos os tempos do ensaio.

A liberação do **Zn** está apresentada na Figura 14. Em especial para as amostras à base de CP V, pode-se notar semelhança entre as liberações das amostras de agregados reciclados quanto das suas respectivas referências com areia normal, o que indica que a granulometria do agregado exerce influência na liberação dos metais pesados.

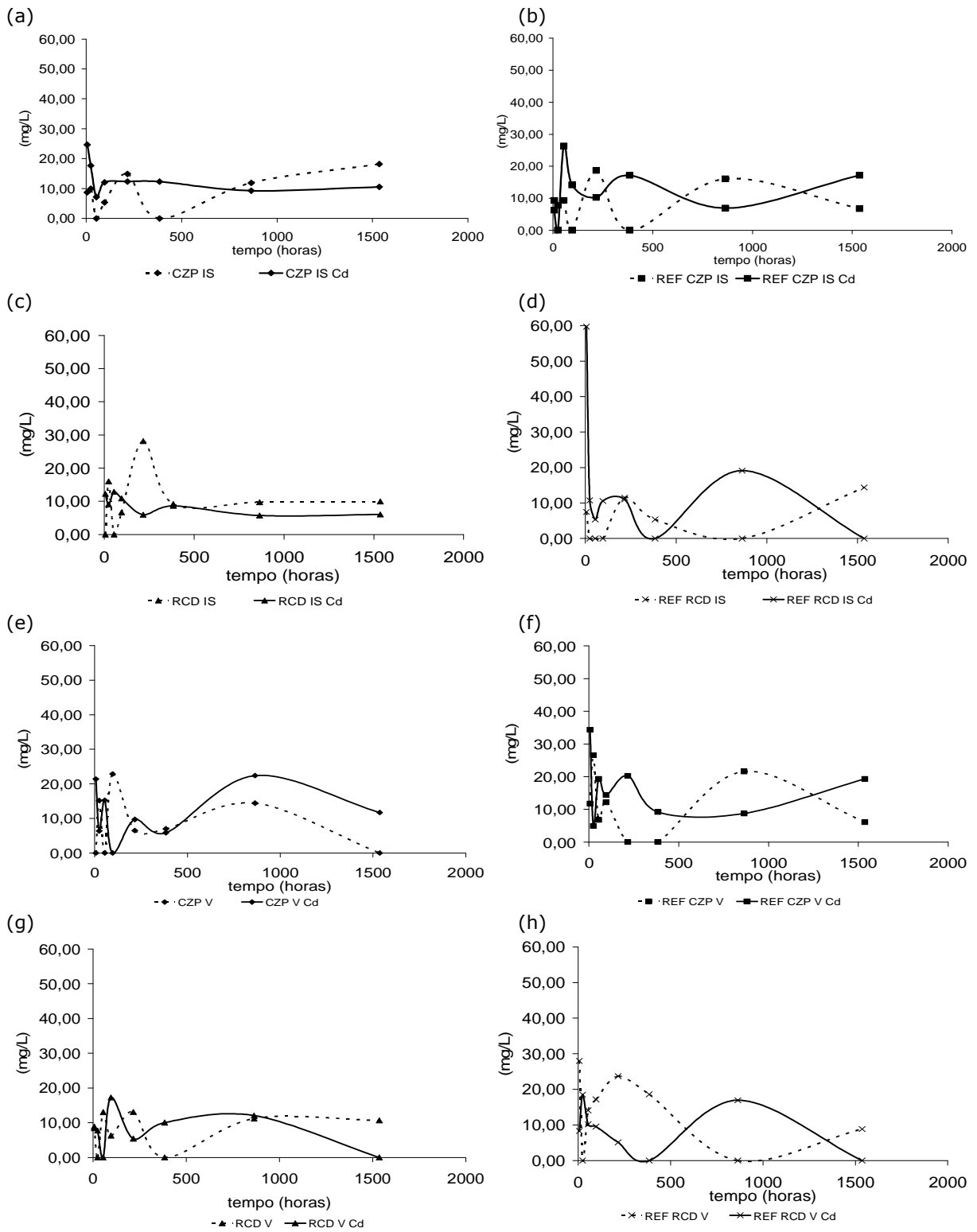


Figura 10 - Liberação de **Cd** (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cd**.

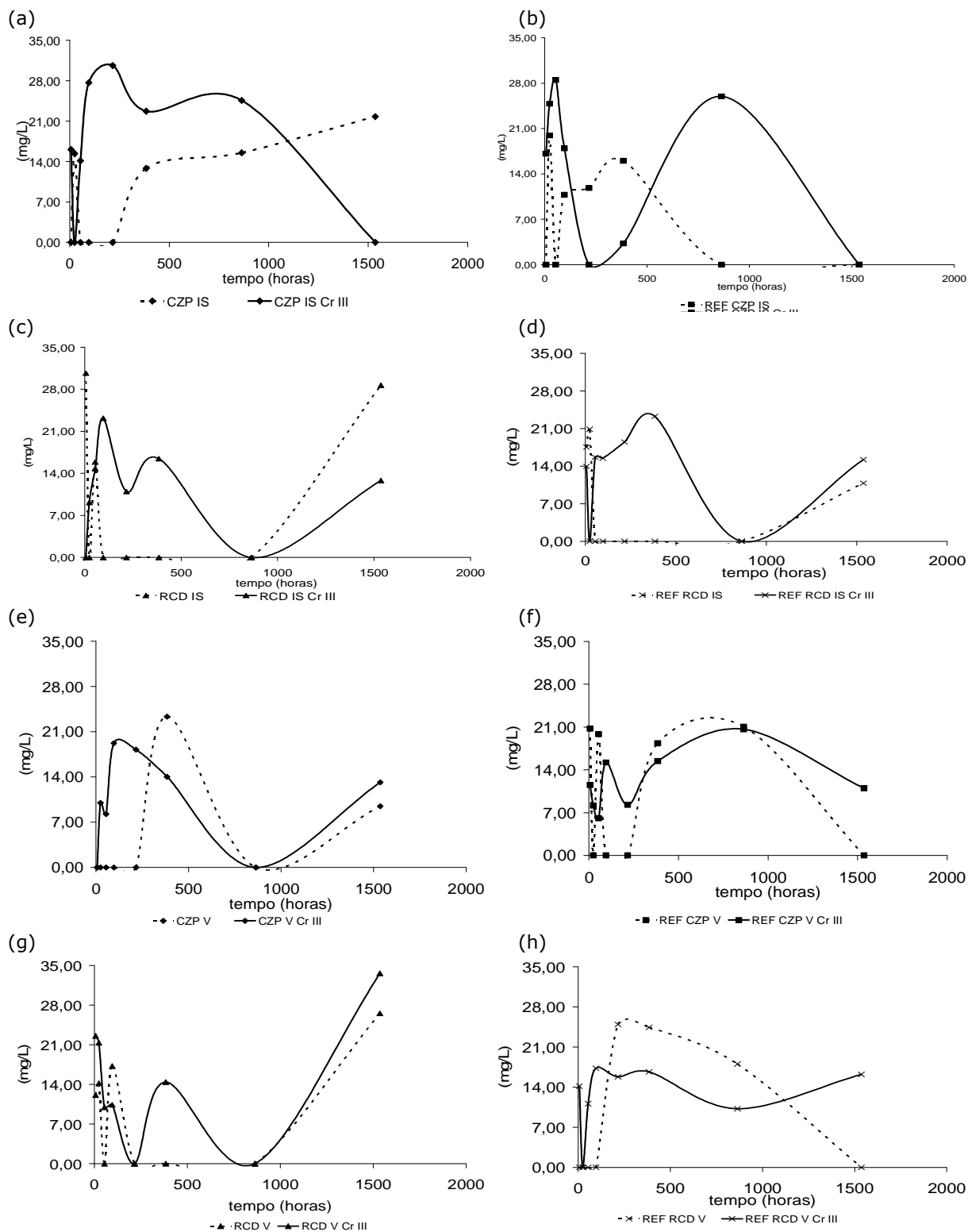


Figura 11 - Liberação de **Cr** (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cr III**.

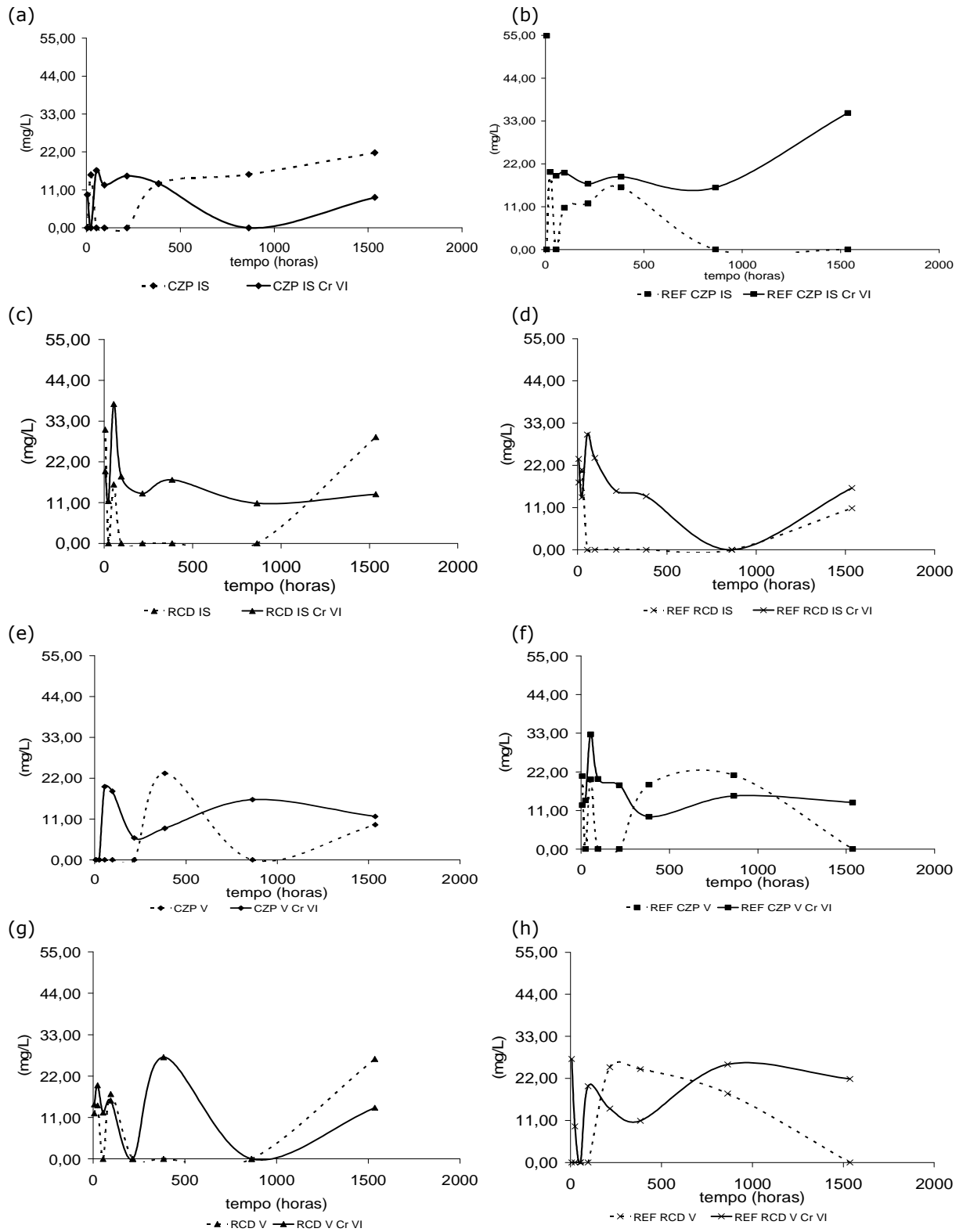


Figura 12 - Liberação de **Cr** (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cr VI**.

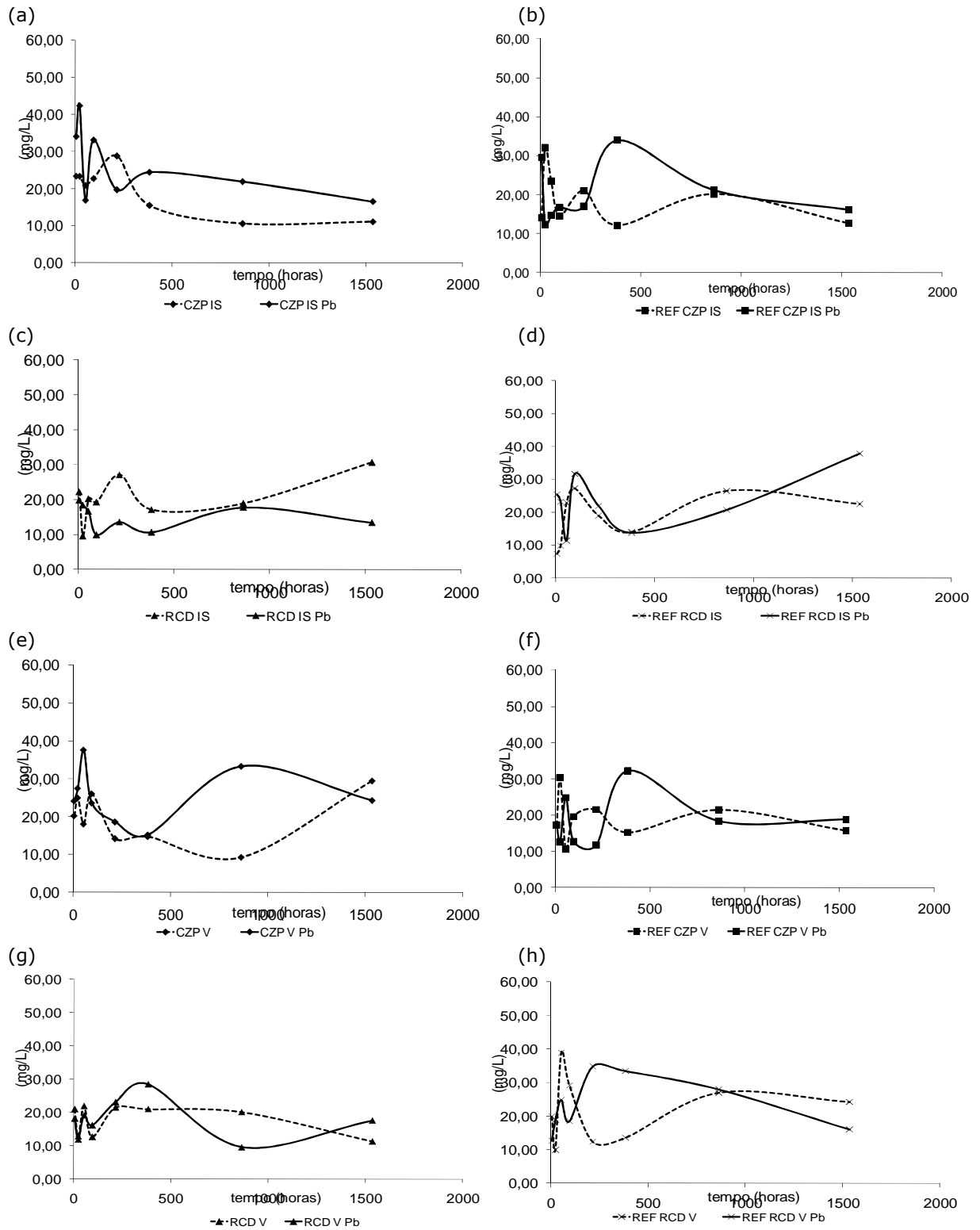


Figura 13 - Liberação de **Pb** (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Pb**.

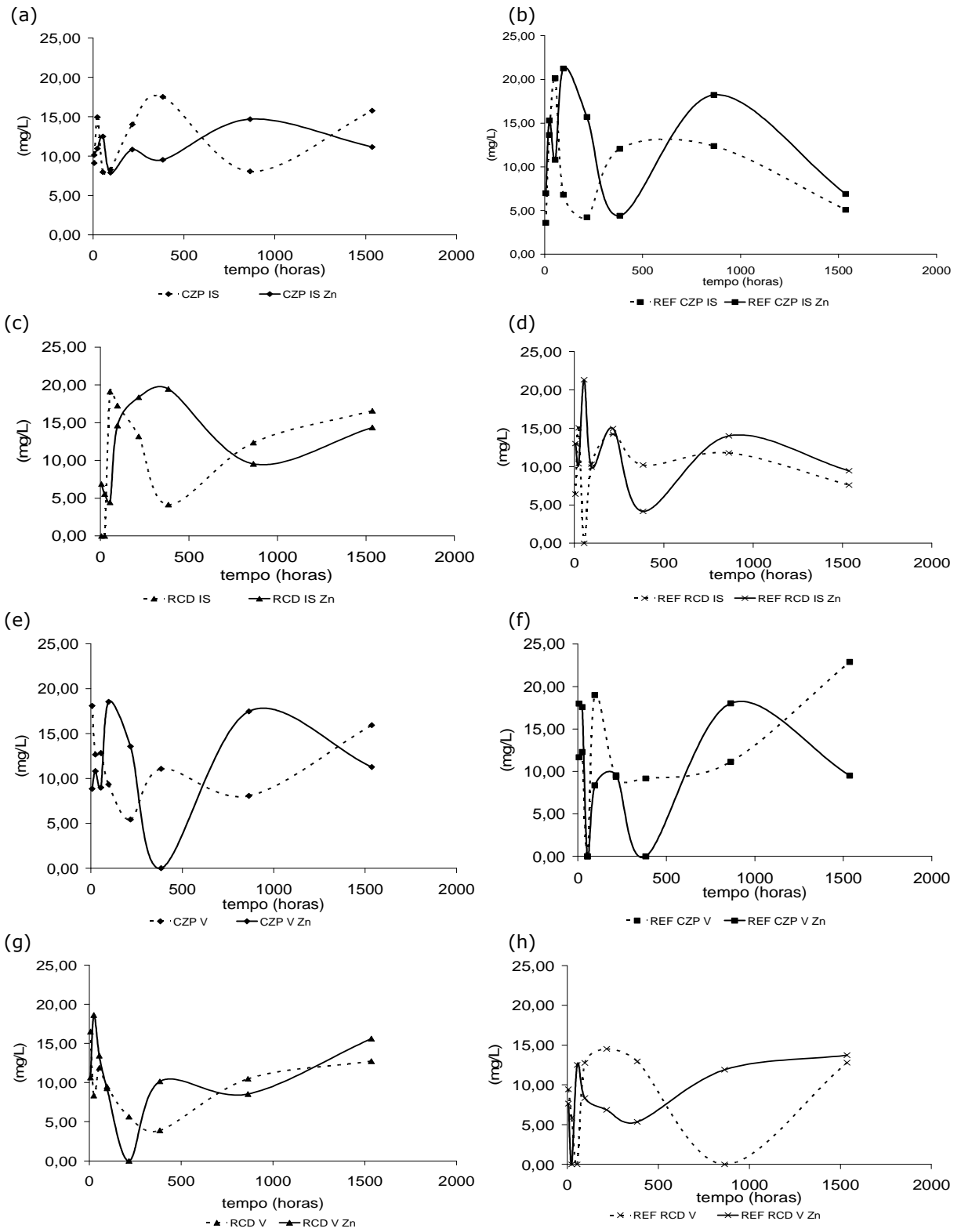


Figura 14 - Liberação de **Zn** (mg/L) em função do tempo para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Zn**.

4.3.2. Liberação de Metal (acumulado) em função do tempo
As Tabelas 11, 12 e 13 abaixo apresentam os elementos liberados durante o ensaio de tanque, em mg/L, ao longo dos 64 dias de ensaio para as amostras sem contaminação e contaminadas com **Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn**. As amostras apresentaram **As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Nb, Pb, Rb, Se, Sr, Y, Zn e Zr**.

Tabela 11 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio.

Amostras sem contaminação								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	27,73	34,994	44,72	40,10	42,585	16,655	26,07	22,55
Ca	1342,69	1226,447	1326,472	1704,63	1924,31	1130,629	1409,51	1139,45
Cd	68,95	67,91	79,681	38,72	65,95	85,009	63,23	110,41
Cl	25222,22	30918,34	28166,02	34299,48	31365,19	32961,85	32875,07	30918,40
Cr	65,50	58,55	75,25	49,24	32,78	80,04	70,09	67,41
Cu	164,45	186,14	205,64	187,94	200,83	202,68	170,81	222,43
Fe	185,92	147,71	143,76	155,10	119,35	116,44	135,69	149,33
Nb	15,18	27,55	16,42	14,70	14,30	27,45	15,66	29,56
Pb	155,75	149,88	164,84	149,18	156,92	151,59	142,01	174,89
Rb	35,20	40,73	37,11	59,42	41,84	53,15	55,01	45,52
Se	50,75	36,87	37,87	46,49	38,37	54,64	54,63	73,08
Sr	40,18	24,56	47,72	28,81	67,46	55,48	47,25	39,26
Y	33,11	28,63	18,42	44,20	35,71	43,30	27,97	17,35
Zn	95,63	77,96	82,63	75,61	93,38	95,52	78,99	68,27
Zr	6,82	14,39	31,32	17,98	30,57	8,54	20,31	31,54
Amostras contaminadas com Cd								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	46,32	13,64	42,23	16,60	61,63	59,64	21,67	22,08
Ca	1693,49	747,87	733,07	1102,64	1690,97	815,44	1049,70	1307,76
Cd	105,92	98,20	71,31	116,51	92,67	130,47	60,99	68,54
Cl	30410,85	33296,39	33629,27	31199,41	29353,25	37662,56	34517,78	32952,44
Cr	85,66	71,73	73,38	52,14	69,06	50,69	144,41	25,87
Cu	199,95	197,09	205,91	192,39	175,07	206,83	198,30	214,12
Fe	169,38	188,53	124,74	136,37	138,54	178,44	165,49	158,59
Nb	18,05	23,72	23,21	16,32	23,55	13,75	31,15	37,46
Rb	48,45	30,13	30,55	33,94	54,76	46,31	44,78	54,70
Se	47,44	65,40	69,08	53,52	64,60	48,36	62,58	63,58
Sr	44,89	41,87	50,01	26,18	49,02	48,33	38,89	40,20
Y	46,17	29,42	20,08	30,93	45,96	34,98	29,56	12,09
Zn	101,41	83,41	88,39	54,69	64,84	88,29	78,69	82,44
Zr	21,95	21,77	24,71	24,90	27,99	31,90	14,13	21,15

Tabela 12 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).

Amostras contaminadas com Cr III								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	44,82	33,99	33,89	26,26	23,46	36,94	32,99	28,32
Ca	1495,18	2185,13	1111,66	1177,42	1206,50	1452,28	1042,10	1042,97
Cd	63,31	29,65	67,66	92,65	74,89	53,62	110,33	101,47
Cl	33184,75	36388,32	28806,62	32021,03	31363,55	33812,51	27942,78	32446,75
Cr	135,86	117,65	87,36	102,01	82,82	96,35	112,27	101,51
Cu	182,16	197,30	211,20	206,91	210,97	201,86	212,45	197,72
Fe	171,94	185,82	197,15	115,22	169,64	133,14	112,31	169,29
Nb	23,29	30,08	16,10	18,08	20,70	24,64	20,16	13,00
Rb	53,28	32,21	28,93	35,52	38,37	42,30	62,88	43,82
Se	76,87	46,63	42,51	38,33	32,37	24,49	49,46	40,66
Sr	36,11	25,59	41,44	38,21	61,59	47,95	34,62	48,97
Y	29,17	53,79	32,69	20,44	13,16	29,08	16,07	22,82
Zn	70,87	77,57	60,58	110,03	94,56	101,26	80,11	100,31
Zr	21,35	32,60	18,79	22,83	21,17	28,58	25,82	19,33
Amostras contaminadas com Cr VI								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	39,14	42,49	36,16	21,75	33,94	26,34	43,70	27,13
Ca	1528,94	797,49	1574,57	863,93	1996,25	1156,32	2063,40	1494,23
Cd	80,61	69,13	82,99	88,96	65,59	44,51	83,22	48,64
Cl	37714,42	29689,88	32347,91	32332,91	37476,48	25633,44	30676,08	31770,85
Cr	75,47	180,12	141,21	136,65	80,53	134,96	102,40	129,06
Cu	180,18	196,26	187,79	203,99	170,72	179,23	200,73	191,06
Fe	108,53	150,37	157,63	163,01	124,33	127,78	165,00	113,78
Nb	15,04	18,53	17,19	33,32	28,17	22,60	18,65	15,47
Rb	43,03	39,22	35,54	45,48	28,88	57,18	44,53	33,01
Se	60,91	57,69	46,32	64,96	23,16	28,92	49,18	29,35
Sr	36,08	23,57	36,20	29,06	55,33	55,13	46,69	54,72
Y	38,92	38,44	23,32	41,13	43,44	33,35	11,51	27,36
Zn	61,81	106,44	61,64	96,23	110,11	64,35	95,41	87,73
Zr	30,14	28,44	39,50	23,65	39,30	38,10	25,24	33,06
Amostras contaminadas com Pb								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	44,02	51,59	54,38	16,87	37,58	38,84	44,25	43,03
Ca	1705,51	867,19	1322,77	974,67	828,26	1166,55	1492,38	1305,25
Cd	92,82	96,05	77,05	86,07	37,69	78,26	62,19	66,31
Cl	33546,95	35154,00	29102,59	34289,29	30972,95	30845,19	31194,22	32675,91
Cr	99,41	51,49	80,14	55,59	57,36	58,06	95,26	82,21
Cu	177,63	201,64	168,52	219,71	175,45	200,35	181,66	181,99
Fe	153,99	123,63	174,62	155,23	162,23	158,31	172,62	150,68
Nb	28,45	17,50	15,47	21,30	23,54	21,06	13,14	5,09
Pb	208,70	161,47	120,05	185,78	204,04	148,46	144,20	186,94
Rb	49,43	61,24	38,43	41,84	43,46	37,04	35,03	30,97
Se	63,42	59,40	58,42	44,73	58,90	76,34	32,90	56,89
Sr	47,96	52,33	46,27	34,16	50,75	52,67	56,15	54,44
Y	30,72	20,22	10,50	28,47	22,53	25,04	30,38	35,18
Zn	75,16	98,66	91,73	105,48	57,24	79,33	94,95	81,75
Zr	22,16	14,61	26,57	29,07	17,19	17,30	30,87	23,22

Tabela 13 - Lixiviação dos elementos (mg/L) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).

Amostras contaminadas com Zn								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	24,08	41,74	15,70	44,88	19,46	45,36	45,18	38,05
Ca	1173,58	1229,74	1924,79	2629,40	1481,40	1313,46	1824,52	1721,40
Cd	74,31	70,24	96,72	107,57	64,43	102,09	99,69	58,40
Cl	29634,71	33967,41	33800,98	34023,01	28587,71	28916,33	30909,92	31622,41
Cr	96,30	83,13	83,67	86,40	92,21	67,44	110,11	90,58
Cu	199,27	201,77	190,77	217,14	208,98	201,29	186,73	215,86
Fe	133,37	142,85	145,28	171,24	135,84	116,10	163,33	191,95
Nb	21,14	7,84	23,52	15,45	13,81	14,90	28,81	27,79
Rb	37,39	33,64	38,17	25,93	42,32	41,15	41,59	41,83
Se	41,51	38,97	37,54	45,35	25,95	39,52	51,58	57,32
Sr	49,62	28,29	53,41	48,84	51,78	36,12	28,58	56,58
Y	17,45	42,21	25,50	32,83	32,46	32,03	28,17	29,64
Zn	87,65	99,61	93,24	97,23	89,48	81,01	86,32	66,32
Zr	23,51	26,64	21,90	18,30	15,37	27,89	18,12	36,28

Os resultados também podem ser apresentados em mg/Kg, dependendo da comparação que se deseja fazer. Para isso, utiliza-se a equação (5):

$$C_m = \frac{C_e \cdot 10^{-3} \cdot V_u}{M_s} \cdot DF \quad (5)$$

C_m = concentração do elemento (mg/g)

C_e = concentração medida (ppb)

V_u = volume filtrado (L)

M_s = massa da amostra (g)

DF = fator de diluição, considerado 1.

As Tabelas 14 e 15 abaixo apresentam os elementos liberados durante o ensaio de tanque, em mg/Kg, ao longo dos 64 dias de ensaio para as amostras sem contaminação e contaminadas com **Cd**, **Cr III**, **Cr VI**, **Pb** e **Zn**.

Tabela 14 - Lixiviação dos elementos (mg/Kg) ao longo dos 64 dias de ensaio.

Amostras sem contaminação								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	97,53	89,69	117,98	103,84	151,29	42,69	70,18	52,03
Ca	4722,84	3143,48	3499,35	4414,17	6836,30	2897,89	3794,25	2628,88
Cd	242,52	174,05	210,21	100,26	234,30	217,88	170,20	254,72
Cl	88717,89	79246,04	74304,42	88819,21	111427,82	84483,72	88496,49	71333,01
Cr	230,40	150,08	198,51	127,50	116,45	205,15	188,67	155,52
Cu	578,46	477,09	542,50	486,67	713,48	519,49	459,81	513,17
Fe	653,96	378,59	379,25	401,64	424,00	298,44	365,26	344,53
Nb	53,38	70,61	43,32	38,07	50,80	70,37	42,16	68,19
Pb	6922,40	6661,16	7326,27	6630,31	6974,27	6737,51	6311,38	7772,84
Rb	123,81	104,39	97,89	153,86	148,64	136,22	148,07	105,01
Se	178,50	94,51	99,91	120,38	136,31	140,06	147,05	168,61
Sr	141,34	62,94	125,89	74,59	239,67	142,19	127,20	90,57
Y	116,47	73,38	48,58	114,45	126,87	110,97	75,29	40,02
Zn	336,36	199,81	217,98	195,79	331,74	244,81	212,64	157,50
Zr	23,97	36,88	82,62	46,56	108,60	21,90	54,66	72,76
Amostras contaminadas com Cd								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	122,54	35,15	110,82	43,91	219,73	146,38	55,10	54,14
Ca	4480,49	1927,26	1923,59	2917,27	6029,10	2001,47	2669,61	3206,78
Cd	280,24	253,06	187,12	308,24	330,39	320,24	155,11	168,06
Cl	80458,63	85805,07	88244,08	82544,94	104657,82	92441,19	87786,13	80802,91
Cr	226,62	184,85	192,55	137,94	246,23	124,41	367,26	63,44
Cu	529,01	507,91	540,31	509,02	624,19	507,67	504,32	525,04
Fe	448,12	485,85	327,32	360,80	493,97	437,97	420,86	388,87
Nb	47,76	61,11	60,91	43,18	83,95	33,74	79,21	91,87
Rb	128,19	77,65	80,15	89,80	195,24	113,68	113,89	134,14
Se	125,50	168,55	181,28	141,60	230,31	118,70	159,15	155,91
Sr	118,77	107,90	131,23	69,25	174,78	118,61	98,90	98,58
Y	122,15	75,83	52,68	81,84	163,86	85,86	75,18	29,64
Zn	268,29	214,95	231,93	144,70	231,17	216,71	200,11	202,15
Zr	58,07	56,10	64,85	65,87	99,78	78,31	35,92	51,85
Amostras contaminadas com Cr III								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	158,16	88,18	88,03	65,90	82,80	92,42	83,67	69,82
Ca	5276,61	5668,76	2887,42	2955,09	4257,86	3633,55	2642,93	2571,77
Cd	223,42	76,91	175,73	232,53	264,29	134,15	279,82	250,21
Cl	117111,89	94400,19	74822,39	80366,50	110684,72	84597,37	70867,37	80007,39
Cr	479,45	305,22	226,92	256,02	292,26	241,06	284,72	250,30
Cu	642,87	511,85	548,56	519,31	744,53	505,04	538,81	487,53
Fe	606,81	482,07	512,08	289,17	598,68	333,11	284,83	417,44
Nb	82,19	78,02	41,81	45,39	73,06	61,66	51,12	32,05
Rb	188,02	83,55	75,14	89,16	135,39	105,82	159,48	108,06
Se	271,27	120,97	110,42	96,21	114,25	61,27	125,45	100,26
Sr	127,43	66,39	107,62	95,89	217,34	119,97	87,80	120,75
Y	102,94	139,53	84,90	51,30	46,44	72,75	40,75	56,27
Zn	250,10	201,22	157,35	276,16	333,71	253,34	203,17	247,34
Zr	75,34	84,57	48,81	57,30	74,69	71,51	65,48	47,66

Tabela 15 - Lixiviação dos elementos (mg/Kg) ao longo dos 64 dias de ensaio (cont).

Amostras contaminadas com Cr VI								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	137,54	104,00	95,05	53,73	119,29	61,79	112,56	65,07
Ca	5373,54	1951,78	4138,51	2133,99	7015,92	2712,78	5315,25	3583,69
Cd	283,30	169,19	218,13	219,75	230,53	104,43	214,37	116,66
Cl	132549,29	72663,57	85021,20	79865,16	131713,06	60137,09	79020,70	76197,64
Cr	265,24	440,84	371,15	337,53	283,01	316,62	263,78	309,53
Cu	633,25	480,33	493,58	503,87	600,00	420,48	517,08	458,22
Fe	381,42	368,02	414,30	402,64	436,96	299,78	425,02	272,87
Nb	52,85	45,36	45,17	82,31	99,02	53,02	48,04	37,11
Rb	151,21	95,99	93,40	112,35	101,51	134,14	114,72	79,17
Se	214,06	141,18	121,75	160,45	81,41	67,84	126,68	70,40
Sr	126,79	57,68	95,15	71,77	194,45	129,33	120,26	131,23
Y	136,80	94,07	61,28	101,60	152,69	78,25	29,64	65,62
Zn	217,23	260,50	162,01	237,70	386,99	150,97	245,77	210,41
Zr	105,92	69,61	103,81	58,42	138,13	89,38	65,01	79,28
Amostras contaminadas com Pb								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	155,77	126,11	148,24	45,17	133,14	94,12	120,65	101,96
Ca	6035,53	2119,95	3606,27	2609,46	2934,32	2826,94	4068,68	3092,77
Cd	328,46	234,80	210,07	230,44	133,53	189,64	169,55	157,12
Cl	118717,43	85937,98	79342,52	91801,50	109729,79	74747,91	85044,95	77425,32
Cr	351,81	125,87	218,48	148,83	203,22	140,71	259,70	194,81
Cu	628,59	492,93	459,43	588,23	621,58	485,51	495,26	431,23
Fe	544,94	302,24	476,07	415,60	574,73	383,64	470,60	357,03
Nb	100,69	42,79	42,17	57,03	83,38	51,02	35,81	12,05
Pb	9275,60	7176,31	5335,64	8256,71	9068,31	6598,31	6408,67	8308,27
Rb	174,93	149,72	104,78	112,01	153,96	89,75	95,51	73,38
Se	224,44	145,22	159,26	119,74	208,67	185,01	89,69	134,81
Sr	169,71	127,93	126,14	91,45	179,80	127,62	153,09	129,00
Y	108,71	49,42	28,63	76,21	79,81	60,68	82,82	83,36
Zn	265,97	241,18	250,09	282,41	202,77	192,24	258,87	193,69
Zr	78,43	35,72	72,42	77,83	60,90	41,93	84,16	55,01
Amostras contaminadas com Zn								
	CZP IS	REF CZP IS	RCD IS	REF RCD IS	CZP V	REF CZP V	RCD V	REF RCD V
As	85,24	114,50	42,03	111,05	68,97	111,57	123,93	85,55
Ca	4154,25	3373,47	5152,09	6506,15	5249,70	3230,64	5005,12	3871,02
Cd	263,06	192,68	258,88	266,18	228,31	251,09	273,47	131,32
Cl	104901,64	93181,07	90475,23	84186,07	101307,50	71123,95	84793,61	71111,53
Cr	340,87	228,04	223,97	213,78	326,75	165,88	302,05	203,69
Cu	705,36	553,50	510,64	537,28	740,57	495,10	512,26	485,42
Fe	472,09	391,87	388,87	423,71	481,40	285,57	448,07	431,64
Nb	74,84	21,52	62,95	38,23	48,95	36,66	79,04	62,50
Rb	132,36	92,29	102,18	64,16	149,96	101,21	114,08	94,07
Se	146,95	106,89	100,49	112,20	91,96	97,21	141,50	128,89
Sr	175,64	77,61	142,95	120,85	183,48	88,85	78,41	127,23
Y	61,77	115,80	68,26	81,23	115,04	78,77	77,27	66,64
Zn	310,27	273,25	249,58	240,58	317,09	199,25	236,80	149,14
Zr	83,22	73,07	58,61	45,29	54,46	68,61	49,70	81,57

4.3.3. Liberação de Metal em função do pH

Com o objetivo de avaliar a fixação dos metais contaminantes nas amostras, as Figuras 15 a 19 abaixo apresentam os resultados da liberação acumulada dos metais **Cd** (Figura 15), **Cr** (Ilustrações 16 e 17), **Pb** (Figura 18) e **Zn** (Figura 19), em mg/L, em função do tempo, para as amostras respectivamente contaminadas com os metais. As linhas cheias correspondem às amostras contaminadas, enquanto as linhas pontilhadas correspondem às amostras de referência, sem contaminação. Também é apresentada no gráfico a variação no pH do lixiviado ao longo do ensaio para cada amostra, para demonstrar a possível relação entre esses dados.

A Figura 15 apresenta a liberação acumulada do **Cd** ao longo dos 64 dias de ensaio, bem como a variação do pH do lixiviado. Pode-se afirmar que o mecanismo que rege a lixiviação é o mesmo para as amostras com e sem contaminação, pois a curva traçada é similar, diferindo, na maioria dos casos, apenas na quantidade liberada. As amostras de RCD (c, g) apresentaram liberações muito semelhantes para as amostras contaminadas e sem contaminação. Para a REF RCD V (h) houve maior liberação na amostra sem contaminação. Quanto à variação do pH no lixiviado, fato semelhante acontece: de maneira geral, as curvas para amostras com e sem contaminação são muito semelhantes, com exceção da amostra REF CZP IS (b) contaminada, que apresentou queda no pH mais acentuada após 800 horas de ensaio.

Para as amostras contaminadas com **Cr III** (Figura 16), o mesmo comportamento foi observado, isto é, as curvas das amostras com e sem contaminação permaneceram semelhantes, diferindo apenas nos valores liberados. De fato, as amostras contaminadas apresentaram maiores liberações para todos os casos. Apenas nas primeiras horas para as amostras de granulometria similar ao RCD (c, d) houve liberação maior nas argamassas sem contaminação, mas isso se reverteu ao longo do ensaio. Analisando a variação do pH do lixiviado, com exceção da amostra REF RCD V (h), até 800 horas de ensaio os valores obtidos são muito semelhantes para amostras com e sem contaminação.

Nas amostras contaminadas com Cr VI (Figura 17), o comportamento das amostras com e sem contaminação permanece similar até aproximadamente 900 horas de ensaio. Comparando-se as amostras a base de CZP com suas respectivas referências (a, b, d, e), se pode observar que houve menor liberação com a CZP que com a areia normal, o que indica eficiência no emprego da CZP para fixação do Cr VI. A variação do pH do lixiviado mantém-se muito parecida nas amostras com e sem contaminação. Apenas a amostra contaminada de REF CZP IS apresentou queda mais acentuada no pH após 800 horas. A amostra RCD V sem contaminação, ao contrário do observado para a amostra contaminada, apresentou aumento no pH ao final do ensaio.

Para o **Pb** (Figura 18), as liberações das amostras com e sem contaminação ficaram muito similares. No caso do RCD IS (c), a amostra sem contaminação liberou maiores quantidades de metal pesado que a amostra contaminada. Mais uma vez, a variação do pH do lixiviado ao longo do ensaio mostrou-se semelhante nas primeiras 800 horas do ensaio. As amostras a base de Cimento Portland IS contaminadas apresentaram queda ligeiramente maior no pH após este período.

A Figura 19 apresenta a liberação acumulada do Zn ao longo do tempo. De modo geral, as amostras com e sem contaminação liberaram quantidades similares de metal pesado ao longo do ensaio. As amostras de CZP (a, e) apresentaram liberação ligeiramente superior para as amostras sem contaminação. O mesmo ocorreu para as referências a base de CP V ARI (f, h). A variação do pH ao longo do ensaio também se mostrou semelhante para as amostras contaminadas e sem contaminação. A amostra REF CZP IS contaminada apresentou queda no pH ao final do ensaio superior à amostra sem contaminação.

De maneira geral, a queda no pH do lixiviado durante o ensaio contribui para a maior liberação dos metais pesados. O ambiente alcalino contribui para a fixação destes à matriz cimentícia. Com a redução no pH, há maior facilidade na migração dos íons livres na matriz cimentícia para o lixiviado, isto é, a sua liberação. Este fato pode ser observado nas Figuras 15 a 19, pois a medida em que o pH decresce, há aumento na liberação acumulada de metais pesados, para qualquer contaminação.

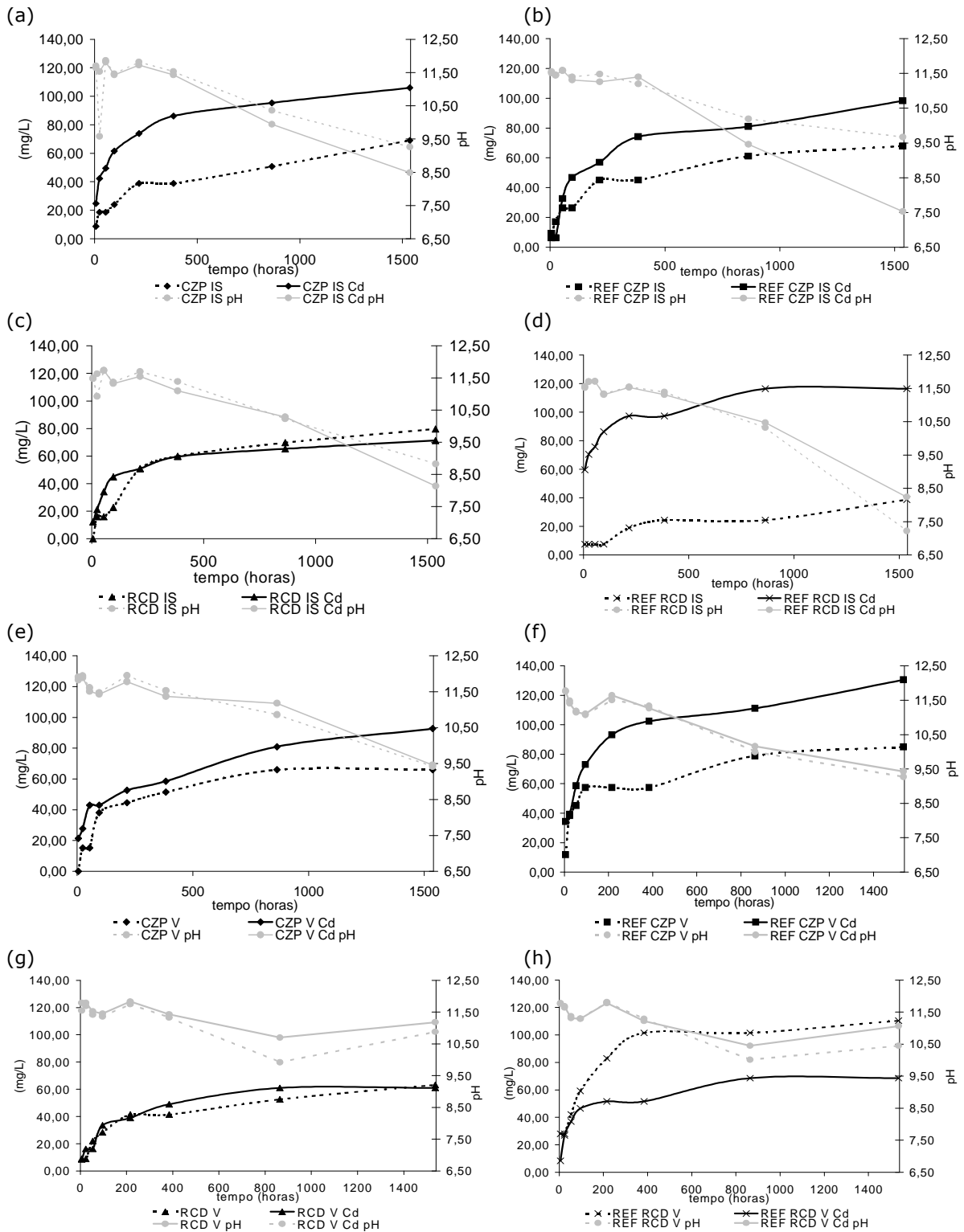


Figura 15 - Liberação acumulada de **Cd** (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cd**.

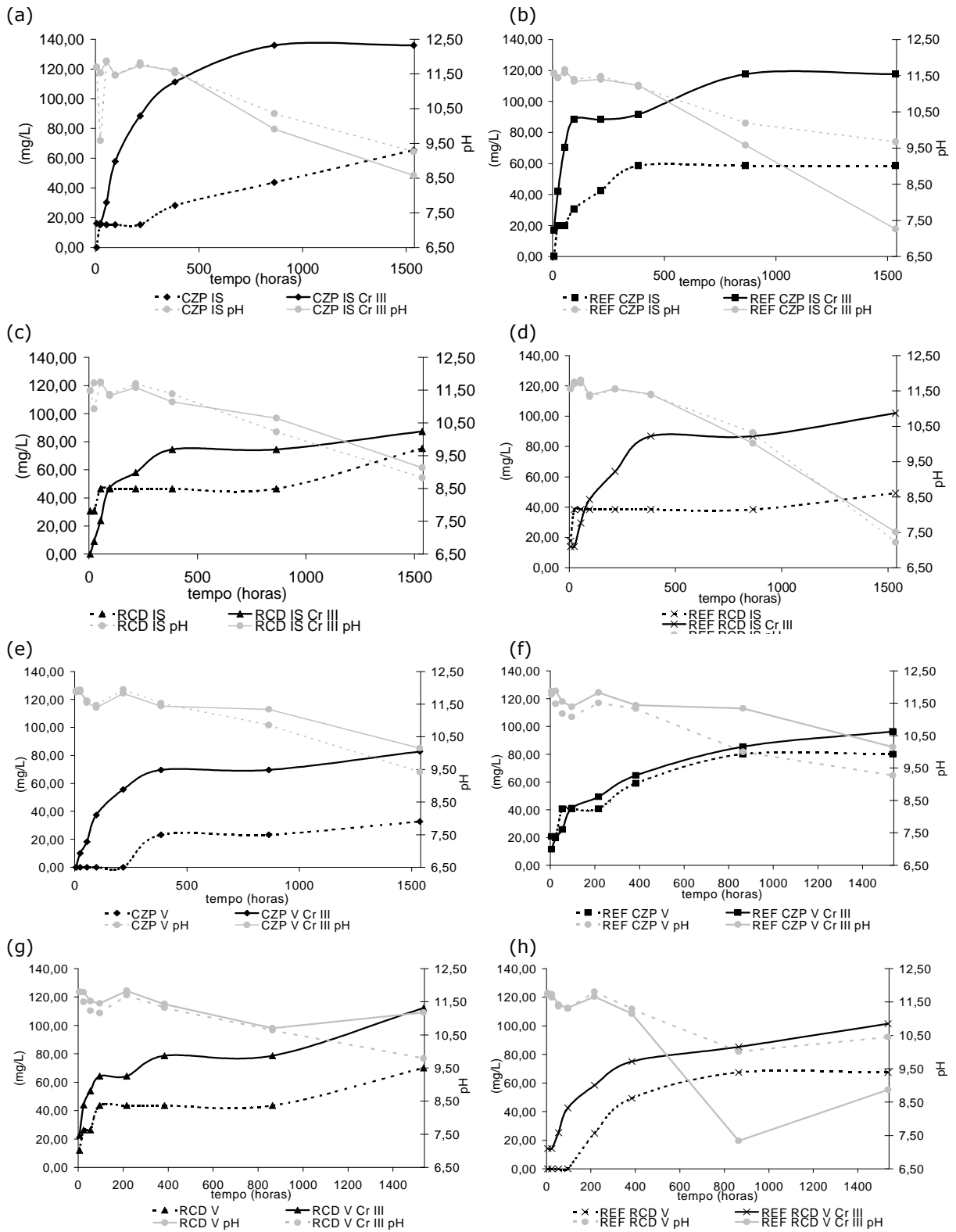


Figura 16 - Liberação acumulada de **Cr** (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cr III**.

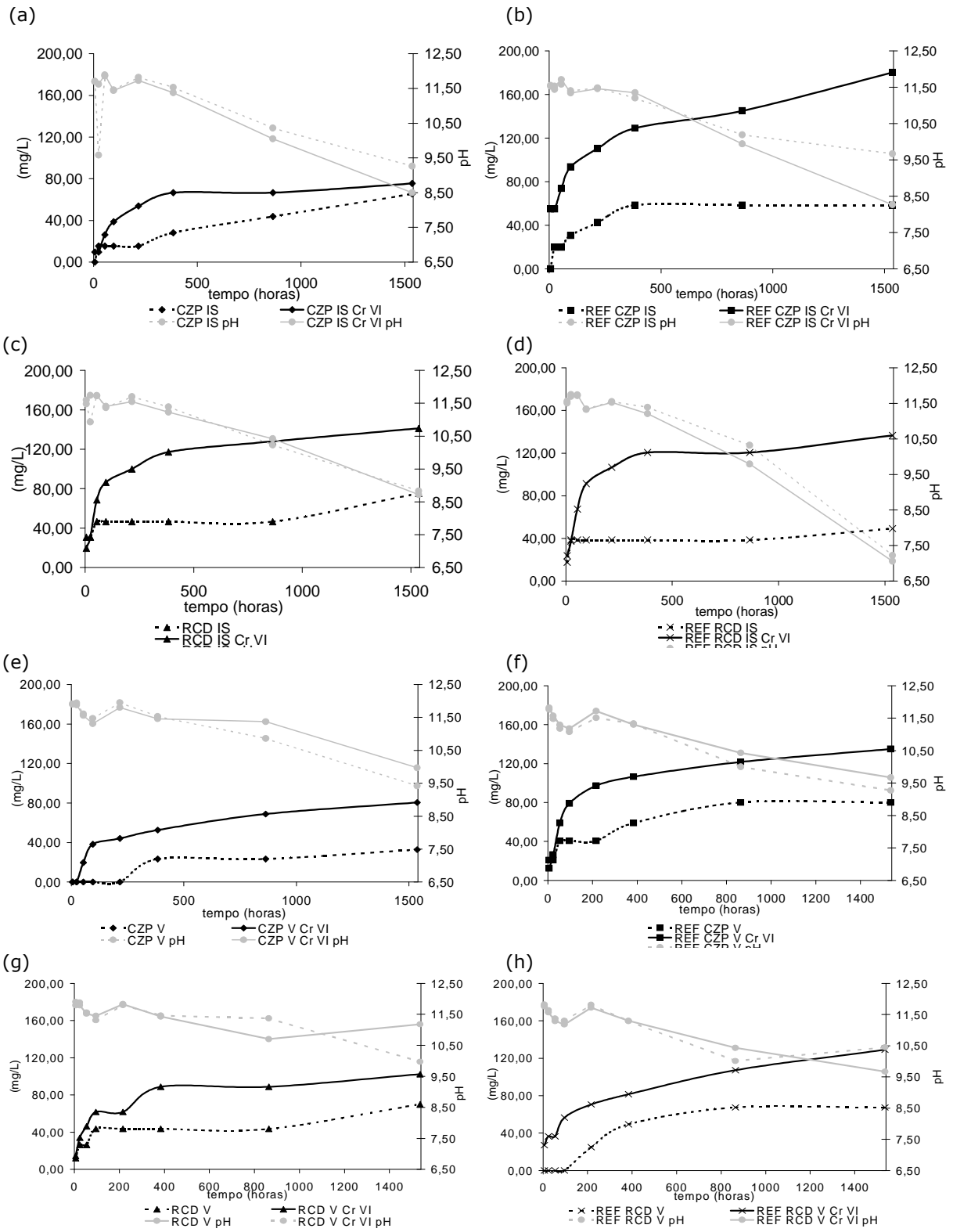


Figura 17 - Liberação acumulada de **Cr** (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Cr VI**.

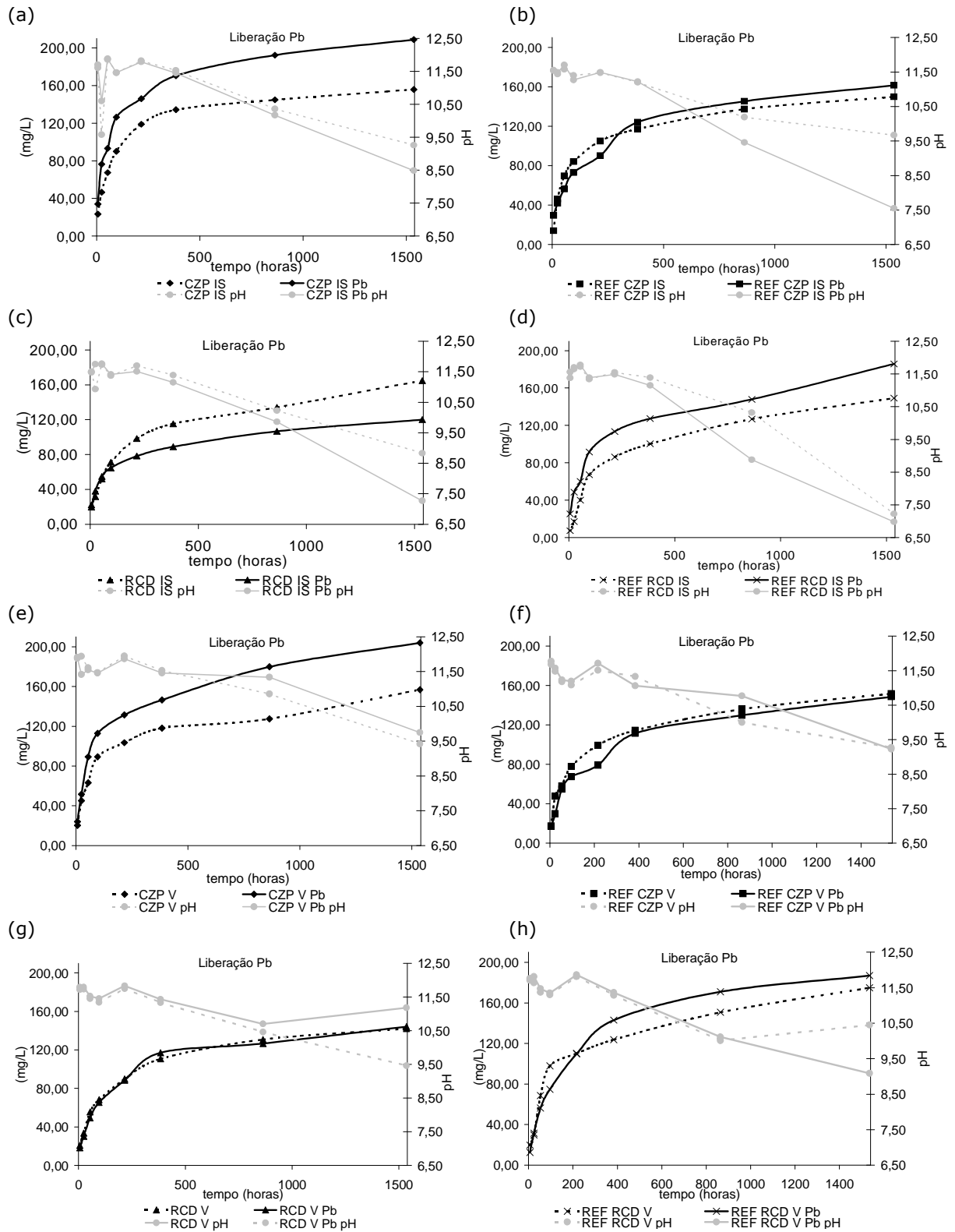


Figura 18 - Liberação acumulada de **Pb** (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Pb**.

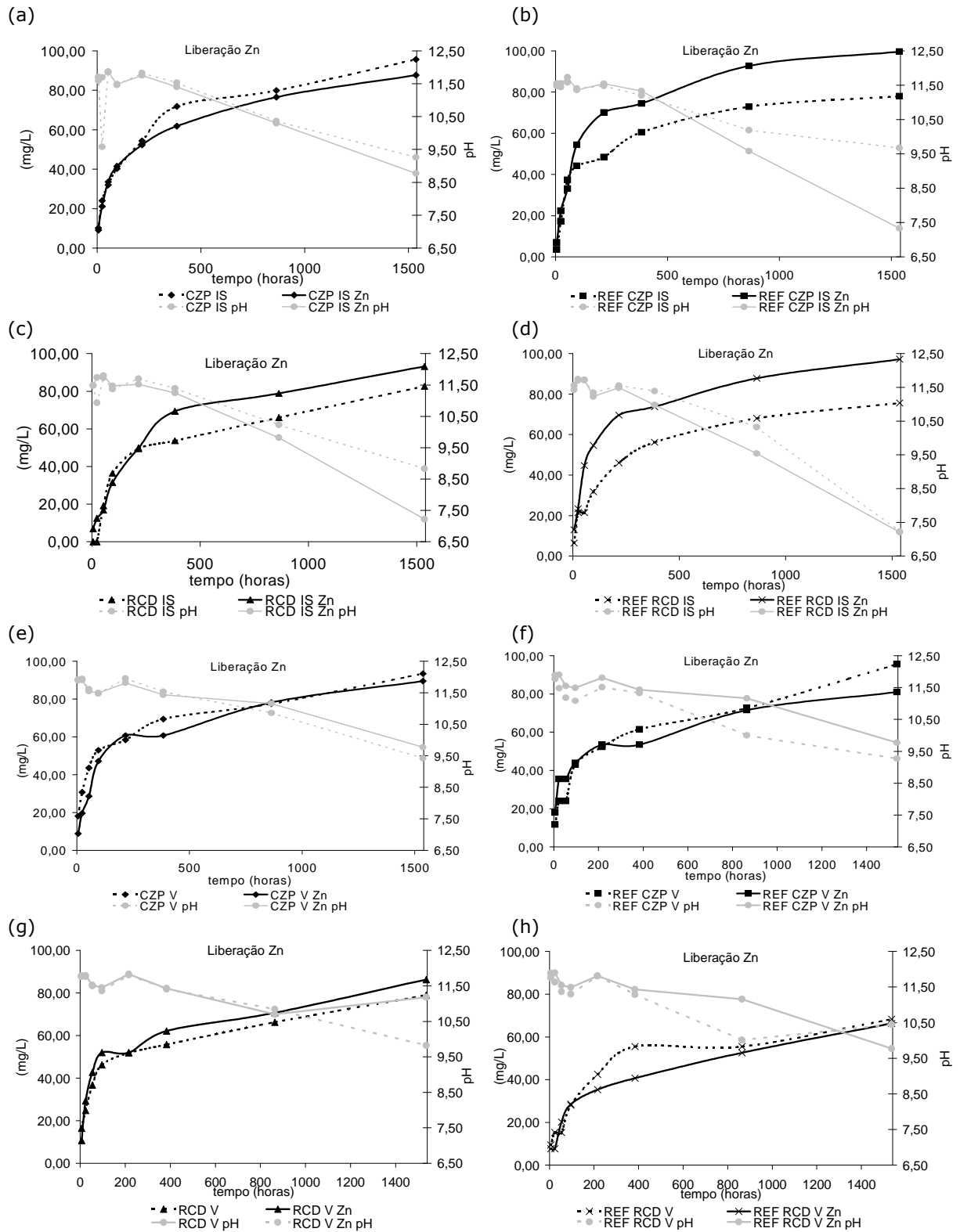


Figura 19 - Liberação acumulada de **Zn** (mg/L) em função do tempo e pH para as amostras (a) CZP IS; (b) REF CZP IS; (c) RCD IS; (d) REF RCD IS; (e) CZP V; (f) REF CZP V; (g) RCD V; (h) REF RCD V contaminadas com **Zn**.

4.3.4. Bi acumulado em função da raiz do tempo

Eighthy, Crimi, Whitehead, Zhang & Gress (1997) apresentam a equação (6) para calcular a liberação do elemento por área num determinado período.

$$B_i = \frac{C_i \cdot V}{1000 \cdot A} \quad (6)$$

B_i = liberação do elemento por unidade de área no período i (mg/m^2)

C_i = concentração do elemento no período (mg/L)

V = volume do lixiviante (L)

A = área superficial do material monolítico.

Para o **As** (Figura 20), as liberações ficaram abaixo de $2000 \text{ mg}/\text{m}^2$, com exceção das amostras contaminadas por **Cd** (Figura 20b). Para estas, as amostras de granulometria similar à CZP e CP V ARI e as amostras CZP e RCD e CP I S apresentaram maiores liberações. Nas amostras contaminadas com **Cr VI** (Figura 20d) e **Zn** (Figura 20f), as amostras RCD V apresentaram maiores liberações que as restantes.

A Figura 21 apresenta a liberação do **Ca** ao longo do tempo. Observa-se que as liberações máximas ficaram em torno de $80000 \text{ mg}/\text{m}^2$ ou valores pouco superiores a este, com exceção para a amostra REF RCD IS **Zn** (Figura 21f), que apresentou uma elevação abrupta na liberação próximo de $\sqrt{t} = 15$, com liberação acumulada de $120000 \text{ mg}/\text{m}^2$.

A Figura 22 apresenta a cinética de liberação do **Cd** ao longo da raiz do tempo. A liberação das amostras contaminadas com **Cd** foi ligeiramente superior às restantes, porém nenhuma das amostras analisadas teve liberação nula ao longo do tempo.

A liberação do **Cl** (Figura 23) foi a que se apresentou mais uniforme para as amostras analisadas. O **Cl** é considerado elemento inerte (MALVIYA & CHAUDHARY, 2006) e mostrou que, na presença de outros metais contaminantes, essa tendência não é alterada. Ao final do ensaio, foram observadas concentrações de $1.500.000 \text{ mg}/\text{m}^2$ liberados de **Cl**.

A liberação do **Cr** ao longo do ensaio está apresentada na Figura 24. De fato, foram observadas maiores quantidades liberadas nas amostras contaminadas com **Cr III** (Figura 24c), porém as amostras contaminadas com **Cr VI** (Figura 24d) não apresentaram liberação tão superior, como era de se esperar. As amostras sem contaminação apresentaram ao longo do ensaio as menores liberações. Isso denota que, na presença dos outros metais pesados (**Cd**, **Pb** e **Zn**), há uma tendência ao fenômeno da competição iônica (LAFORST & DUCHESNE, 2006) que promove maiores liberação de **Cr** que nas amostras sem contaminação.

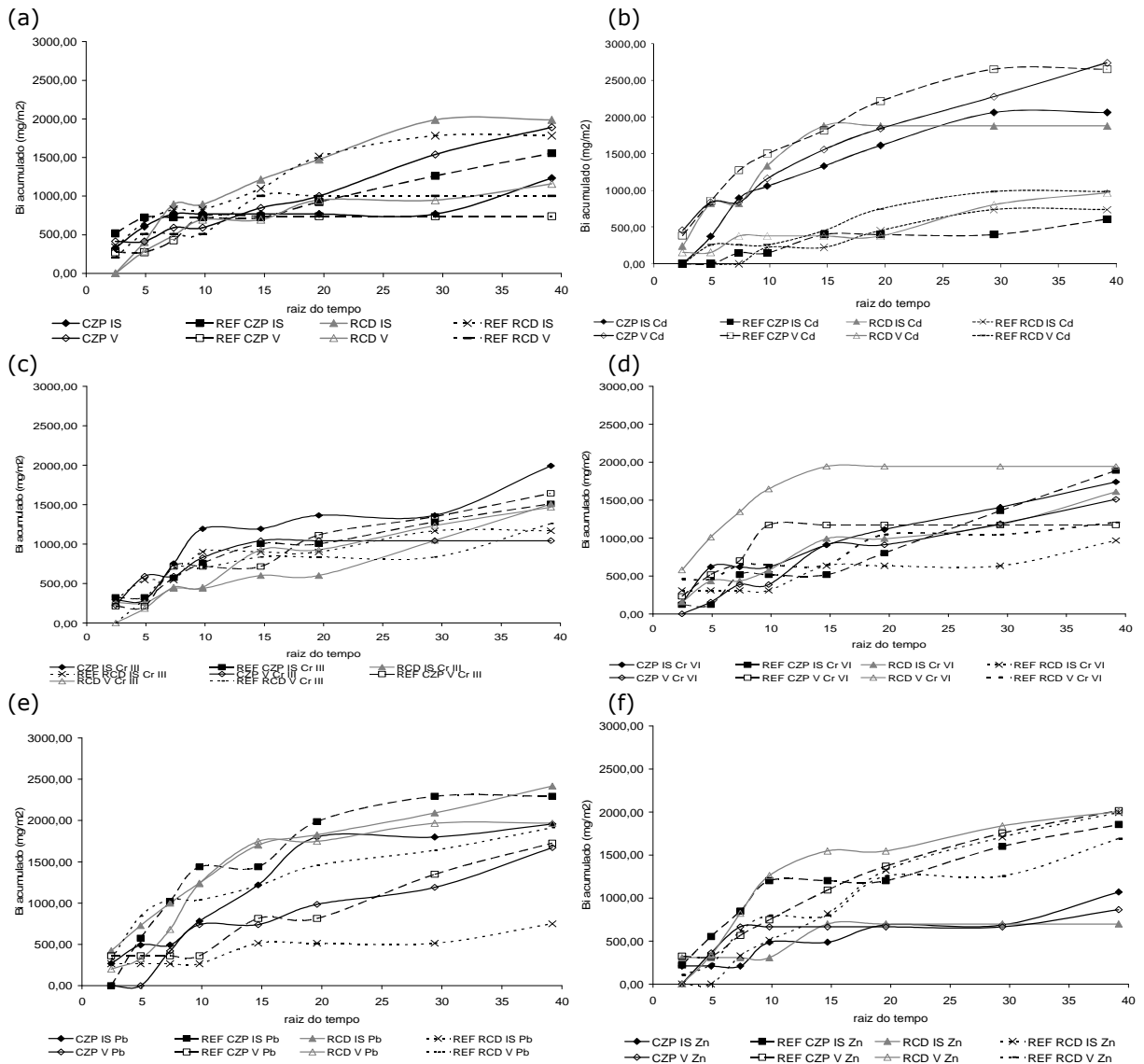


Figura 20 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do **As** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

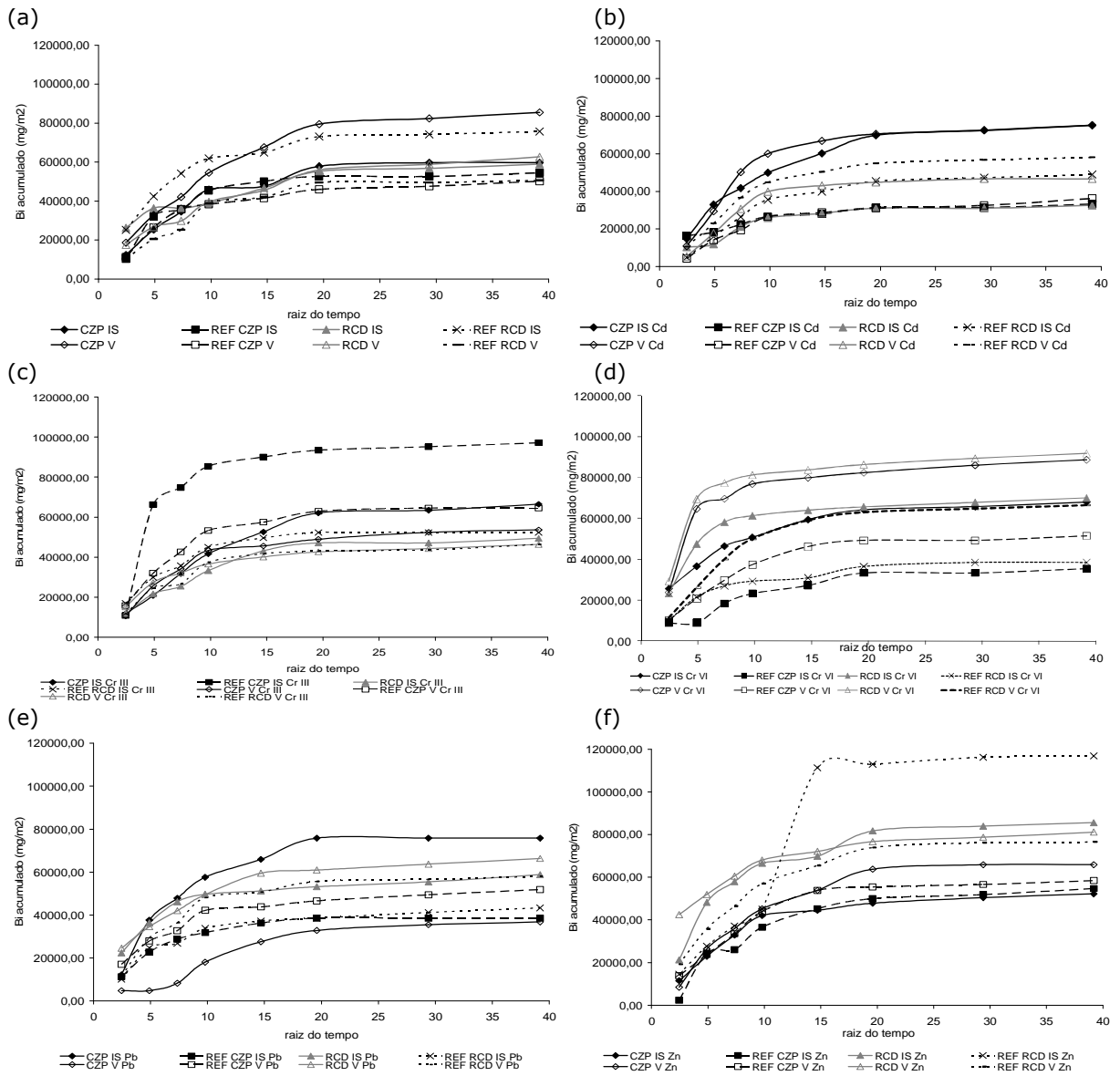


Figura 21 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Ca** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

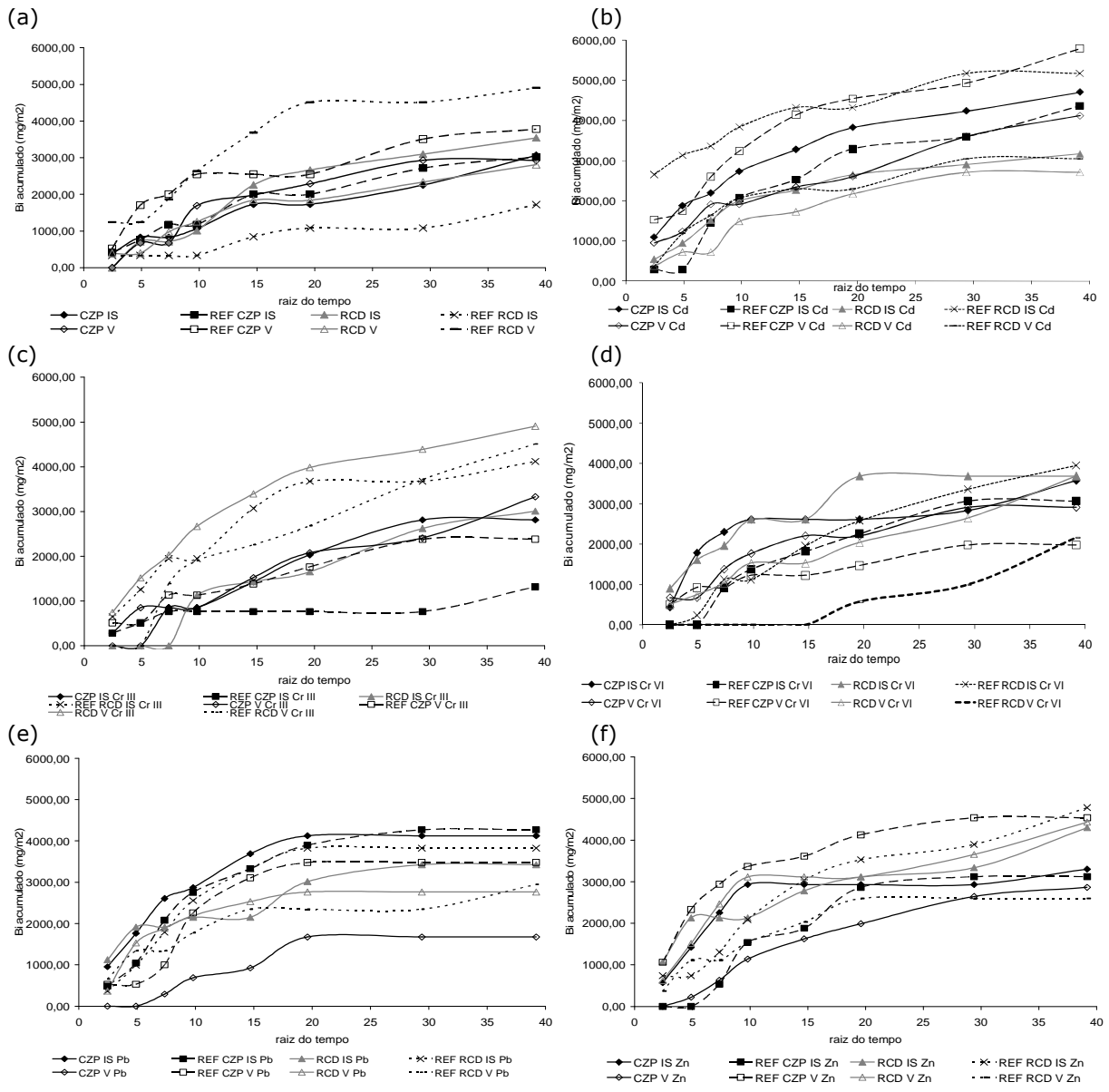


Figura 22 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Cd** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

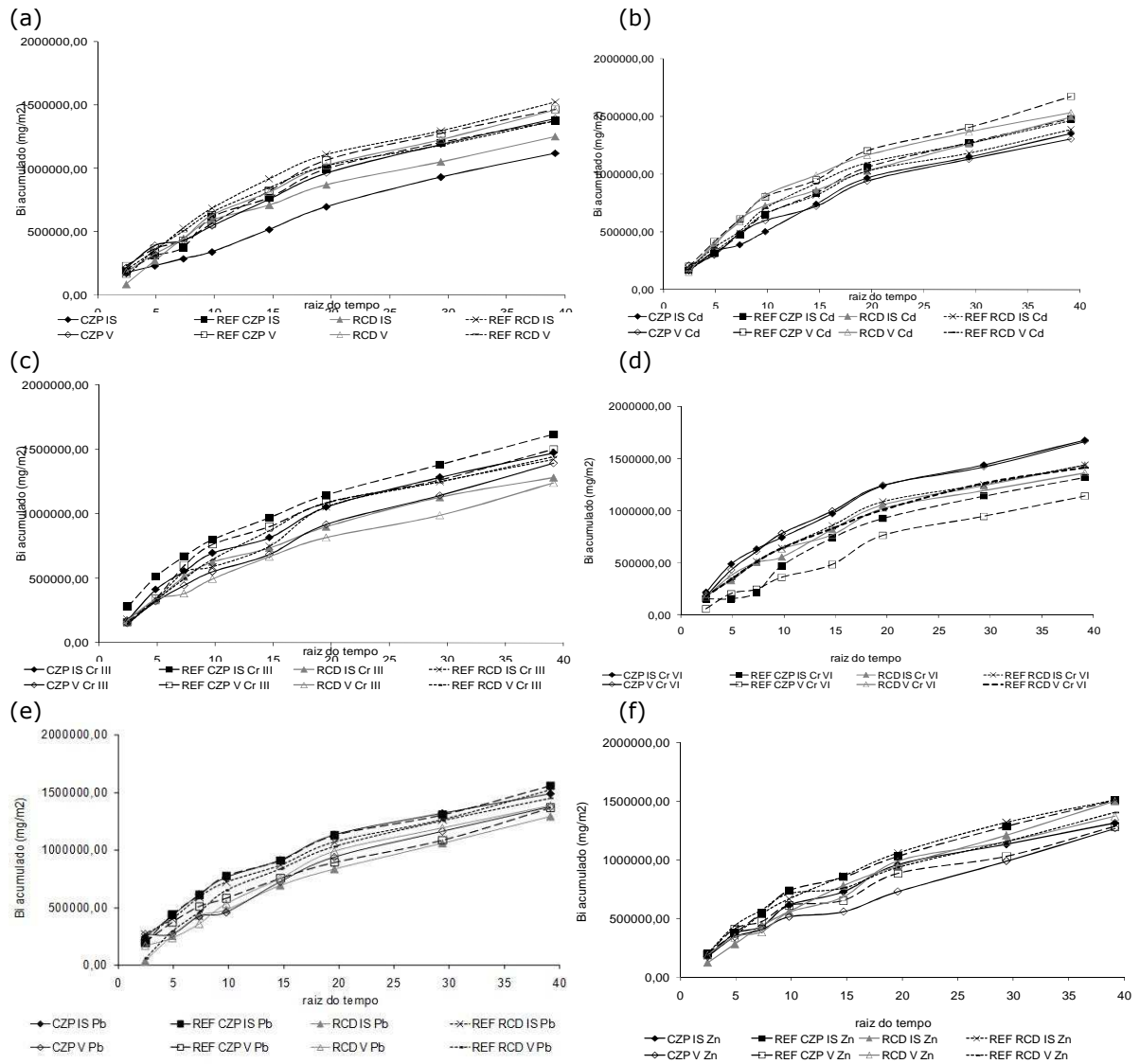


Figura 23 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Cl** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

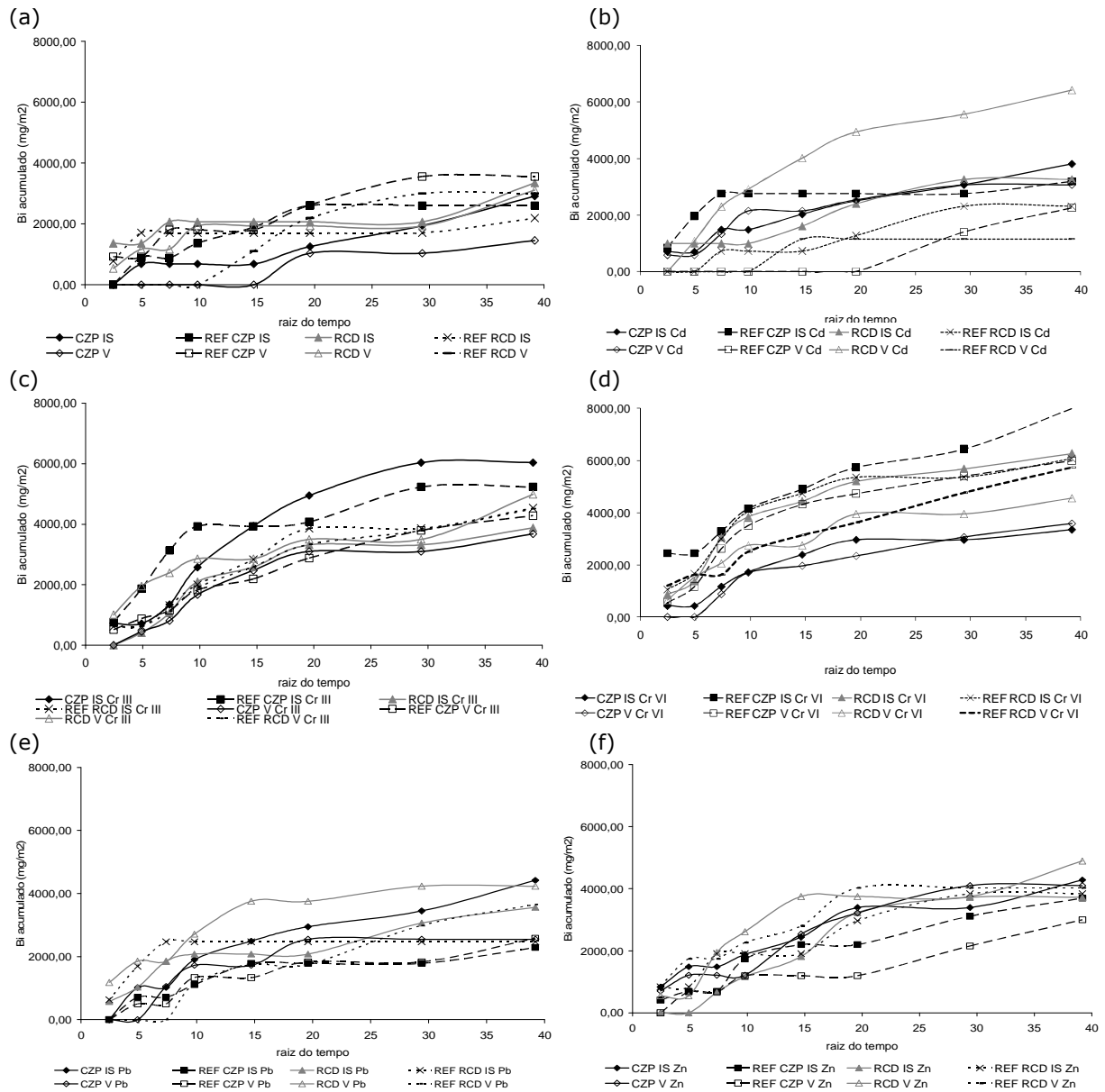


Figura 24 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Cr** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

Assim como para o **Cl**, a liberação do **Cu** (Figura 25) também apresentou-se uniforme em todo os casos, tendo como valores máximos de liberação números abaixo de 100.000 mg/m². As curvas mostram-se ascendentes em todas as amostras, isto porque não houveram liberações de **Cu** nulas ao longo do ensaio.

O comportamento encontrado para o **Fe** (Figura 26) repete o observado para o **Cu**.

O **Nb** (Figura 27) apresentou, para as amostras sem contaminação (Figura 27a), maiores liberações para as amostras com agregado normal. Isso evidencia um possível

aprisionamento deste metal pelas estruturas da CZP e do RCD. Esse comportamento se repete com pelo menos uma amostra com agregado normal para as contaminações.

Na Figura 28, estão apresentados os resultados da liberação acumulada do **Rb** nas amostras. No geral, as curvas se apresentaram não-lineares, o que indica liberações descontínuas do elemento ao longo do ensaio. Enquanto que para a maioria das amostras a liberação ao final dos 64 dias se apresentou inferior a 2500 mg/m², para o **Zn** (Figura 28f) esta liberação permaneceu inferior a 1800 mg/m².

As curvas para o **Se** (Figura 29) mostraram-se mais lineares quando $\sqrt{t} > 20$, em todas as amostras. A maioria das liberações totais foram inferiores a 3.000 mg/m².

Para o **Sr** (Figura 30), as liberações das diferentes amostras contaminadas com **Cd** (Figura 30b) e **Pb** (Figura 30f) apresentaram-se uniformes independente do agregado empregado. De modo geral, as amostras a base de CP V ARI apresentaram maiores liberações, o que condiz com o fato de o CP V ARI apresentar maior concentração de SrO, conforme já mostrado anteriormente.

A Figura 31 apresenta as curvas de liberação do **Y** ao longo do tempo. Pode-se observar que, nas amostras contaminadas com **Pb** (Figura 31e), ao final do ensaio, os valores de liberação obtidos foram menores que para o restante.

Assim como o exposto para as outras amostras contaminadas, as amostras contaminadas com **Zn** (Figura 32) não apresentaram necessariamente liberações acumuladas maiores ao longo do ensaio que as amostras sem contaminação ou contaminadas por outros elementos.

A Figura 33 apresenta a liberação do **Zr** ao longo do tempo. A maioria das liberações ficou abaixo de 1500 mg/m² após 64 dias de ensaio, com exceção das amostras CZP V **Cr VI** e REF CZP V **Cr VI** (Figura 33d), e REF RCD V **Zn** (Figura 33f).

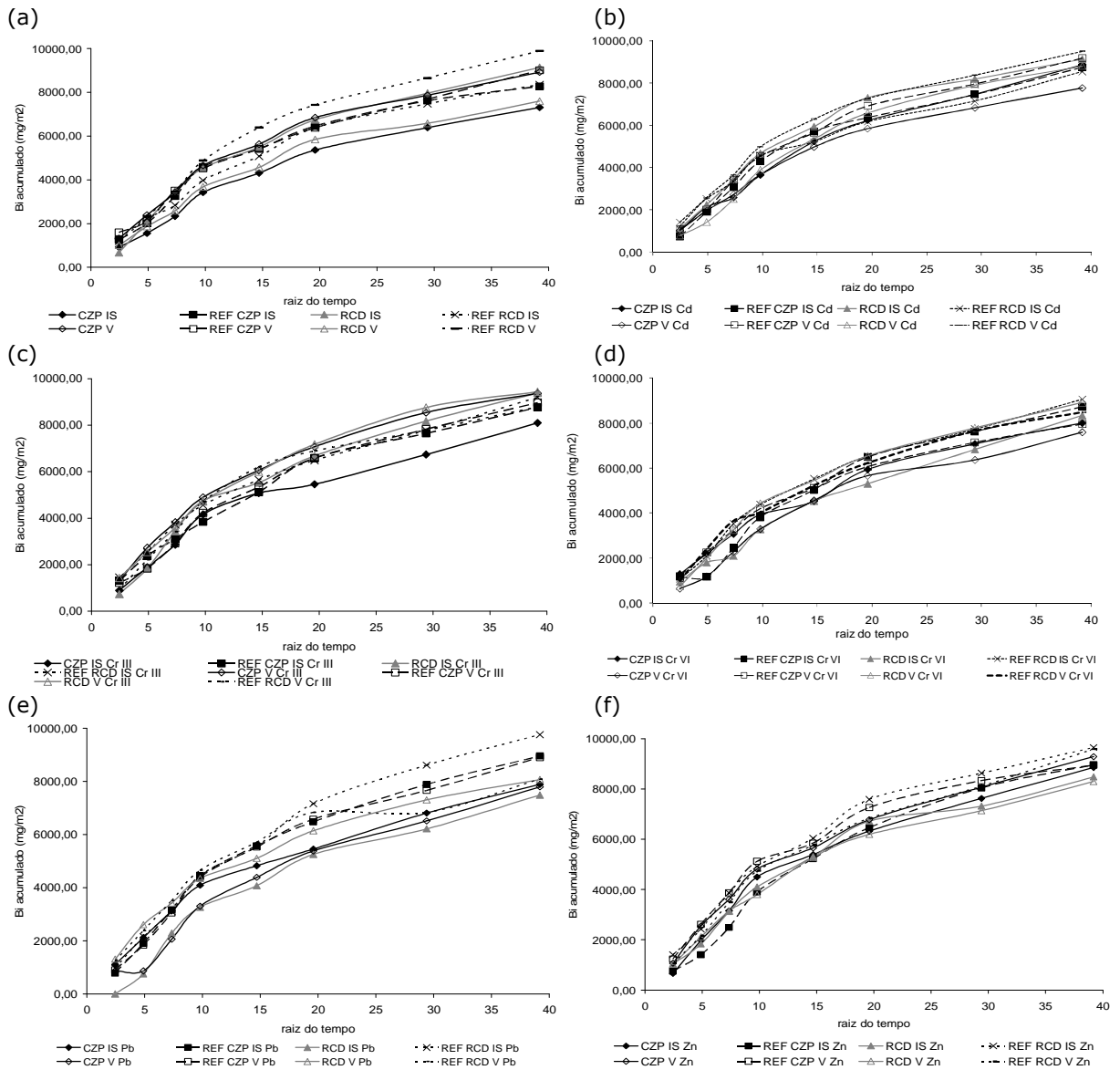


Figura 25 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Cu** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

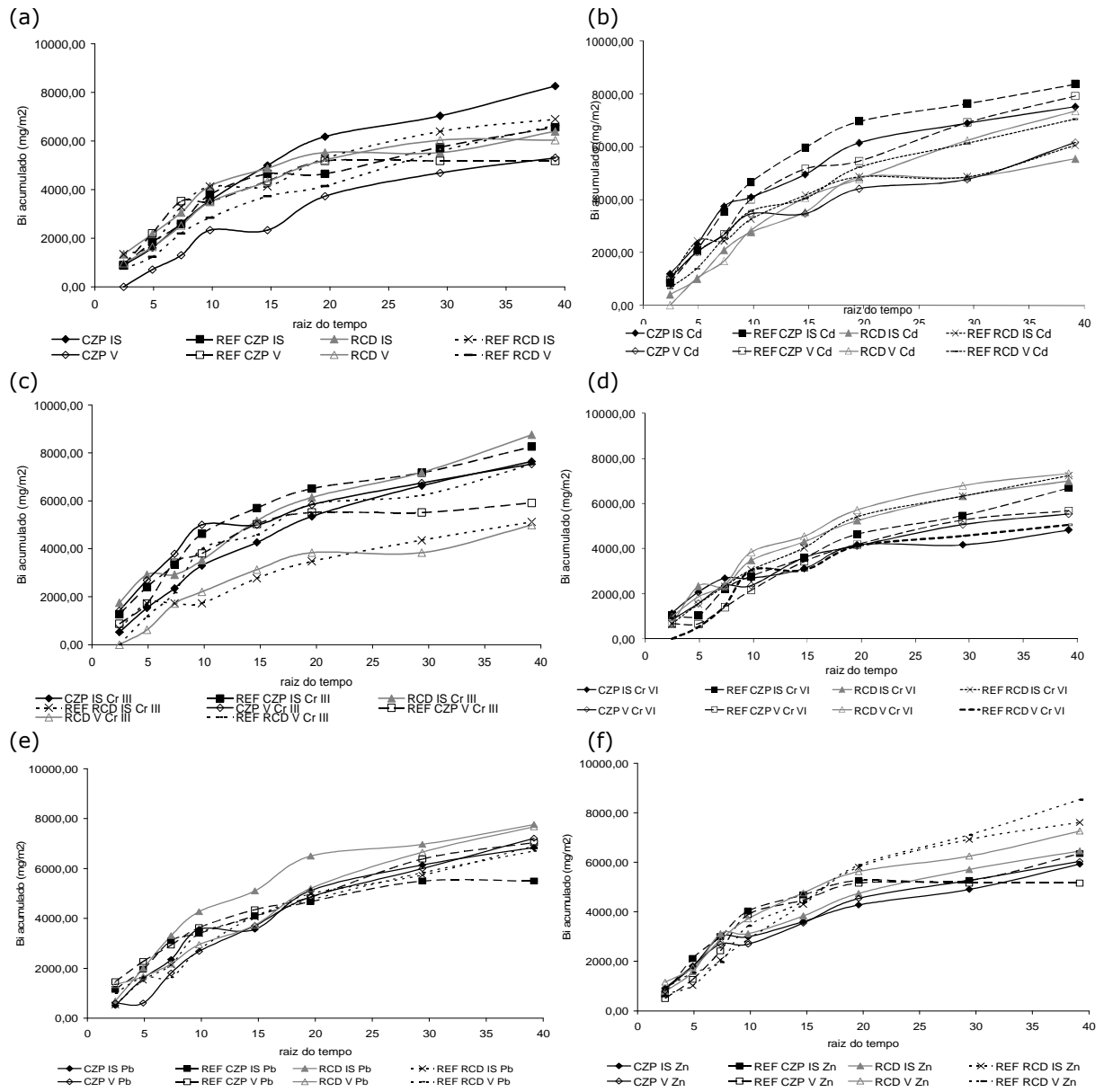


Figura 26 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do **Fe** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

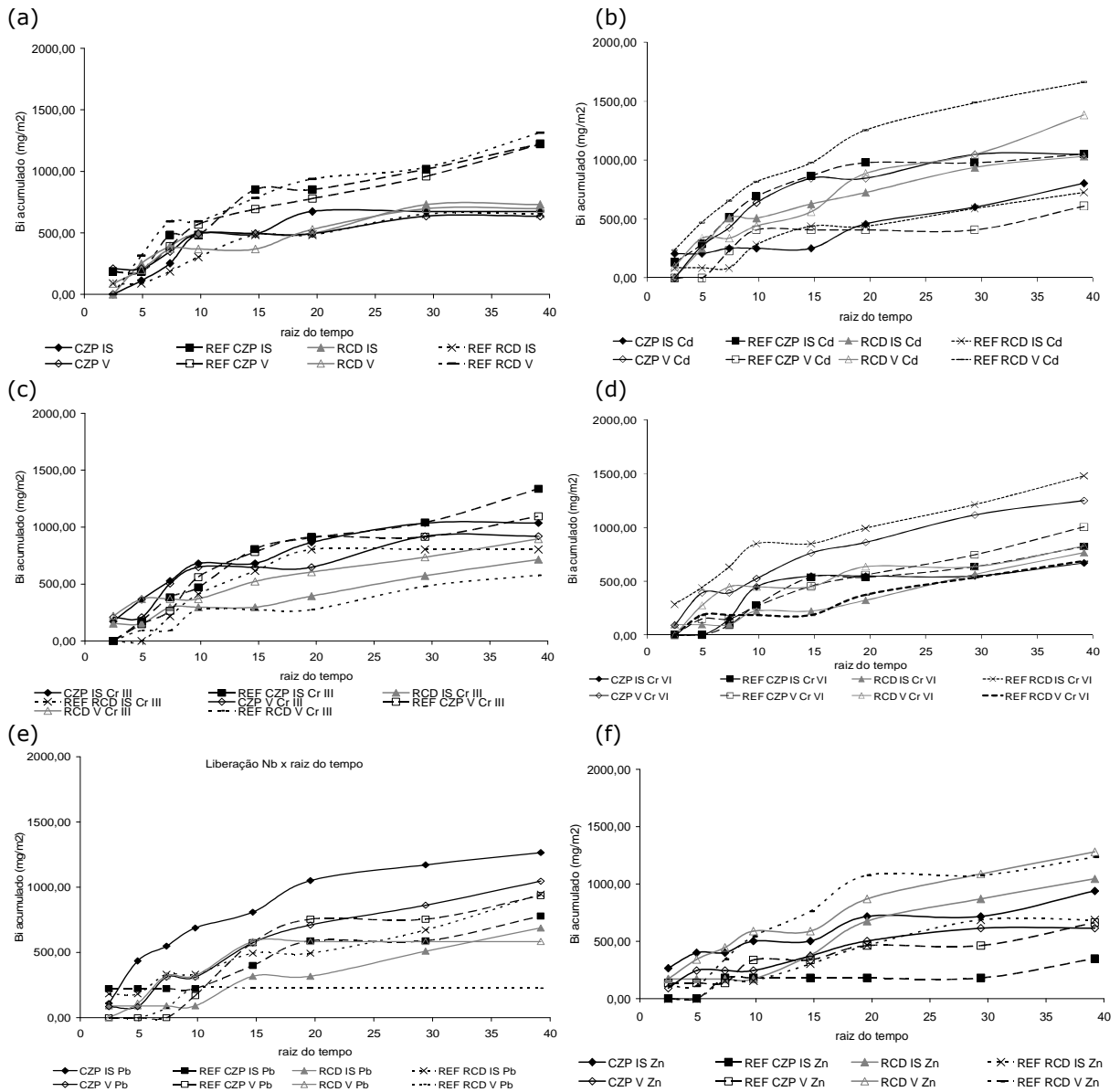


Figura 27 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do **Nb** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

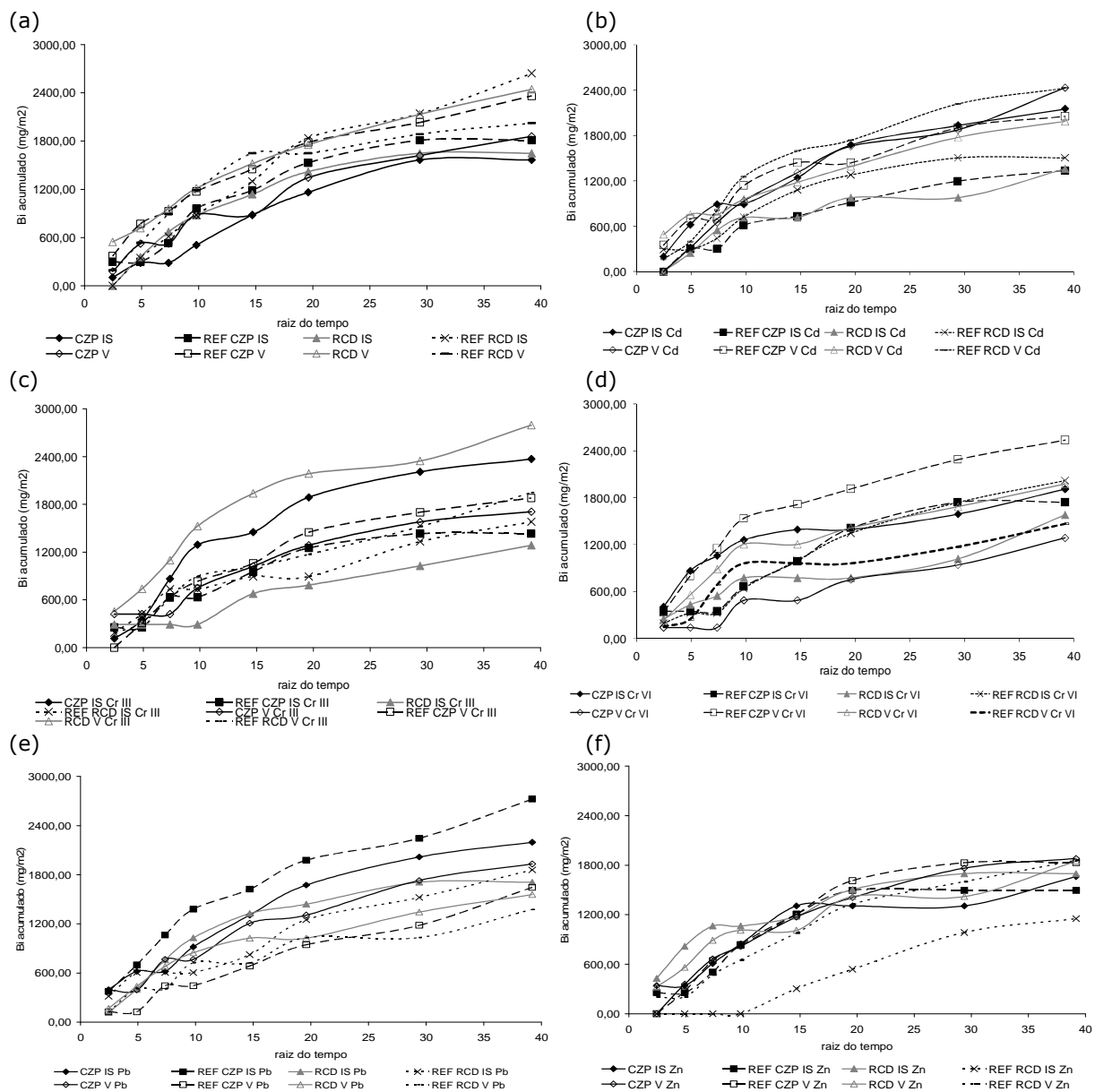


Figura 28 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Rb** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

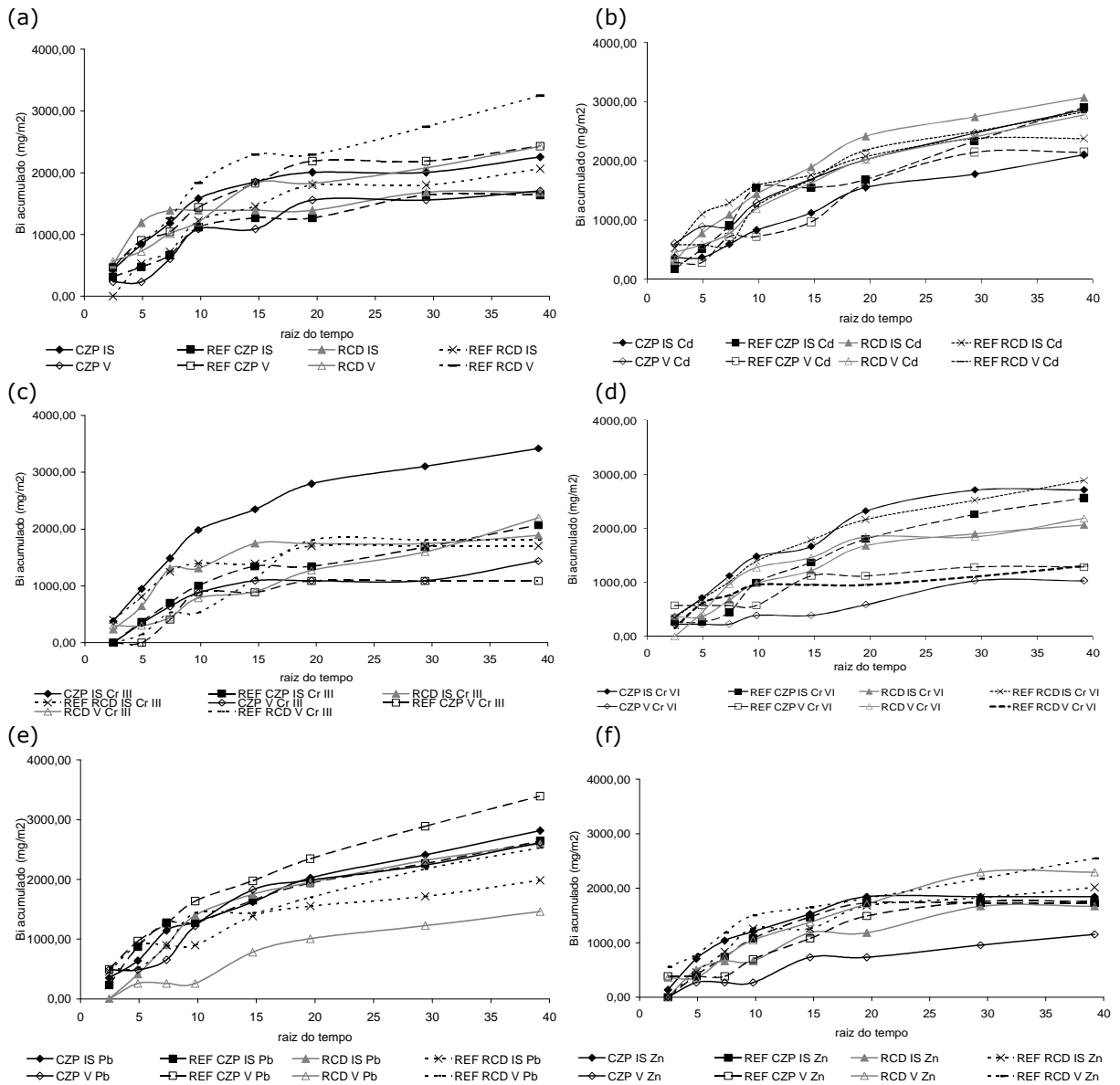


Figura 29 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Se** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

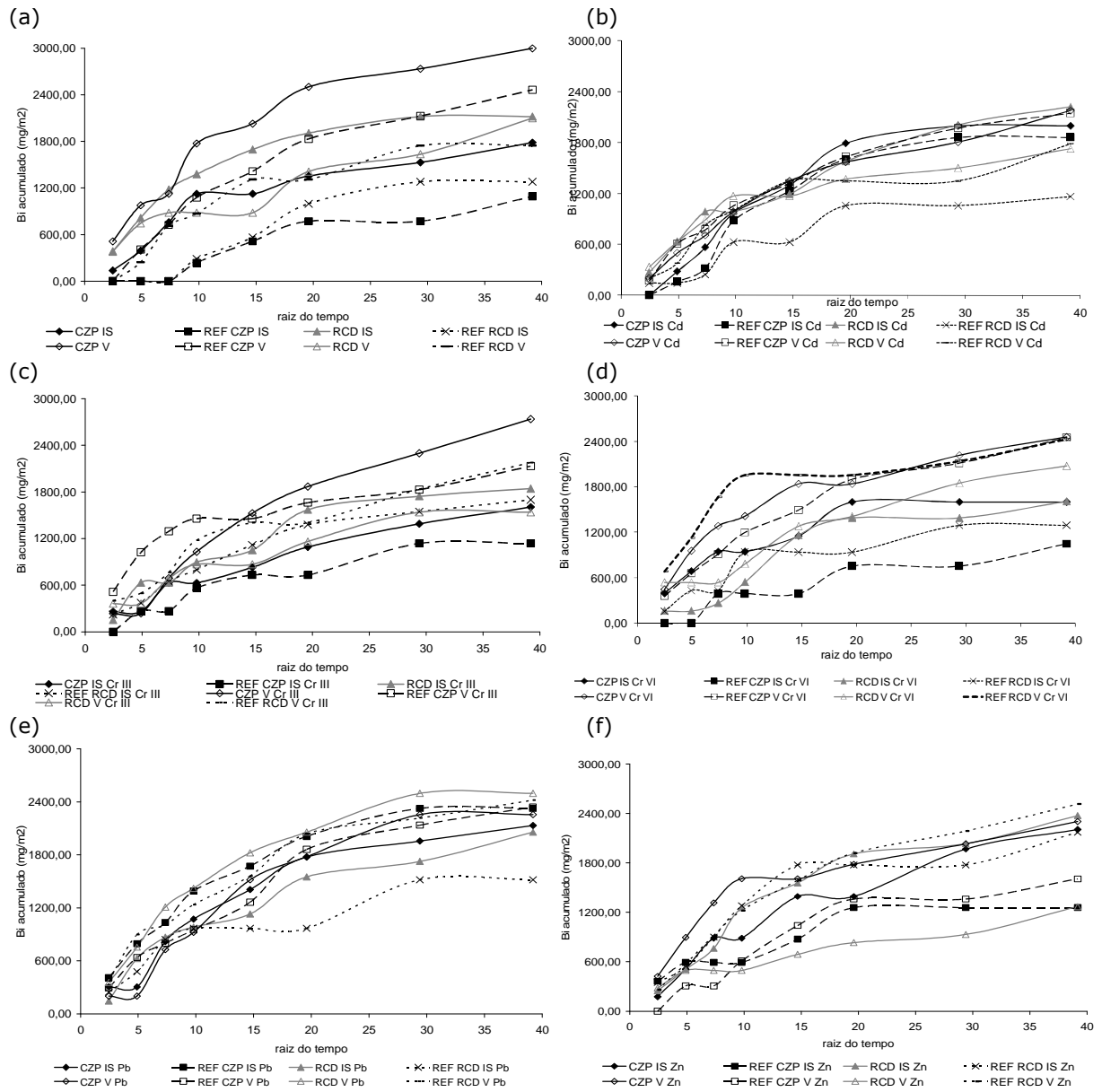


Figura 30 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do Sr em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) Cd; (c) Cr III; (d) Cr VI; (e) Pb e (f) Zn.

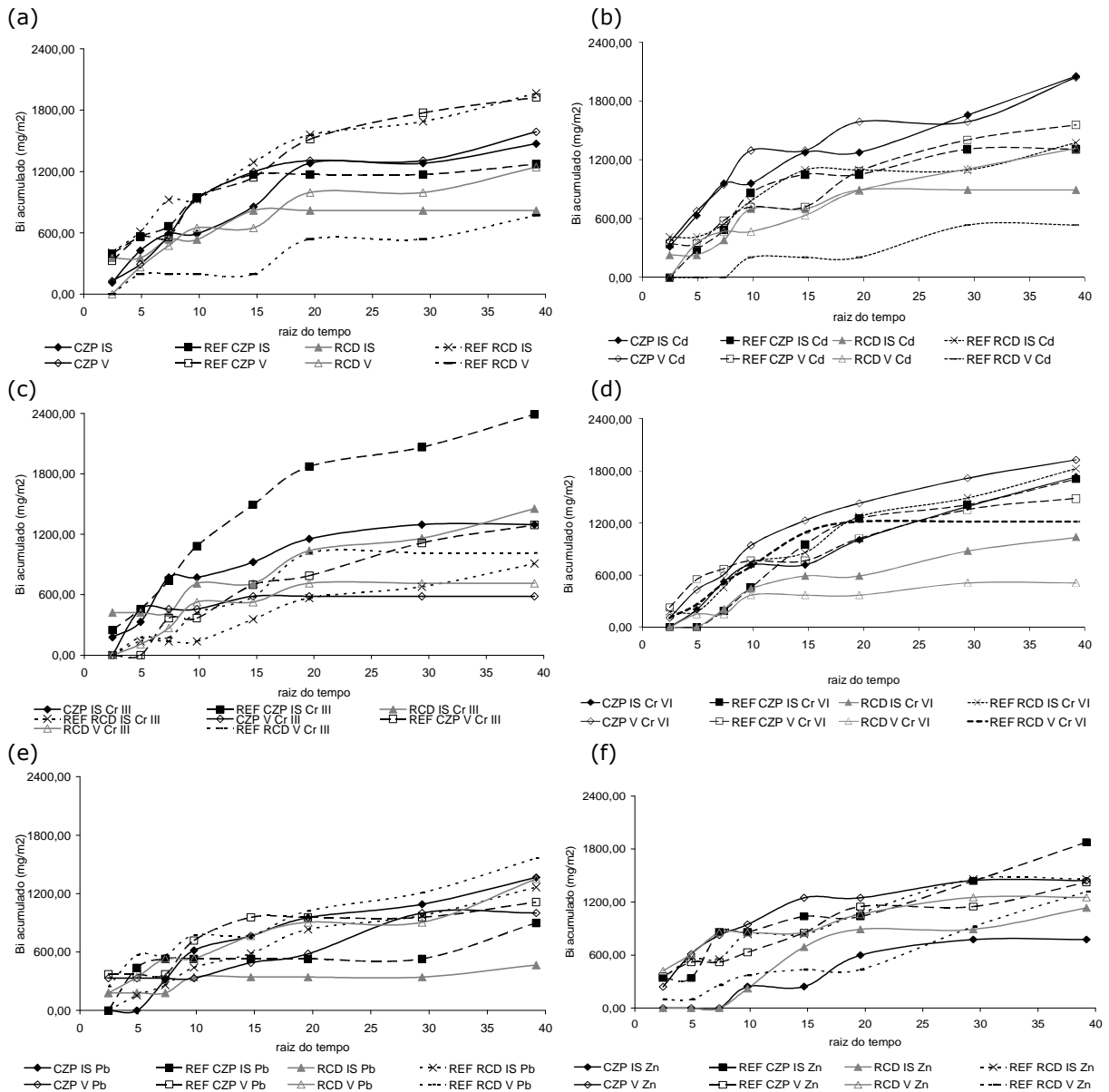


Figura 31 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Y** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

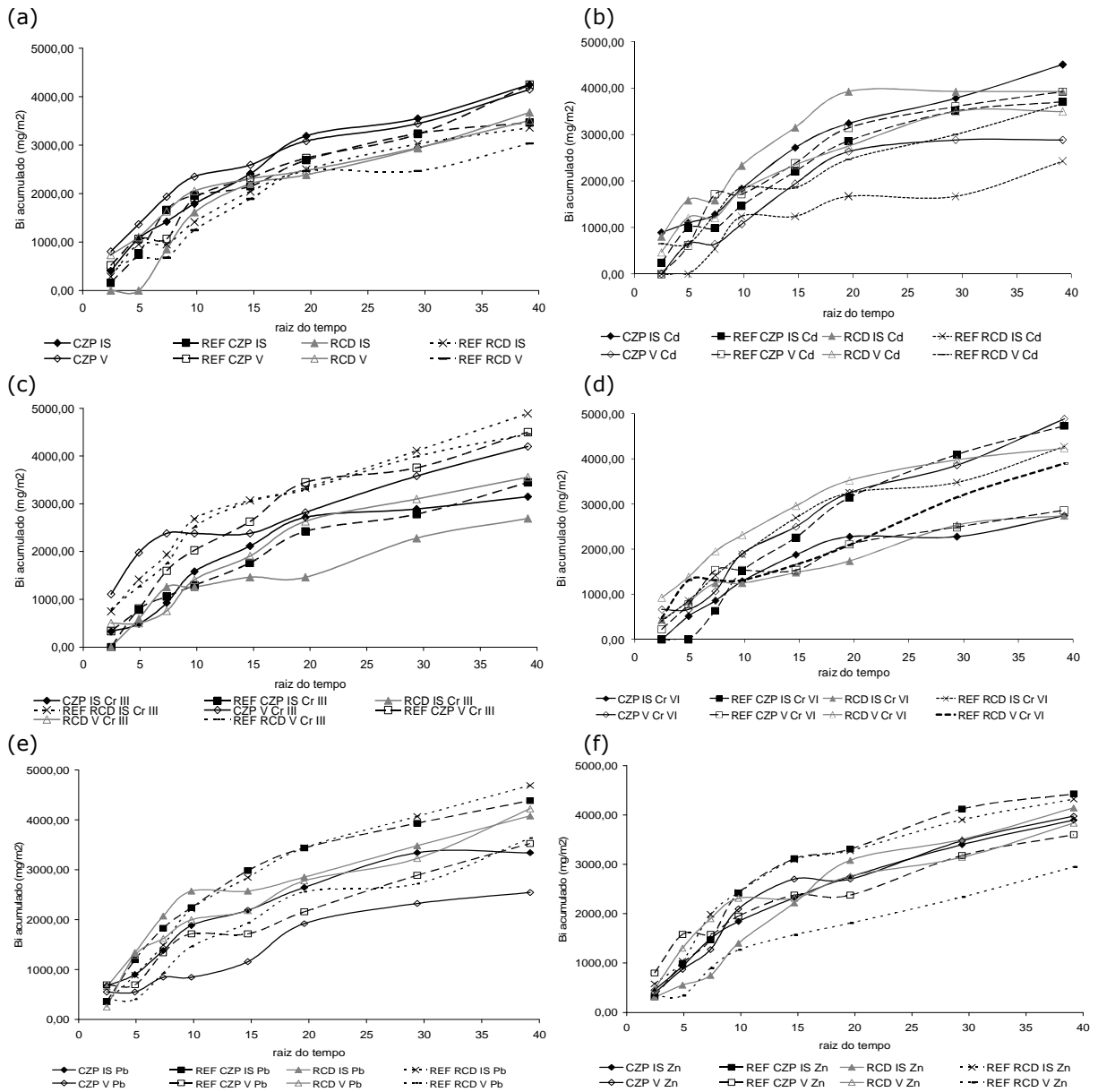


Figura 32 - Lixiviação acumulada (mg/m^2) do **Zn** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

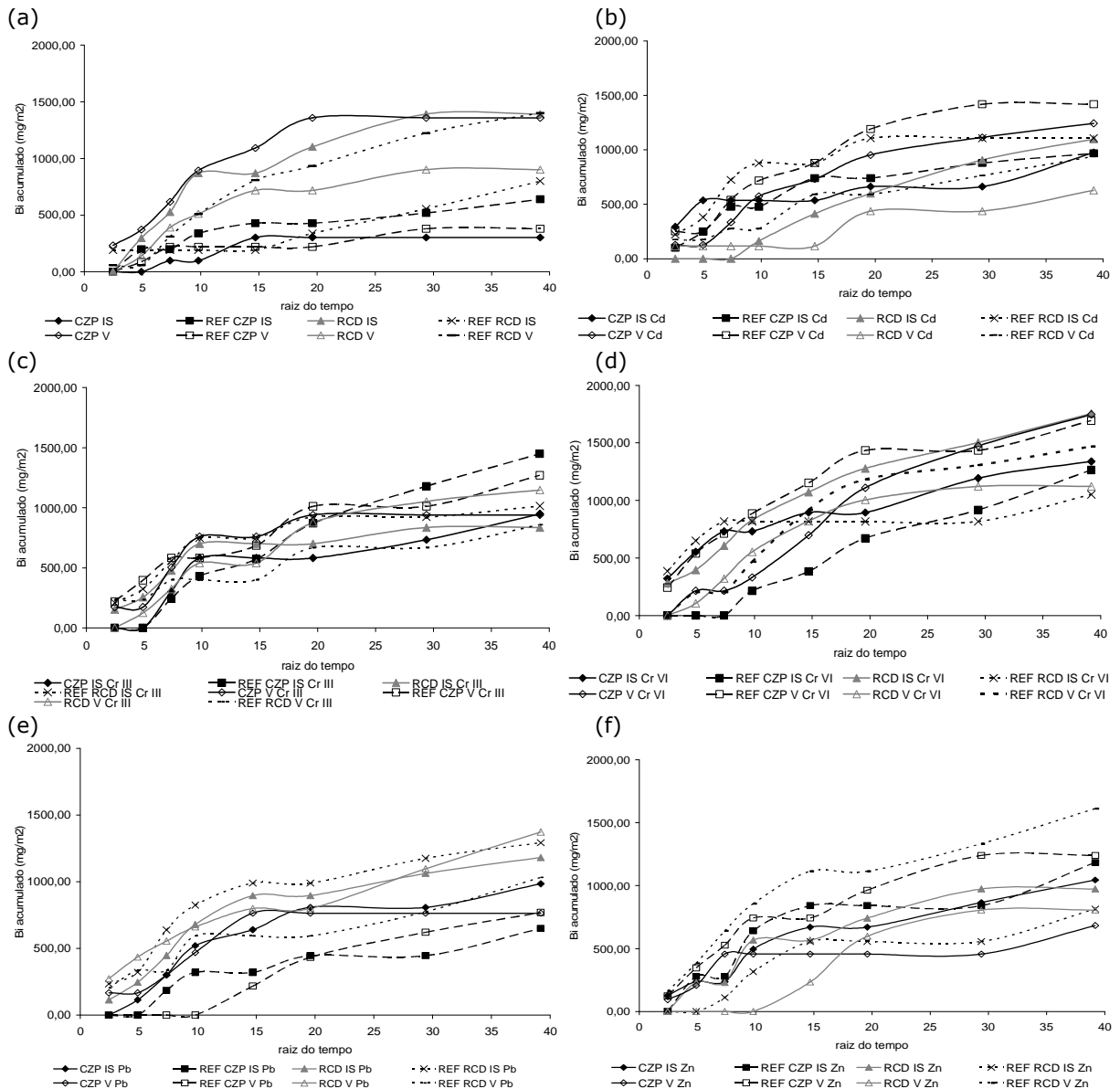


Figura 33 - Lixiviação acumulada (mg/m²) do **Zr** em função da raiz do tempo nas argamassas (a) sem contaminação; (b) **Cd**; (c) **Cr III**; (d) **Cr VI**; (e) **Pb** e (f) **Zn**.

4.4. Mecanismo de Liberação Predominante nas Amostras

Como foi exposto anteriormente, Malviya & Chaudhary (2006) consideram o elemento **Cl** como inerte e portanto, a partir dele, pode-se entender a mobilidade dos íons dentro da matriz. Foi traçado, portanto, gráficos do logaritmo do tempo em horas *versus* o logaritmo da liberação acumulada do Cl ao longo do ensaio, em mg/m². A partir disso, obteve-se as

curvas de tendência. As figuras 34 e 35 abaixo apresentam os gráficos das amostras analisadas.

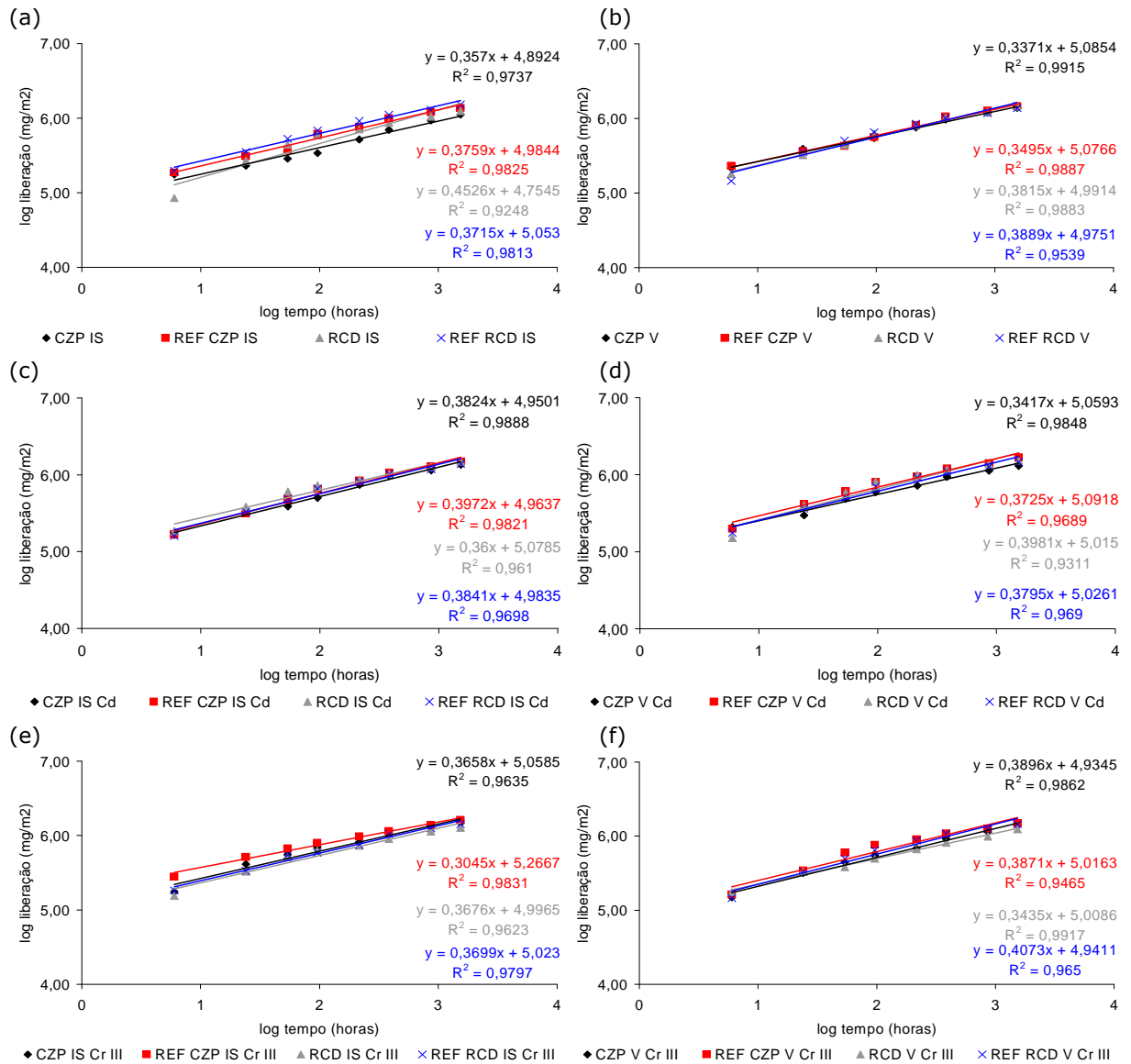


Figura 34 – Logaritmo do tempo em horas *versus* logaritmo da liberação de **Cl** em mg/m² para as amostras (a) IS sem contaminação; (b) V sem contaminação; (c) IS **Cd**; (d) V **Cd**; (e) IS **Cr III** e (f) V **Cr III**.

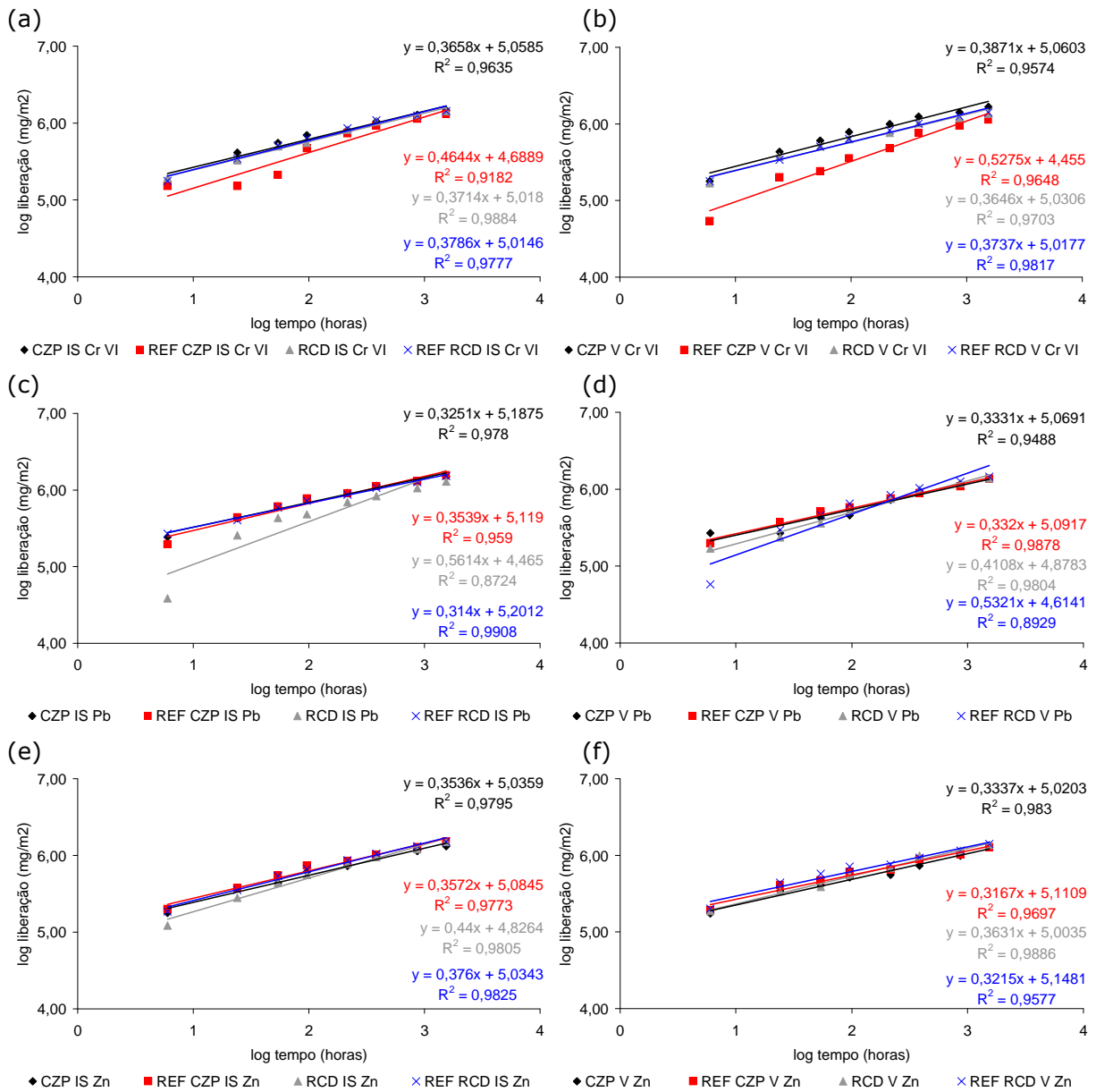


Figura 35 - Logaritmo do tempo em horas *versus* logaritmo da liberação de **Cl** em mg/m² para as amostras (a) IS **Cr VI**; (b) V **Cr VI**; (c) IS **Pb**; (d) V **Pb**; (e) IS **Zn** e (f) V **Zn**.

A Tabela 16 apresenta o coeficiente angular e o mecanismo de lixiviação predominante para as amostras, de acordo com Malviya & Chaudhary (2006).

Pode-se observar que, em sua maioria, as amostras apresentaram liberação através de difusão, com algumas exceções que apresentaram liberação por lavagem superficial. Nenhuma amostra apresentou como mecanismo predominante de lixiviação a dissolução.

Tabela 16 - Mecanismo de lixiviação predominante nas amostras.

Amostra	Coeficiente Angular	Mecanismo de Lixiviação
CZP IS	0,36	Difusão
REF CZP IS	0,38	Difusão
RCD IS	0,45	Difusão
REF RCD IS	0,37	Difusão
CZP V	0,32	Lavagem superficial
REF CZP V	0,35	Difusão
RCD V	0,38	Difusão
REF RCD V	0,39	Difusão
CZP IS Cd	0,38	Difusão
REF CZP IS Cd	0,40	Difusão
RCD IS Cd	0,36	Difusão
REF RCD IS Cd	0,38	Difusão
CZP V Cd	0,34	Lavagem superficial
REF CZP V Cd	0,37	Difusão
RCD V Cd	0,40	Difusão
REF RCD V Cd	0,38	Difusão
CZP IS Cr III	0,37	Difusão
REF CZP IS Cr III	0,30	Lavagem superficial
RCD IS Cr III	0,37	Difusão
REF RCD IS Cr III	0,37	Difusão
CZP V Cr III	0,40	Difusão
REF CZP V Cr III	0,39	Difusão
RCD V Cr III	0,34	Difusão
REF RCD V Cr III	0,41	Difusão
CZP IS Cr VI	0,37	Difusão
REF CZP IS Cr VI	0,46	Difusão
RCD IS Cr VI	0,37	Difusão
REF RCD IS Cr VI	0,38	Difusão
CZP V Cr VI	0,39	Difusão
REF CZP V Cr VI	0,53	Difusão
RCD V Cr VI	0,36	Difusão
REF RCD V Cr VI	0,37	Difusão
CZP IS Pb	0,33	Lavagem superficial
REF CZP IS Pb	0,35	Difusão
RCD IS Pb	0,56	Difusão
REF RCD IS Pb	0,31	Lavagem superficial
CZP V Pb	0,33	Lavagem superficial
REF CZP V Pb	0,33	Lavagem superficial
RCD V Pb	0,41	Difusão
REF RCD V Pb	0,53	Difusão
CZP IS Zn	0,35	Difusão
REF CZP IS Zn	0,36	Difusão
RCD IS Zn	0,44	Difusão
REF RCD IS Zn	0,38	Difusão
CZP V Zn	0,33	Lavagem superficial
REF CZP V Zn	0,32	Lavagem superficial
RCD V Zn	0,36	Difusão
REF RCD V Zn	0,32	Lavagem superficial

Com exceção das amostras contaminadas com **Cr**, as amostras CZP V apresentaram mecanismo de lixiviação por lavagem superficial. Quatro das oito amostras contaminadas com **Pb** e três das oito amostras contaminadas com **Zn** apresentaram como mecanismo de lixiviação lavagem superficial.

5. Considerações Finais

5.1. Conclusões

É de extrema importância a avaliação do comportamento de metais pesados em matrizes cimentícias, pois um dos caminhos para a valorização e aproveitamento de resíduos industriais é seu emprego na construção civil. Com isso, este trabalho pôde contribuir na compreensão do comportamento da lixiviação dos metais pesados avaliados.

O principal enfoque da pesquisa foi a avaliação das matrizes cimentícias, sob a forma de argamassas a base de CZP, RCD e areia normal, contaminadas com os metais pesados **Cd**, **Cr III**, **Cr VI**, **Pb** e **Zn** submetidas ao ensaio de tanque proposto pela norma NEN 7345. Após o ensaio, os extratos foram analisados com o auxílio da técnica de dispersão de raios-X (EDX). Tais metais foram escolhidos em decorrência das quantidades significativas encontradas nos resíduos, além de apresentarem riscos de danos para o meio ambiente quando presentes em concentrações elevadas.

A escolha dos agregados: cinzas pesadas e agregados reciclados (CZP e RCD) foi justificada em dois aspectos: no primeiro, os agregados reciclados dos resíduos de construção e demolição poderiam apresentar riscos de contaminação por metais pesados (POON & CHAN, 2007; SCHAEFER, 2006; TOWNSEND, TOLAYMAT, LEO & JAMBECK, 2004; TRANKLER, WALKER & DOHMANN, 1996;). Um segundo aspecto considerado foi a possibilidade de tais agregados atuarem como agentes de aprisionamento dos metais pesados, em conjunto com o cimento, devido a sua higroscopicidade (ANDRADE, ROCHA & CHERIAF, 2007) e estrutura porosa. Analisando as amostras, percebeu-se que a CZP e o RCD foram ambos eficientes na retenção do **Cr VI** nas amostras contaminadas com este metal em comparação com a referência. O RCD foi eficiente na retenção do **Cd** nas amostras contaminadas. A CZP, ao contrário do esperado, liberou maiores quantidades de **Cd**, **Cr III** e **Pb** nas amostras contaminadas com os metais, respectivamente. Porém foi eficiente na retenção do **Zn**.

A escolha pelos cimentos CP IS e CP V ARI visou (a) analisar separadamente a ação do cimento, sem interferência de adições, como pozolanas, que poderiam interferir na fixação dos metais; (b) analisar se a utilização dos cimentos com áreas específicas distintas surtiria algum efeito nos resultados obtidos. Tal efeito não pode ser observado, visto que esperava-se que amostras a base de CP V ARI apresentassem liberações consideravelmente inferiores, o que não ocorreu.

O pH do lixiviado durante o ensaio de tanque ficou em torno de 11,50 no início do ensaio. Foi observada uma pequena queda no pH após 24 horas de ensaio, seguida de um ligeiro

aumento no mesmo após 54 horas de ensaio. A partir deste tempo, o pH decresce continuamente na maioria das amostras. Ao final do ensaio, foram observados valores de pH entre 10 e 7,50. Para a condutividade elétrica, observou menores valores ao longo do ensaio para as amostras contaminadas em comparação com as referências sem contaminação. Nem sempre as amostras contaminadas liberaram pontualmente mais metais pesados. Ou seja, para as amostras analisadas, o conteúdo de metais pesados adicionado não é fator determinante na liberação dos mesmos.

Os resultados de lixiviação acumulada (mg/m^2) obtidos mostraram que:

- Para o **As**, as liberações ficaram abaixo de $31 \text{ mg}/\text{m}^2$ por dia.
- A liberação máxima do **Ca** ao longo do tempo ficou em torno de $1250 \text{ mg}/\text{m}^2$ dia.
- A liberação das amostras contaminadas com **Cd** foi ligeiramente superior às restantes, porém nenhuma das amostras analisadas teve liberação nula ao longo do tempo.
- A liberação do **Cl**, **Cu** e **Fe** se apresentou uniforme para todas as amostras analisadas.
- A tendência do **Cl** de elemento inerte não se altera na presença de outros metais contaminantes. Foram observadas concentrações diárias de $23.500 \text{ mg}/\text{m}^2$.dia liberadas de **Cl**.
- A liberação do **Cu** apresentou valores máximos de liberação abaixo de $1.500 \text{ mg}/\text{m}^2$.dia. Não houveram liberações de **Cu** nulas ao longo do ensaio.
- Foram observadas maiores quantidades liberadas de **Cr** nas amostras contaminadas com **Cr III** e **Cr VI**, porém as amostras contaminadas com o segundo não apresentaram liberação tão superior como era de se esperar. Foi observada a tendência ao fenômeno da competição iônica (LAFORREST e DUCHESNE, 2006) na presença dos outros metais pesados (**Cd**, **Pb** e **Zn**).
- O **Nb** apresentou, para as amostras sem contaminação, maiores liberações para as amostras com agregado normal. Isso evidencia um possível aprisionamento deste metal pelas estruturas da CZP e do RCD.
- As curvas de liberação do **Rb** apresentaram-se não-lineares, o que indica liberações descontínuas do elemento ao longo do ensaio.
- A liberação de **Se** foi inferior a $47 \text{ mg}/\text{m}^2$.dia, para todas as amostras.
- Para o **Sr**, as amostras à base de CP V ARI apresentaram maiores liberações, o que condiz com o fato de o CP V ARI apresentar maior concentração de SrO , conforme mostrado na caracterização dos cimentos.

- As amostras contaminadas com **Zn** não apresentaram necessariamente liberações acumuladas maiores ao longo do ensaio que as amostras sem contaminação ou contaminadas por outros elementos.
- A liberação do **Zr** ficou abaixo de 24 mg/m²/dia após 64 dias de ensaio na maioria das amostras.

Observando-se ao longo do ensaio, a liberação dos metais contaminantes e a evolução do pH, pode-se notar que, de modo geral, na medida em que o pH do extrato ao longo do ensaio diminuía, a liberação dos metais aumentava e havia a formação de hidróxidos insolúveis. Esse comportamento era esperado, de acordo com a bibliografia, pois a característica alcalina da matriz é propícia para o aprisionamento dos metais. O principal responsável pela queda no pH durante o ensaio é o **Ca**. De início, como há muito **Ca** livre, o pH mantém-se alto com as altas liberações. Ao final do ensaio, já se observa concentrações nulas de **Ca** no extrato, e com isso, o pH baixa significativamente. Pode-se observar nitidamente, para todas as amostras, que quando há diminuição abrupta do pH, há aumento significativo na liberação dos metais e que, diante de pequenos aumentos do pH ao longo do tempo, a lixiviação dos metais é reduzida, criando um patamar estacionário. Comparando-se a evolução do pH das amostras contaminadas e sem contaminação, não se percebe diferenças significativas. Com isso, pode-se afirmar que as variações nas liberações são decorrentes, portanto, apenas da variação no conteúdo de metais pesados das amostras contaminadas. Não se notou, também, uma tendência a maiores ou menores liberações de **Ca** nas amostras, variando-se os tipos de agregado ou de cimento.

Com base na liberação do **Cl**, elemento inerte, pode-se avaliar o mecanismo de lixiviação predominante nas amostras. Para a maioria foi a difusão. As exceções apresentaram como mecanismo de lixiviação a lavagem superficial. Nenhuma amostra apresentou como mecanismo de lixiviação a dissolução. Observou-se que as amostras que apresentaram como mecanismo de lixiviação a lavagem superficial foram predominantemente as CZP V (exceto contaminadas com **Cr**, cujo mecanismo de lixiviação foi a difusão) e as amostras contaminadas com **Pb** e **Zn**.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Visando o aprofundamento dos estudos sobre o emprego de resíduos perigosos em matrizes cimentícias, sugere-se os seguintes tópicos:

- Estudo do conteúdo restante aprisionado na matriz cimentícia após o ensaio de tanque, através do método de extração (protocolo TCLP);
- Estudo, em pastas de cimento, da influência das faixas de pH na liberação de metais pesados;
- Estudo da influência da relação água/cimento na liberação cinética dos metais pesados em concretos e argamassas.

6. Referências Bibliográficas

ANDAC, M.; GLASSER, P. The effect of test conditions on the leaching of stabilized MSWI-fly ash in Portland cement. **Waste Management**, v. 18, n. 5, p. 309 - 319, Ago. 1998.

ANDRADE, L.B.; ROCHA, J.C.; CHERIAF, M. Aspects of moisture kinetics of coal bottom ash in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 231 - 241, 2007.

ANDRADE, L. B. **Metodologia de avaliação para uso de cinzas pesadas de termelétrica como agregado natural para concreto**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005: Lixiviação de Resíduos – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2004.

ASAVAPISIT, S.; RUENGRIT, N. The role of RHA-blended cement in stabilizing metal-containing wastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006: Solubilização de Resíduos – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2004.

BAKER, P.G.; BISHOP, P.L. Prediction of metal leaching rates from solidified / stabilized wastes using the shrinking unreacted core leaching procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, p. 311-333, 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, 1997.

CAVALCANTE, J.R.; CHERIAF, M. Ensaios de avaliação para controle ambiental de materiais com resíduos incorporados. **Anais..** Workshop de Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Materiais de Construção Civil, São Paulo, SP, 25 e 26 de novembro de 1996.

EIGHMY, T.T.; CRIMI, D.; WHITEHEAD, I.E.; ZHANG, X.; GRESS, L.D. The influence of monolith physical properties and integrity on diffusional behavior of asphaltic pavements constructed with MSW combustion bottom ash. In: **Waste Materials in Construction: Putting theory into practice**. Proceedings of the International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, WASCON 97, Houthem St. Gerlach, The Netherlands, 4-6 June 1997.

HINSEVELD, M.; BISHOP, P.L. Use of the shrinking core/exposure model to describe the leachability from cement stabilized wastes, stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. In: GILLIAM, T.; WILES, C.C. (Eds.) **ASTMSTP 1240**, American Society for testing Materials, Philadelphia, 1994 *apud* BAKER, P.G.; BISHOP, P.L. Prediction of metal leaching rates from solidified / stabilized wastes using the shrinking unreacted core leaching procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, p. 311-333, 1997.

KEMPER, H.F.; BERTRAM, P. H. Metals – A Burden for Man? **Natural Resources and Development**, v. 37. Institute for Scientific Corporation, Turbingen: 1990.

LAFORST, G.; DUCHESNE, J. Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: ionic competition and long-term leachability. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1628 – 1634, 2006.

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

LUZ, C. A. **Comportamento do Cimento Sulfo-aluminoso (CSA) e da Cinza Pesada (CZP) no Tratamento de Resíduos: Fosfógeno e Lodo Galvânico**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

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

MARION, A.M.; DE LANÈVE, M.; DE GRAUW, A. Study of the leaching behavior of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 951 – 957, 2005.

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, 2003.

NNI, NEN 7345, Determination of Leaching from Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test, NNI, Amsterdam, 1995.

PARK, C.K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, Issue 3, p. 429 – 435, 2000.

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, 1999.

POON, C.S.; CHEN Z.Q. WAI, O.W.H. The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B81, p. 179 – 192, 2001.

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, 2003.

POON, C. S.; CHAN, D. Effects of contaminants on the properties of concrete paving blocks prepared with recycled concrete aggregates. **Construction and Building Materials**, 2005.

POON, C. S.; CHAN, D. Effects of contaminants on the properties of concrete paving blocks prepared with recycled concrete aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 21, Issue 1, p. 164-175, 2007.

QIAO, X.C.; POON, C.S.; CHEESEMAN, C.R. Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 290 – 296, 2006.

SANCHEZ, F.; MASSRY, I.W.; EIGHMY, T.; KOSSON, D.S. Multi-regime transport model for leaching behavior of heterogeneous porous materials. **Waste Management**, v. 23, p. 219 – 224, 2003.

SATO, M. N. Análise da porosidade e das propriedades de transporte de massa de concretos com vistas à avaliação de suas durabilidades. **Tese** (Pós-graduação em Engenharia Civil) Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

SCHAEFER, C.O. Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFSC, 2006, 174p.

TOWNSEND, T.; TOLAYMAT, T.; LEO, K.; JAMBECK, J. Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. **Science of the Total Environment**, v. 332, p. 1 -11, 2004.

TRANKLER, J. O. V.; WALKER, I.; DOHMANN, M. Environmental impact of demolition waste – an overview on 10 years of research an experience. **Waste Management**, volume 16, pages 21-26, 1996.

UBBRÌACO, P.; CALABRESE, D. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste. **Thermochimica Acta**, v. 321, p. 143 – 150, 1998.

VAN DER SLOOT, H.A.; HOEDE, D.; CRESSWELL, D.J.F.; BARTON, J.R. Leaching behavior of synthetic aggregates. **Waste Management**, v. 21, p. 221 – 228, 2001.