

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
ESCOLA POLITÉCNICA

CAROLINA AFONSO PINTO

**Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.**

São Paulo  
2005

CAROLINA AFONSO PINTO

**Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Professor Titular Pedro Maurício  
Büchler

São Paulo

2005

*Aos meus pais e irmãos pelo apoio e compreensão nessa longa jornada.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Pedro M. Büchler pela oportunidade e incentivo para a realização do trabalho no Brasil e nos EUA.

Ao Professor Dr. Jo Dweck, UFRJ, pela co-orientação cujo auxílio foi contínuo no desenvolvimento da pesquisa experimental e na fase final de redação da tese e dos artigos científicos. Agradeço também pela paciência em deixar alguns momentos de lado para se dedicar a este trabalho e pela amizade ainda mais concretizada ao término deste trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco R. Valenzuela Díaz, USP, pela dedicação e ajuda sempre e pela amizade que cresceu cada vez mais. Agradeço também à sua esposa, Graça, pela ajuda na correção do capítulo de ressonância magnética nuclear.

Ao Professor Dr. John J. Sansalone, LSU, pela experiência incrível vivida em Baton Rouge, LA, EUA, profissional e pessoal que me ajudaram a amadurecer e ter momentos inesquecíveis com sua família, amigos e alunos de pós-graduação. Agradeço pela oportunidade e a amizade que foi facilmente formada.

Ao Professor Dr. Frank K. Cartledge, LSU, por abrir as portas da Louisiana State University para que eu pudesse desenvolver este estudo no Programa de Doutorado Sanduíche.

Ao Professor Titular Pêrsio Souza Santos que contribuiu nos esclarecimentos de diversos tópicos aqui discutidos.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho pelas conversas técnicas e amigas e conselhos que me ajudaram nesse período.

Aos Professores Dr. Helio Wiebeck e Dr. Samuel Toffoli pela ajuda e amizade e aos Funcionários Valquíria Justo Kozievitch e Wilson Maia pelos auxílios prestados e longas conversas.

Aos amigos Marilda, Kleber, Adriana Moreira e Alexandre da USP pelo apoio e ajuda em muitos momentos e Tianpeng, Erin, Sheng, Chad, Natalie, Serhan, Sam e Austin, da LSU pela amizade, paciência e ajuda no inglês.

Ao Rubens pelo carinho, pela palavra amiga, pelo conselho, e principalmente pela paciência por esperar e superar os momentos difíceis e a sua família pela compreensão e apoio.

Às amigas Maria Lucia Adamo Attar, Fátima e Mariazinha da biblioteca da Engenharia Química, USP, pela permanente ajuda e momentos de descontração.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da USP pela oportunidade e auxílio.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado, Processo nº141707/2001-1 e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa do Programa Sanduíche, PDEE, Processo nº 0598/02-0.

Aos meus pais Dr. Anselmo e Da. Maria e irmãos, Júnior e Eliane pela ajuda pessoal prestada.

“A terra não pertence ao homem, o homem pertence a terra. O que ocorrer com a terra cairá sobre os filhos dela. O homem não tramou o tecido da vida, ele é simplesmente um de seus fios. Tudo o que fazer ao tecido, fará a si mesmo.”

Chefe Seattle, 1854.

## RESUMO

PINTO, C.A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** 2005. 229f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2005.

A necessidade de novas formas de tratamento de resíduos urbanos e industriais tem levado a uma série de pesquisas relacionadas a resíduos contendo metais pesados, como ocorre na indústria curtumeira e na coleta de água de chuva de estrada (*rainfall-runoff*). Ambas geram grande quantidade de efluentes, com a presença de metais pesados em concentrações altas, como cromo do resíduo de curtume e cádmio, chumbo, cobre e zinco do escoamento de água de chuva em ruas e estradas. A água da chuva ao cair no asfalto arrasta metais pesados e compostos orgânicos presentes, originando um resíduo perigoso que necessita de tratamento visto que os metais pesados não se degradam facilmente no meio ambiente. Atualmente, os tratamentos existentes para esses resíduos têm se mostrado ineficientes ou de elevado custo. Neste trabalho pretendeu-se estudar o tratamento desses resíduos através do processo de estabilização por solidificação em cimento. Para um estudo mais completo, foram utilizadas argilas no processo juntamente com o cimento com a propriedade de adsorver os metais pesados presentes nos resíduos. Este processo, permite a junção de dois métodos, ou seja, o resíduo é imobilizado na argila e o sistema formado permanece encapsulado no cimento. Nos ensaios com resíduo de curtume foram preparados corpos de prova com cimento Portland e argilas brasileiras e comerciais. Nos ensaios com resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada foram preparados corpos de prova com cimento Portland, argila bentonítica comercial e cal não hidratada. Os ensaios realizados consistiram em: espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido, difração de raios X, análises termodiferencial e termogravimétrica, ensaio de lixiviação e resistência à compressão. Através desses ensaios pode-se estudar o comportamento da incorporação do resíduo na matriz de cimento, bem como da argila capaz de adsorver os resíduos presentes. Os resultados mostraram que os resíduos participam da hidratação do cimento, retardando e/ou reagindo com alguns dos compostos do cimento. A presença das argilas favoreceu o encapsulamento dos metais pesados presentes nos resíduos, comprovado pelos ensaios de resistência à compressão e de lixiviação, que permaneceram dentro dos valores exigidos pela legislação ambiental. O processo de estabilização por solidificação apresentou potencial para sua aplicação ao tratamento de resíduo de curtume contendo cromo e do resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estradas.

Palavras-chave: estabilização, solidificação, curtume, água de chuva, argilas, cimento.

## ABSTRACT

PINTO, C.A. **Study of stabilization/solidification of wastes containing heavy metals**. 2005. 229f. Thesis (Doctoral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2005.

The research related to treatment of urban and industrial wastes has been increased as for tannery industry and storm water runoff. They generate considerable quantity of effluents with high concentrations of heavy metals such as chromium from tannery waste and cadmium, lead, copper and zinc from storm water runoff solid residuals. When the storm water falls in the asphalt drags heavy metals and organic materials present in the road, considered a hazardous waste that requires treatment. Nowadays, the treatment that have been used are either not efficient or with a high cost. This project consists of proposal of the treatment by stabilization solidification process in cement. For a more complete study, clays were also used with cement due to the property of adsorb heavy metals present in the wastes. The process allows the junction of two methods, where the waste is immobilized in the clay and the system remains encapsulated in cement. The tannery waste study was performed with samples with Portland cement and Brazilian clay, modified in laboratory, and commercial clays. The solid residuals of storm water runoff were studied preparing samples with Portland cement, commercial sodium bentonite and quicklime. The experimental research performed for this study consisted of: solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy, X ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetry, leaching and compressive strength tests. The behavior of the wastes in the cement matrix was analyzed. Clays favors the immobilization of the waste into the cement system as shown by leaching and compressive strength tests, with results below the limit demanded by the Brazilian environmental legislations. The stabilization/solidification process has potential to be applied to tannery waste containing chromium and storm water runoff solid residuals from road.

Key words: stabilization, solidification, tannery, storm water runoff, clays, cement.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Unidade de Processo de Estabilização por solidificação (CETESB, 1985). .....	55
Figura 3.1 Análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser de cimento Portland tipo II (C), argila verde-clara natural (VC-n), bentonita modificada (Na), bentonita sódica comercial (S), argila organofílica modificada (O) e argila organofílica comercial (O). ...	63
Figura 3.2 Sistema de coleta de água de chuva escoada na estrada interestadual I-10, Baton Rouge, LA, Estado Unidos.....	65
Figura 3.3 Análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser de cimento Portland tipo I (PC), bentonita sódica comercial (SB) e cal não hidratada (L).....	66
Figura 4.1 Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser do resíduo de curtume seco e moído.....	74
Figura 4.2 Amostra de resíduo de curtume após secagem a 60°C. ....	74
Figura 4.3 Amostra de resíduo de curtume após secagem a 300°C. ....	75
Figura 4.4 Concentrações de metais presentes no resíduo de curtume. ....	75
Figura 4.5 Distribuição granulométrica do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada a partir de balanço de massa, com 8102g de amostra e recuperação de massa de 99,89%. ....	76
Figura 4.6 Área superficial específica (ASE), área superficial e área superficial acumulativa para cada grupo de tamanho de partícula. ....	77
Figura 4.7 Densidade específica para cada grupo de tamanho de partícula do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas. ....	78
Figura 4.8 Concentrações de metais pesados (Cu, Cd, Zn e Pb) para cada grupo de tamanho de partícula. ....	78
Figura 4.9 Massas totais dos metais Cu, Cd, Zn e Pb normalizadas a 1000g de cada grupo de tamanho de partícula do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas. ....	80
Figura 4.10 Concentrações de metais nas frações fina e grossa do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas. ....	80
Figura 4.11 Difração de raios X das frações residuais fina e grossa.....	81
Figura 4.12 Espectro RMN <sup>29</sup> Si MAS da fração fina do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estrada.....	81
Figura 4.13 Espectro RMN <sup>29</sup> Si MAS da fração grossa do resíduo da água de chuva. ....	82
Figura 4.14 Espectro RMN <sup>29</sup> Si MAS da fração total do resíduo da água de chuva. ....	82
Figura 5.1 Curva de difração de raios X de cimento Portland tipo II não hidratado. ....	85
Figura 5.2 Curva de difração de raios X da amostra solidificada contendo cimento Portland tipo II após 28 dias de hidratação, não micronizada. ....	85

Figura 5.3 Curva de difração de raios X da argila verde-clara natural micronizada.....	86
Figura 5.4 Curvas de difração de raios X das argilas bentonítica modificada (Na) e bentonita comercial (S) micronizadas.....	87
Figura 5.5 Curvas de difração de raios X das argilas organofílicas preparada em laboratório e comercial não micronizadas.....	87
Figura 5.6 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: CNaO e CSTi após 28 dias de hidratação.....	88
Figura 5.7 Curva de difração de raios X da amostra solidificada contendo cimento e resíduo de curtume (10%) após 28 dias de hidratação.....	89
Figura 5.8 Curva de difração de raios X da amostra solidificada em cimento, com 10% de resíduo e 5% de argila bentonítica sódica modificada após 28 dias de hidratação.....	90
Figura 5.9 Curva de difração de raios X da amostra solidificada em cimento, com 10% de resíduo e 5% de bentonita sódica comercial após 28 dias de hidratação.....	90
Figura 5.10 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas em cimento, com 10% de resíduo: CTO e CTTi após 28 dias de hidratação.....	91
Figura 5.11 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas em cimento: CTNaO e CTSTi após 28 dias de hidratação.....	92
Figura 5.12 Curva de difração de raios X da amostra solidificada, contendo cimento e resíduo de curtume (15%) após 28 dias de hidratação.....	92
Figura 5.13 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: CT15NaO e CT15STi após 28 dias de hidratação.....	93
Figura 5.14 Curva de difração de raios X da amostra solidificada, contendo cimento e resíduo de curtume (20%), CT20, após 28 dias de hidratação.....	94
Figura 5.15 Curvas de difração de raios X da amostra solidificada CT20NaO após 28 dias de hidratação.....	94
Figura 5.16 Curvas de difração de raios X da amostra solidificada CT20STi após 28 dias de hidratação.....	95
Figura 5.17 Curva de difração de raios X de cimento Portland tipo I não hidratado.....	95
Figura 5.18 Curva de difração de raios X da amostra de bentonita sódica comercial (SB).....	96
Figura 5.19 Curva de difração de raios X de amostra de cal não hidratada (L).....	96
Figura 5.20 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: cimento e cimento com cal após 28 dias de hidratação.....	97
Figura 5.21 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: PCSB e PCLSB após 28 dias de hidratação.....	98

Figura 5.22 Curva de difração de raios X da amostra solidificada PC20FR após 28 dias de hidratação.....	98
Figura 5.23 Curva de difração de raios X da amostra solidificada PC20LSBFR após 28 dias de hidratação.....	99
Figura 5.24 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30FR e PC30LFR após 28 dias de hidratação.....	99
Figura 5.25 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBFR e PC30LSBFR após 28 dias de hidratação.....	100
Figura 5.26 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC20CR e PC20LSBCR após 28 dias de hidratação.....	101
Figura 5.27 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30CR e PC30LCR após 28 dias de hidratação.....	102
Figura 5.28 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBCR e PC30LSBCR e após 28 dias de hidratação.....	103
Figura 5.29 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC20TR e PC20LSBTR após 28 dias de hidratação.....	104
Figura 5.30 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30TR e PC30LTR após 28 dias de hidratação.....	105
Figura 5.31 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBTR e PC30LSBTR após 28 dias de hidratação.....	106
Figura 6.1 Direção da carga aplicada à pasta endurecida.....	109
Figura 6.2 Formas típicas de ruptura de compostos solidificados.....	110
Figura 6.3 Resultados de resistência à compressão para amostras solidificadas contendo resíduo de curtume após 28 dias de hidratação do cimento.....	111
Figura 6.4 Resultados de densidade aparente das amostras solidificadas de cimento e resíduo.....	112
Figura 6.5 Resultados de resistência-deformação das amostras de controle com 28 dias de tempo cura.....	113
Figura 6.6 Resultados de resistência-deformação das amostras de controle com 90 dias de tempo cura.....	114
Figura 6.7 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura.....	115
Figura 6.8 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura.....	116

Figura 6.9 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura.....	117
Figura 6.10 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura. ....	117
Figura 6.11 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura. ....	118
Figura 6.12 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura. ....	119
Figura 6.13 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura. ....	119
Figura 6.14 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura. ....	120
Figura 6.15 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura. ....	120
Figura 6.16 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura. ....	121
Figura 6.17 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura. ....	121
Figura 6.18 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura. ....	122
Figura 7.1 Espectro <sup>29</sup> Si RMN de cimento Portland tipo II não hidratado e do cimento branco (WC) após 28 dias de hidratação, com relação água/cimento de 0,6.....	128
Figura 7.2 Espectro <sup>29</sup> Si RMN da argila verde-clara natural e das argilas bentoníticas modificadas em laboratório: sódica (Na) e organofílica (O).....	129
Figura 7.3 Espectro <sup>29</sup> Si RMN das argilas comerciais organofílica (Ti) e bentonítica sódica (S). ....	129
Figura 7.4 Espectro <sup>29</sup> Si RMN de amostras contendo cimento branco e argilas modificadas em laboratório e argilas comerciais após 28 dias de hidratação. ....	130
Figura 7.5 Espectro <sup>29</sup> Si RMN de amostra contendo cimento branco e 10% de resíduo de curtume contendo cromo após 28 dias de hidratação.....	131
Figura 7.6 Espectro <sup>29</sup> Si RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e organofílica modificadas em laboratório analisadas separadamente após 28 dias de hidratação. ....	132

Figura 7.7 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e organofílica comerciais analisadas separadamente após 28 dias de hidratação.....	133
Figura 7.8 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação. ....	134
Figura 7.9 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo cimento branco e 15% de resíduo de curtume contendo cromo após 28 dias de hidratação.....	135
Figura 7.10 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo cimento branco, 15% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação. ....	135
Figura 7.11 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo cimento branco e 20% de resíduo de curtume contendo cromo após 28 dias de hidratação.....	136
Figura 7.12 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo cimento branco, 20% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação. ....	136
Figura 7.13 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN da fração fina do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada.....	137
Figura 7.14 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN da fração grossa do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada.....	138
Figura 7.15 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada sem separação por tamanho de partícula. ....	138
Figura 7.16 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de cimento Portland tipo I não hidratado e da bentonita sódica. ....	139
Figura 7.17 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de cimento branco hidratado com relação água/cimento de 0,5. ....	139
Figura 7.18 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN da amostra contendo cimento branco e 10% de cal (WCL) e cimento com 10% de bentonita comercial (WCSB) após 28 dias de hidratação. ....	140
Figura 7.19 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo cimento branco, 10% de cal e 10% de bentonita comercial após 28 dias de hidratação.....	141
Figura 7.20 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo cimento branco a 20% em massa e resíduo de fração fina (WC20FR) e com 10% de L e SB cada (WC20LSBFR) após 28 dias de hidratação. ....	142

Figura 7.21 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo fração fina (WC30FR) e contendo 10% de cal (WC30LFR) após 28 dias de hidratação.....	143
Figura 7.22 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 30% de WC, 10% de SB e resíduo fração fina (WC30SBFR) e com cal e bentonita (WC30LSBFR) após 28 dias de hidratação. ....	143
Figura 7.23 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 20% de WC e resíduo de fração grossa (WC20CR) e com 10% de cal e bentonita sódica cada (WC20LSBCR) após 28 dias de hidratação.....	144
Figura 7.24 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo de fração grossa (WC30CR) e com cal (WC30LCR) após 28 dias de hidratação.....	145
Figura 7.25 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 30% de WC, 10%SB e resíduo de fração grossa (WC30SBCR) e com L e SB (WC30LSBCR) após 28 dias de hidratação.....	145
Figura 7.26 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo 20% de WC e resíduo sem separação (WC20TR) e com cal e bentonita (WC20LSBTR) após 28 dias de hidratação.....	146
Figura 7.27 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo sem separação (WC30TR) e com cal (WC30LTR) após 28 dias de hidratação. ....	147
Figura 7.28 Espectro $^{29}\text{Si}$ RMN de amostra contendo 30% de WC, 10% de SB e resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada sem separação (WC30SBTR) e com cal e bentonita (WC30LSBTR) após 28 dias de hidratação. ....	148
Figura 8.1 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 10% de resíduo por ensaio de lixiviação após 28 dias de hidratação.....	154
Figura 8.2 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo respectivamente por ensaio de lixiviação após 28 dias de hidratação.....	155
Figura 8.3 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 10% de resíduo por ensaio de lixiviação após 90 dias de hidratação. ....	156
Figura 8.4 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo respectivamente por ensaio de lixiviação após 90 dias de hidratação.....	156
Figura 8.5 Concentrações de cobre e chumbo nas amostras de controle com 28 dias de hidratação. ....	158
Figura 8.6 Concentrações de zinco e cádmio nas amostras de controle com 28 dias de hidratação. ....	158
Figura 8.7 Concentrações de cádmio e chumbo nas amostras de controle com 90 dias de hidratação. ....	159
Figura 8.8 Concentrações de zinco e cobre nas amostras de controle com 90 dias de hidratação. ....	159

Figura 8.9 Concentração de Cu na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.....	160
Figura 8.10 Concentração de Cu na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.....	161
Figura 8.11 Concentração de Zn na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.....	162
Figura 8.12 Concentração de Zn na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.....	163
Figura 8.13 Concentração de Cd na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.....	164
Figura 8.14 Concentração de Cd na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.....	165
Figura 8.15 Concentração de Pb na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.....	166
Figura 8.16 Concentração de Pb na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.....	167
Figura 9.1 Sistema NCDTA.....	172
Figura 9.2 Curvas NCDTA de amostras de aluminato tricálcico com água (Alum) .....	173
Figura 9.3 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo normalizados pela massa de cimento das pastas de cimento (CA) e de cimento com as argilas comerciais: bentonita sódica (CS) e organofílica (CTi).....	173
Figura 9.4 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas modificadas CNa-vc e CO-vc. ....	174
Figura 9.5 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas comerciais (CSTi) e modificadas (CNaO).....	175
Figura 9.6 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas CT, CT15 e CT20 contendo 10, 15 e 20% de resíduo de curtume respectivamente. ....	176
Figura 9.7 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas comerciais e resíduo de curtume, em porcentagens de 10, 15 e 20%. ....	177

Figura 9.8 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas modificadas e resíduo em porcentagens de 10, 15 e 20%.	178
Figura 9.9 Curvas NCDTA das amostras de controle considerando-se a diferença de temperaturas e o calor normalizado com relação à massa de cimento.	179
Figura 9.10 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo FR e respectivamente 20 e 30% de cimento da massa deste.	180
Figura 9.11 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo e respectivamente 20 e 30% de cimento.	181
Figura 9.12 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo resíduo com fração total e respectivamente 20 e 30% de cimento.	182
Figura 9.13 Calor envolvido total para amostras sem cal para cada composição com e sem bentonita.	182
Figura 9.14 Calor envolvido total para amostras com cal, com e sem bentonita.	183
Figura 10.1 Curvas TG/DTG da amostra de cimento Portland tipo II não hidratado. Gráfico em base calcinada.	188
Figura 10.2 Curvas TG/DTG da amostra de resíduo de curtume seco. Gráfico em base calcinada.	189
Figura 10.3 Curvas TG/DTG da amostra das argilas bentonítica (S) e organofílica (Ti) comerciais. Gráfico em base calcinada.	189
Figura 10.4 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila Verde Clara natural. Gráfico em base calcinada.	190
Figura 10.5 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila verde clara modificada com sódio. Gráfico em base calcinada.	191
Figura 10.6 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila verde clara modificada para organofílica. Gráfico em base calcinada.	191
Figura 10.7 Curvas TG/DTG da amostra do cimento Portland com 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.	192
Figura 10.8 Curvas TG/DTG/DTA das amostras de cimento e argilas comerciais e modificadas com 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.	193
Figura 10.9 Curvas TG/DTG/DTA da amostra de cimento com argilas modificadas e com resíduo respectivamente, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.	194
Figura 10.10 Curvas TG/DTG da amostra de cimento com argilas e 15% de resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.	195

Figura 10.11 Curvas TG/DTG da amostra de cimento com argilas e 20% de resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	196
Figura 10.12 Curvas DTA da amostra de cimento com argilas modificadas e com resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	197
Figura 10.13 Curvas TG/DTG da amostra de cimento tipo I não hidratado. Gráfico em base calcinada. ....	198
Figura 10.14 Curvas TG/DTG da amostra de cimento tipo I após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	199
Figura 10.15 Curvas TG/DTG da amostra de cal não hidratada. Gráfico em base calcinada. ....	199
Figura 10.16 Curvas TG/DTG da amostra de cal após 6 horas de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	200
Figura 10.17 Curvas TG/DTG das amostras de cimento PC não hidratado e PC e PCL hidratados com 28 dias de tempo de cura. Gráfico em base calcinada. ....	201
Figura 10.18. Curvas TG/DTG das amostras de fração fina (FR); com 20% em massa de cimento (PC20FR) e com 20% de cimento e 10% de cal (PC20LFR) após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	202
Figura 10.19 Curvas TG/DTG das amostras de fração fina (FR); com 30% em massa de cimento (PC30FR) e com 30% de cimento e 10% de cal (PC30LFR) após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada. ....	203
Figura 10.20 Efeito da substituição de FR na hidratação do cimento sem adição de cal. ....	206

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Usos industriais do cromo.....	24
Tabela 1.2 Características dos efluentes de dois complexos curtumeiros na Turquia.....	25
Tabela 2.1 Composição média de diferentes tipos de cimento Portland norte-americanos (em porcentagem).....	45
Tabela 2.2 Composição e características dos cimentos Portland comuns e compostos.....	46
Tabela 2.3 Principais reações ocorridas na hidratação do cimento.....	47
Tabela 2.4 Formas de incorporação de alguns resíduos tóxicos nas fases cristalinas do cimento.....	57
Tabela 2.5 Solubilidade de metais em hidróxidos e sulfetos.....	58
Tabela 3.1 Massa e solução de diluição para análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser.....	61
Tabela 3.2 Formulações das amostras solidificadas em cimento do resíduo de curtume contendo cromo.....	64
Tabela 3.3 Formulações das amostras solidificadas em cimento do resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estrada.....	67
Tabela 5.1 Abreviações utilizadas para identificação nas amostras analisadas por DRX.....	84
Tabela 7.1 Variação das posições químicas do $^{29}\text{Si}$ em silicatos sólidos.....	125
Tabela 7.2 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as matérias-primas....	128
Tabela 7.3 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras de controle solidificadas com 28 dias de tempo de cura.....	130
Tabela 7.4 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras solidificadas contendo 10% de resíduo de curtume com 28 dias de tempo de cura.....	131
Tabela 7.5 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo de curtume com 28 dias de tempo de cura.....	134
Tabela 7.6 Deslocamentos químicos e intensidades para as matérias-primas por $^{29}\text{Si}$ RMN....	137
Tabela 7.7 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras de controle após 28 dias de hidratação.....	140
Tabela 7.8 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras com resíduo de fração fina após 28 dias de tempo de cura.....	141
Tabela 7.9 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras com resíduo de fração grossa após 28 dias de tempo de cura.....	144
Tabela 7.10 Deslocamentos químicos e intensidades por $^{29}\text{Si}$ RMN para as amostras com resíduo de fração total, após 28 dias de tempo de cura.....	146

Tabela 8.1 Concentração máxima de metais pesados no lixiviado. ....	153
Tabela 8.2 Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de matéria-prima em mg/g. ....	154
Tabela 8.3 Concentração dos elementos químicos nas amostras de matéria-prima em mg/g. ...	157
Tabela 9.1 Composição química do aluminato tricálcico. ....	172
Tabela 9.2 Formulações do sistema aluminato tricálcico comercial com água e resíduo analisadas. ....	172
Tabela 10.1 Frações mássicas dos óxidos do cimento, resíduo e da cal não hidratada nos produtos calcinados nas análises térmicas das amostras solidificadas. ....	204
Tabela 10.2 Perda de massa percentual decorrente dos resíduos finos (FR) em cada fase de decomposição das amostras solidificadas. ....	204
Tabela 10.3 Perda de massa percentual com relação à cal (L) hidratada em cada fase de decomposição das amostras solidificadas. ....	205
Tabela 10.4 Perda de massa percentual efetiva devido à hidratação do cimento em cada fase de decomposição nas amostras solidificadas. ....	205

## ABREVIACÕES

Abreviatura	Significado
DRX	Difraco de raios X
RMN	Ressonância magnética nuclear
DTA	Análise térmica diferencial
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
NCDTA	Análise térmica diferencial não convencional
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcio
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Ferro aluminato tetracálcico
CSH	Silicato de cálcio hidratado
E/S	Processo de estabilizao por solidificao
T	Resíduo de curtume contendo cromo
C	Cimento Portland tipo II
S	Bentonita sódica comercial de Wyoming
Na	Bentonita sódica modificada em laboratório
Ti	Argila organofílica comercial
O	Argila organofílica modificada em laboratório
VC-n	Argila verde clara natural
FR	Frao fina de resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estrada
CR	Frao grossa de resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estrada
TR	Resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estrada sem separao de tamanho de partícula
PCI	Cimento Portland tipo I
SB	Bentonita comercial Aquagel
L	Cal não hidratada
ASE	rea superficial específica
AS	rea superficial

Abreviações utilizadas para identificação nas amostras analisadas por DRX.

Nomenclatura	Composto
A <sub>2</sub> S	Silicato de dialumínio
Al	Sulfato de alumínio hidratado
AO	Óxido de alumínio hidratado
AS	Silicato de alumínio
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico
CAS	Silicato de cálcio e alumínio hidratado
CC	Calcita (CaCO <sub>3</sub> )
CCC	Carbonato de cálcio e cromo hidratado
CCO	Óxido de cromo hidratado
Cd	Sulfato de cádmio
CMA	Silicato de cálcio, alumínio e magnésio
CO	Óxido de cálcio
CPZ	Silicato de cálcio, chumbo e zinco
Cr	Hidróxido de cromo hidratado
CrO	óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
CS	Sulfato de cromo hidratado
CSH	Silicato de cálcio hidratado
Cu	óxido de cobre hidratado
E	Etringita
F	Óxido de ferro
FS	Sulfato de ferro
G	Gesso (CaSO <sub>4</sub> )
K	Caulinita
L	Silicato hidróxido de alumínio e cálcio
M	Mica
NC	Óxido de sódio e cromo
P	Portlandita
Pb	Óxido de chumbo
PS	Sulfato óxido de chumbo
PZS	Silicato de chumbo e zinco
Q	Quartzo (SiO <sub>2</sub> )
S	Esmectita
SAS	Silicato de alumínio e sódio hidratado
SB	Bentonita sódica
SCS	Sulfato de sódio e cálcio hidratado
Zn	Hidróxido de zinco
ZnS	Hidróxido sulfato de zinco

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução</b> .....	<b>23</b>
1.1 Objeto de estudo.....	24
1.2 Pesquisa desenvolvida.....	27
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>29</b>
2.1 Poluição.....	29
2.1.1 Resíduo de curtume.....	33
2.1.2 Resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estradas.....	36
2.2 Argilas bentoníticas.....	40
2.3 Cimento.....	43
2.3.1 Cimento hidratado.....	46
2.3.2 Fatores de influência.....	48
2.4 Técnicas de tratamento de resíduos perigosos.....	51
<b>3 Materiais e Preparação das amostras</b> .....	<b>60</b>
3.1 Matérias-primas - resíduo de curtume.....	60
3.2 Matérias-primas - resíduo sólido do escoamento de água de chuva de estrada.....	64
<b>4 Caracterização dos resíduos</b> .....	<b>69</b>
4.1 Metodologia.....	70
4.1.1 Análise de distribuição de tamanho de partícula.....	70
4.1.2 Análises de área superficial específica e área superficial total.....	71
4.1.3 Densidade específica.....	72
4.1.4 Determinação da concentração de metais.....	73
4.2 Resultados e discussão.....	74
4.2.1 Resíduo de curtume.....	74
4.2.2 Resíduo sólido da coleta de água de chuva em estrada.....	76
<b>5 Análise do processo de E/S por difração de raios X</b> .....	<b>83</b>
5.1 Resultados e discussão.....	84
5.1.1 Amostras de resíduo de curtume solidificadas.....	84
5.1.2 Amostras de resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada solidificadas.....	95
5.2 Conclusões parciais.....	107
<b>6 Análise de resistência à compressão</b> .....	<b>109</b>
6.1 Resultados e discussão.....	110
6.1.1 Resíduo de curtume solidificado em cimento.....	110
6.1.2 Resíduo sólido de água de chuva de estrada solidificado.....	112

6.2 Conclusões parciais .....	122
<b>7 Análise de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.....</b>	<b>124</b>
7.1 Resultados e Discussão .....	127
7.2 Amostras solidificadas contendo resíduo de curtume .....	127
7.2.1 Amostras solidificadas contendo resíduo sólido do escoamento de água de chuva de estrada.....	137
7.3 Conclusões parciais .....	149
<b>8 Análise de lixiviação das amostras solidificadas.....</b>	<b>151</b>
8.1 Resultados e discussão .....	153
8.1.1 Resíduo de curtume solidificado.....	153
8.1.2 Resíduo do escoamento de água de chuva em estrada.....	157
8.2 Conclusões parciais .....	168
<b>9 Estudo por análise térmica diferencial não convencional do processo de E/S.....</b>	<b>171</b>
9.1 Resultados e discussão .....	172
9.1.1 Resíduo de curtume solidificado em cimento.....	172
9.1.2 Resíduo sólido do escoamento da água de chuva em estradas .....	178
9.2 Conclusões parciais .....	184
<b>10 Estudo da solidificação dos resíduos por análises térmica diferencial e termogravimétrica.....</b>	<b>186</b>
10.1 Metodologia .....	186
10.2 Resultados e discussão .....	188
10.2.1 Resíduo de curtume.....	188
10.2.2 Resíduo do escoamento de água de chuva em estrada.....	198
10.3 Conclusões parciais .....	207
<b>11 Conclusões .....</b>	<b>209</b>
<b>12 Referências Bibliográficas .....</b>	<b>214</b>

# 1 INTRODUÇÃO

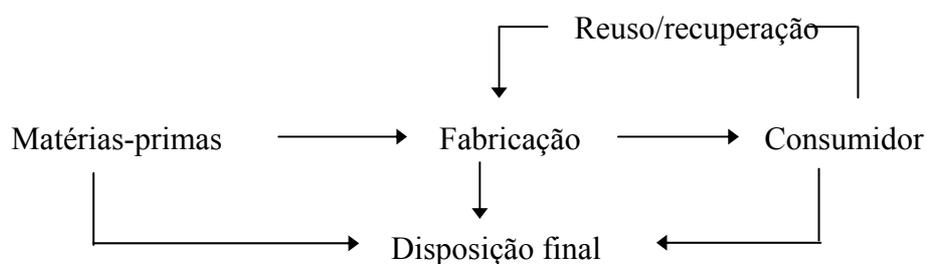
O termo resíduo é definido por Mulholland e Dyer (1999) como um produto não desejado em um processo, que em grande parte não apresenta valor agregado.

A prevenção da poluição por sua vez pode ser definida como qualquer ação que previne o aumento de materiais prejudiciais ao meio ambiente. Ela segue uma certa hierarquia:

1. Geração minimizada;
2. Introdução ao meio ambiente minimizada, como a adição de um composto ao processo que não seja essencial, por exemplo, o uso de água quando um dos reagentes pode apresentar a mesma função;
3. Não mistura de resíduos;
4. Reciclagem e recuperação do resíduo;
5. Tratamento para descarte e disposição segura.

Os resíduos sólidos surgem das atividades humanas e de animais, através de acúmulos de resíduos agrícola, industrial e mineral e da vida urbana, que não apresentam mais utilidade e são uma consequência das necessidades dos seres humanos.

O esquema a seguir resume as etapas de geração de resíduos, decorrente do atendimento à sociedade.



Um material a ser utilizado pelo consumidor pode gerar em todas as suas etapas de processamento, resíduos que precisam ser dispostos adequadamente.

A disposição é a última etapa de um resíduo, seja de origem residencial, coletado e transportado a aterro sanitário, seja lodo municipal e industrial de estações de tratamento, resíduo de incineradores, compostagem ou outras fontes de resíduos, não apresentando uma utilização pela sociedade.

Este estudo visa o desenvolvimento de um tratamento de resíduos perigosos, necessário para sua disposição adequada, minimizando os impactos pela prevenção da poluição.

## 1.1 Objeto de estudo

Neste trabalho é apresentada uma técnica de tratamento de resíduos perigosos, que consiste do processo de estabilização por solidificação de resíduos sólidos metálicos em cimento, com a utilização de argila.

Os resíduos a serem utilizados são provenientes de fontes diferentes e apresentam metais pesados em concentrações altas e assim necessitam de tratamento para a sua disposição final ou a sua aplicação em cimento de forma a atender a legislação ambiental correspondente a essa aplicação. Resíduo de curtume contendo cromo, e resíduo sólido proveniente da coleta pelo escoamento da água de chuva em estradas são os objetos de nosso estudo.

A seguir apresenta-se a origem desses resíduos no meio ambiente.

### Resíduo de curtume contendo cromo

No curtume utiliza-se o cromo como curtiente, para evitar a putrefação do couro e sua forma é trivalente no composto  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  (sulfato básico de cromo) (Pinto, 2001; Pinto et al. 2004). Os resíduos gerados durante o processo normalmente são separados em duas formas: as águas residuárias das operações de ribeira, que constituem das etapas de preparação da pele para o curtimento e as águas residuárias do curtimento e acabamento do couro.

O cromo está presente no efluente do curtimento e acabamento e é removido através de sua decantação no decantador primário. A decantação ocorre com a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou  $\text{NaOH}$  principalmente. O cromo trivalente é menos tóxico que o hexavalente, classificado como cancerígeno se for ingerido. Normalmente o resíduo de curtume apresenta o cromo na sua forma trivalente. (Bartlett e James apud Avudainayagam et al., 2001; Milacic e Stupar, 1995).

Barnhart (1997) realizou um levantamento das indústrias que utilizam cromo nos Estados Unidos e nos países ocidentais. A tabela a seguir mostra os resultados encontrados:

Tabela 1.1 Usos industriais do cromo.

<b>Indústria</b>	<b>1996-países ocidentais</b>	<b>1996-EUA</b>	<b>1951-EUA</b>
Conservação da madeira	15%	52%	2%
Curtume	40%	13%	20%
Metalurgia	17%	12%	25%
Pigmentos	15%	12%	35%
Refratários	3%	3%	1%
Outros	10%	7%	17%

O cromo tem uma ampla aplicação industrial devido às suas características que favorecem sua utilização. Essas características decorrem essencialmente da sua forma predominante que é como óxido trivalente. O cromo trivalente é estável com tendência à formação de complexos inertes e é um nutriente essencial aos humanos no metabolismo da glicose (Balasubramanian e Pugalenti, 1999).

Todos os anos, cerca de 10 milhões de m<sup>3</sup> de resíduo contendo cromo são gerados. Grande parte dele é disposta inadequadamente no solo ou em cursos d'água. Alguns estudos mostraram que o resíduo de curtume tem sido usado como fertilizante, mas o cromo (considerado o elemento mais tóxico neste resíduo) apresenta uma concentração máxima de aplicação no solo, passível de aplicação sem contaminação do mesmo.

O cromo acaba sendo descartado em rios e mares por fontes de indústrias e municípios. A indústria curtumeira contribui significativamente com esse descarte, pois seu consumo mundial chega a aproximadamente 32% dos compostos de cromo produzidos. Pelo fato do efluente de curtume possuir grande volume de águas residuárias, grandes concentrações de cromo presente no efluente são descartadas.

Diversos estudos sobre resíduo de curtume têm sido realizados em todo o mundo trazendo dados de processo, que variam da matéria-prima utilizada, e das suas características do produto final necessárias. A seguir é apresentada uma pesquisa sobre curtume desenvolvida na Turquia. Ates, Orhon e Tünay (1997) estudaram as características dos dois maiores complexos curtumeiros na Turquia monitorada por mais de um ano. O primeiro complexo contém 107 curtumes de pele de boi e carneiro, com uma vazão de águas residuárias de 13000-14000m<sup>3</sup>.d. O segundo complexo contém 87 curtumes processando predominantemente pele de carneiro e com uma vazão de água residuária próxima a do primeiro complexo. A tabela a seguir mostra alguns dados coletados referentes aos dois complexos, onde se observa a concentração elevada desses efluentes, em particular o cromo:

Tabela 1.2 Características dos efluentes de dois complexos curtumeiros na Turquia.

<b>Parâmetros</b>	<b>Complexo 1 –variação-mg/L</b>	<b>Complexo 2 –variação-mg/L</b>
DQO Total	3235-7420	2513-8781
DBO <sub>5</sub>	600-2600	-
SST	1470-3474	1000-4740
Cr Total	58-213	84-236
Cloretos	6370-12800	6150-9060

Observa-se uma elevada concentração de cromo nos efluentes, o que mostra a preocupação ambiental sobre o impacto que esse efluente pode trazer ao meio ambiente, caso não seja realizado um tratamento adequado e eficaz.

#### Resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estradas

O escoamento de água em estradas ocorre pela queda da água de chuva que escoam juntamente com os resíduos presentes nas estradas, pelo solo, seja em estradas, calçadas e ruas (U.S. EPA, 2003). De acordo com Barrett et al. (1998) a poluição causada por esse escoamento descontrolado é uma das causas da degradação da qualidade da água nos Estados Unidos.

Essa água coletada em estradas freqüentemente contém altas concentrações de metais contaminantes. Freios, pneus, lataria e óleo de carros são as principais fontes de metais pesados nesse resíduo. Atualmente a presença de Pb está associada principalmente às baterias e não mais a gasolina, como no passado. Zinco e cádmio são encontrados nos pneus, cobre, níquel e asbestos podem estar presentes nos freios e ferro, manganês e cromo são encontrados no motor (Drapper, Tomlinson e Williams, 2000; Characklis e Wiesner, 1997).

Sansalone e Buchberger (1997a) realizaram diversas coletas de água de chuva de estrada em uma planta experimental localizada na estrada de Millcreek, interestadual I-75 em Cincinnati, EUA. De acordo com os autores, os elementos metálicos encontrados permanecem tanto parcialmente dissolvidos quanto como particulados. Essas formas podem ocorrer de acordo com o tempo de residência do pavimento, o pH da água da chuva, solubilidade do metal e sua natureza e quantidade dos sólidos presentes. O uso de concreto apenas para a pavimentação promove a alcalinidade necessária para aumentar o pH da água da chuva na estrada e alterar a forma em que o metal se encontra.

Os metais que são encontrados em maior quantidade como particulado são Pb, Fe, Cr e Al. Os metais que são encontrados mais na forma dissolvida são Zn, Cd e Cu. Além deles, a água de chuva também transporta compostos como cloretos, nitratos, fosfatos, sulfatos e matéria orgânica dissolvida. (Sansalone e Zheng, 2000).

As concentrações dos compostos presentes na água da chuva coletada em estradas dependem de alguns fatores como volume de tráfego, período entre as chuvas e as atividades desenvolvidas em volta de cada região (Hewitt e Rashed, 1992). Mesmo para uma mesma região, existe uma variação muito grande das características de uma coleta e outra, ou seja, as concentrações encontradas na coleta de um evento não necessariamente terão as mesmas

concentrações em um outro evento (Zoppou, 2001; Duke, Buffleben e Bauersachs, 1998; Turer, Maynard e Sansalone, 1998; Thomson et al., 1997).

Alguns contaminantes são gerados por resíduos presentes nas estradas como: tráfego veicular, materiais utilizados na construção de estradas, ou manutenção das mesmas (como agentes de remoção do gelo para determinadas regiões e misturas de areia/silte) e da área utilizada ao redor da estrada: fertilizantes e poluentes associados a zonas comerciais e ao transporte em estradas.

Os sólidos presentes acabam sendo carregados pela água de chuva e devem ser coletados para tratamento.

## **1.2 Pesquisa desenvolvida**

O trabalho realizado consistiu no desenvolvimento do processo de estabilização por solidificação dos resíduos acima expostos, que apresentam concentrações elevadas dos seguintes metais pesados:

- Cromo proveniente do resíduo de curtume
- Chumbo, cobre, cádmio e zinco provenientes do resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada.

Esses resíduos são incorporados ao cimento e mantidos adsorvidos em argila. A utilização de argilas nesse processo apresenta a finalidade de imobilizar os metais pesados, a fim de evitar que os mesmos sejam lixiviados pelo sistema.

O resíduo de curtume já tem sido estudado pela Engenheira Química Carolina A. Pinto, professores orientadores da Universidade de São Paulo, Professor Dr. Pedro M. Büchler e Professor Francisco Rolando Valenzuela-Diaz; da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Professor Dr. Jo Dweck e da Louisiana State University, Professor Dr. Frank K. Cartledge. Parte dos resultados encontrados foi apresentado na dissertação de mestrado desenvolvida por Carolina Afonso Pinto com o tema: “Estabilização por solidificação em cimento do resíduo de curtume contendo cromo” e defendida em 2001.

O estudo do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada surgiu a partir do Programa Sanduíche desenvolvido na Louisiana State University sob a orientação dos Professores Dr. John J. Sansalone e Dr. Frank K. Cartledge.

Como o objetivo do estudo é o desenvolvimento da técnica de tratamento aplicada a resíduos contendo metais pesados, procurou-se estudar o processo com os cinco metais pesados acima mencionados, enfatizando-os no estudo.

O objetivo específico desta tese é utilizando cimento Portland comercial, argilas comerciais e modificadas em laboratório e cal, este apenas no estudo do resíduo de escoamento de água de chuva em estradas, efetuar o estudo da estabilização por solidificação de amostras de resíduo de um curtume da cidade de Franca, SP e de resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estradas, proveniente da cidade de Baton Rouge, LA, EUA.

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi realizada uma série de experimentos para a caracterização do material estudado, através de análises em difração de raios X (DRX) e granulometria; análise dos compostos formados após hidratação do cimento ressonância magnética nuclear (RMN); acompanhamento da hidratação do cimento através de Análises térmicas diferenciais e termogravimétrica (DTA/TG/DTG) e pela técnica de análise térmica não convencional (NCDTA); ensaio mecânico de Resistência à compressão e ensaio para determinação do material a ser lixiviado após a solidificação em cimento, por TCLP.

A apresentação do trabalho está distribuída da seguinte forma: no capítulo 2 há uma revisão de literatura sobre o assunto. A partir do capítulo 3, são apresentados os experimentos realizados para ambos os resíduos, sendo que cada ensaio está colocado em um capítulo separadamente, contendo o método de preparação da amostra, a técnica utilizada, resultados e discussões e conclusões parciais. Dessa forma no capítulo 3 tem-se os materiais utilizados, formulações bem como o modo de preparação das amostras a serem solidificadas.

O capítulo 4 contém a caracterização dos resíduos por análises de difração de raios X, ressonância magnética nuclear, análise química e estudo granulométrico. Já o capítulo 5 traz as informações referentes ao estudo das amostras solidificadas por difração de raios X. O estudo da resistência à compressão está mostrado no capítulo 6 e na seqüência tem-se as análises por ressonância magnética nuclear no capítulo 7. O capítulo 8 corresponde ao estudo da resistência das amostras solidificadas quando submetidas a um ataque químico, através do ensaio de lixiviação. Os 2 capítulos seguintes referem-se ao estudo térmico das amostras. Um protótipo desenvolvido pelo Prof. Dr. Jo Dweck da UFRJ foi utilizado no capítulo 9 que corresponde à análise térmica não convencional. O estudo por análise térmica diferencial e termogravimétrica está apresentado no capítulo 10. As conclusões finais do trabalho estão colocadas no último capítulo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordadas algumas pesquisas e revisões bibliográficas nas áreas na qual este trabalho foi desenvolvido, contendo dessa forma os itens: poluição, argilas bentoníticas, cimento, técnicas de tratamento de resíduos contendo metais pesados e em particularmente o processo de estabilização por solidificação.

### 2.1 Poluição

De acordo com a Lei 997/76 que dispõe sobre o controle da poluição ambiental no Estado de São Paulo, define-se o termo “poluição” da seguinte forma: “Considera-se poluição do meio ambiente a presença, o lançamento ou a liberação, nas águas, no ar ou no solo, de toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, em quantidade, de concentração ou com características em desacordo com as que forem estabelecidas em decorrência dessa lei, ou que tornem ou possam tornar as águas, o ar ou solo”:

- impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde;
- inconvenientes ao bem-estar público;
- danosos aos materiais, à fauna e à flora;
- prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os impactos da poluição afetam diretamente ou não a população causando efeitos diversos na saúde, alimentação ou efeitos indiretos em florestas, rios, costas e ecossistemas.

Alguns pesquisadores, de acordo com Alloway e Ayres (1993), fazem uma distinção entre contaminação e poluição. Contaminação é aplicada a situações onde uma substância está presente no meio ambiente mas que não causa um perigo direto a sua exposição, enquanto que poluição relaciona-se a efeitos perigosos de uma substância pela sua exposição.

Os poluentes podem ser agrupados de 2 formas: poluentes primários, que apresentam periculosidade na forma em que eles se apresentam no meio ambiente, e poluentes secundários, que são sintetizados como resultado de processo químico, normalmente de precursores de periculosidade menor, no meio ambiente.

É possível resumir os principais fatores responsáveis pela poluição e outros tipos de deterioração do meio ambiente em uma comunidade ou na sociedade, através da combinação dos efeitos: população, abundância e tecnologia (Meadows apud Alloway e Ayres, 1993):

$$\text{Impacto no meio ambiente} = \text{população} \times \text{abundância} \times \text{tecnologia}$$

Basicamente, quanto maior a população, maior a deterioração do meio ambiente devido ao atendimento às suas necessidades como alimentação, habitação, disposição de resíduos, comunicação e assim por diante (Spiro e Stigliani, 1996).

A classificação do resíduo sólido perigoso ou não de acordo com a “Resource Conservation and Recovery Act” (RCRA) influenciará no custo do tratamento a ser realizado. Resíduos orgânicos por exemplo, quando incinerados apresentam um custo mais elevado que um resíduo inorgânico tratado por estabilização e disposto em aterro (Mulholland e Dyer 1999).

Tipos de resíduos sólidos (Tchobanoglous, Theisen e Eliassen, 1977):

- Resíduos alimentícios – são resíduos de animais, frutas e vegetais que se decompõem gerando compostos de odores desagradáveis.
- Lixo – resíduos combustíveis e não combustíveis gerados por construção civil, instituições, atividades comerciais, etc. O lixo combustível consiste de papel, papelão, plásticos, tecidos, borracha, couro, mobília, madeira e aparas de jardins. Lixo não combustível consiste de vidro, louças, latas, latas de alumínio, metais ferrosos e não ferrosos.
- Cinzas – resíduos provenientes da queima de madeira, carvão e outros resíduos combustíveis de casa, comércio, indústria, etc. Eles são compostos de materiais finos, pós, brasa, escória e pequenas quantidades de material queimado ou parcialmente queimado. Vidro, cerâmica e metais também podem ser encontrados em resíduos municipais após incineração.
- Resíduos de construção e demolição – são resíduos gerados pela construção, reforma, reparos e destruição de estruturas. As composições desses resíduos podem variar, mas normalmente apresentam pó, pedras, concreto, tijolos, emplastro, madeira serrada, telhas, canos e fios elétricos.
- Resíduos especiais – correspondem aos resíduos coletados nas ruas, varrido ou recolhido, incluindo animais e veículos abandonados.
- Resíduos de estações de tratamento – são resíduos sólidos e semi-sólidos provenientes do tratamento de água, águas residuárias e resíduos industriais.
- Resíduos industriais – resíduos resultantes de diversas atividades agrícolas, como plantações e limpezas dos campos, adubação e colheitas.
- Resíduos perigosos – definidos pela United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) como resíduo ou combinação de resíduos que apresentam algum perigo aos seres vivos e que não sejam degradáveis ou que persistam na natureza. Quando um resíduo

encontra-se com uma concentração acima dos limites máximos permitidos pelas leis ambientais, ele também deve ser considerado um resíduo perigoso. São resíduos químicos, biológicos, inflamáveis, explosivos e radioativos que podem expor qualquer perigo aos seres humanos, animais e plantas. Estes resíduos podem ser encontrados nas formas líquida, gasosa, sólida ou lodos.

A maioria dos resíduos perigosos é disposta na superfície ou enterrada profundamente. Os aterros são utilizados para essa disposição, mas necessitam de controle contínuo devido à percolação de líquidos tóxicos para aquíferos, dissolução dos resíduos sólidos seguida de lixiviação e percolação para os aquíferos; possíveis reações indesejáveis que possam ocorrer formando gases tóxicos; volatilização dos resíduos para a atmosfera e corrosão de containeres que contém esses resíduos (Lindsey apud Tchobanoglous et al., 1977).

Substâncias radioativas, definidas como material que emite radiação iônica, são classificados como perigosos pois podem prejudicar os seres vivos após exposição prolongada à radiação. A disposição desses resíduos é controlada pelos governos estaduais e federais.

Os resíduos biológicos são obtidos por atividades hospitalares e pesquisa biológica, podendo formar toxinas e infectar seres vivos.

Resíduos inflamáveis e explosivos são classificados separadamente de resíduos químicos pelo alto potencial de perigo na estocagem, coleta e disposição. Alguns exemplos são solventes orgânicos, óleos, plastificantes e lodos orgânicos.

O uso de materiais tóxicos expõe o ser humano a problemas de saúde e segurança. Determinadas substâncias podem causar efeitos tóxicos através da inalação, ingestão ou absorção pela pele. Esses problemas podem ser de efeito imediato ou a longo prazo, temporário e em alguns casos irreversível. Os dois maiores fatores que influenciam na toxicidade de uma substância química é a sua dosagem e forma em que foi injetado no ser humano (Kokoszka e Flood, 1989).

Alguns metais pesados são necessários à vida de organismos em determinadas concentrações, mas acima disso tornam-se tóxicos. Alguns exemplos são Cu, Mn, Fe e Zn para plantas e animais, Co, Cr, Se e I para animais e B e Mo para plantas (Alloway e Ayres, 1993; Malavolta, 1994).

Outros elementos por sua vez mostram efeitos co-laterais sob condições rigorosas mas não causam uma deficiência em condições normais. Elementos como As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Ti e U não apresentam função benéfica essencial para os seres vivos. Eles causam toxidez a

concentrações acima da tolerada pelo organismo mas não causa qualquer desordem e/ou deficiência a baixas concentrações.

Algumas fontes de metais pesados estudados neste trabalho são:

Agricultura:

Impurezas em fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn;

Pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn;

Preservação da madeira: As, Cu;

Fertilizantes: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As;

Efluentes: Cd, Ni, Cu, Pb, Zn;

Corrosão de objetos metálicos: Zn, Cd.

Combustíveis fósseis: metais pesados encontrados em combustíveis fósseis são emitidos ao meio ambiente como partículas durante a combustão ou acumulam-se nas cinzas que podem ser carregadas e contaminar solos e águas, ou podem ser lixiviados no local. Alguns desses metais são: Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn e V.

Indústria metalúrgica - V, Mn, W, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ti, Te, Ir, Ge, Cd, Li, e outros.

Eletrônicos: alguns metais pesados são usados na fabricação de semicondutores e outros componentes eletrônicos. Estes incluem Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Cr, Hg e As. A poluição do meio ambiente pode ocorrer tanto na fabricação dos componentes como na sua disposição. A recuperação de alguns metais que apresentam valor agregado está sendo aplicada a alguns itens eletrônicos como por exemplo computadores.

Outras fontes:

Baterias - Pb, Sn, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm;

Pigmentos e tintas - Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti;

Catálises - Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Ni, Mo, I;

Estabilizadores de polímeros - Cd, Zn, Sn, Pb;

Impressões - Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba;

Uso médico - Ag, Sn, Hg, Cu, Zn, As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt;

Aditivos em combustível e lubrificante - Se, Te, Pb, Mo, Li.

Um estudo realizado por Lai et al. (2001) procurou analisar os impactos no solo, plantas e cabelos humanos de metais como Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn na província de Nam Dinh, Vietnã. Os resultados mostraram concentrações elevadas desses metais nos cabelos mostrando o elevado nível de poluição.

As tecnologias de tratamento de resíduos podem ser classificadas em: concentração, desintoxicação e fixação. As técnicas de concentrar um resíduo consistem em reduzir o volume do mesmo através de precipitação, centrifugação e filtração. As técnicas de desintoxicação são geralmente tecnologias de processos químicos e biológicos como biodegradação, oxidação química, neutralização e incineração. O último grupo, de fixação consiste em reduzir a mobilidade do material inorgânico em uma matriz com capacidade para evitar sua lixiviação, nas quais se utilizam cimento, polímero, cal, cinzas volantes ou asfalto (Kuhre, 1995).

A seguir serão mostrados alguns estudos realizados sobre os resíduos que foram aqui estudados: resíduo de curtume contendo cromo e do escoamento de água de chuva em estradas.

#### 2.1.1 Resíduo de curtume

As águas residuárias de curtume contêm compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os compostos inorgânicos com concentrações altas, tem-se amônia, sulfetos e cromo que são fatores inibidores de qualquer tratamento biológico.

Um estudo sobre a relação entre a produtividade e meio ambiente em uma região de curtumes em Tamil Nadu, Índia foi realizado por Amarnath e Krishnamoorthy (2001). A presença deste tipo de indústria trouxe alterações ao meio ambiente tanto aos seres humanos, com relação à saúde, quanto à flora que se contaminou devido ao não tratamento e/ou acondicionamento adequado dos resíduos de curtumes.

Vlyssides e Israilides (1997) estudaram um sistema de remoção do cromo do efluente de curtume, baseado na célula eletrolítica. Este tratamento consiste de uma degradação da matéria orgânica em um sistema de eletrólise. O cromo é encontrado nesse processo nas formas  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO})_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Durante a eletrólise nos trinta minutos iniciais, o cromo pode sedimentar como  $\text{Cr}_2(\text{SO})_3$ , devido à oxidação do sulfeto, mas após uma hora o cromo aparece oxidado e convertido em hexavalente, solúvel em água. Este estudo mostrou que a remoção do cromo do efluente de curtume por sedimentação pode ser eficiente nos primeiros 30 minutos de eletrólise.

Um tratamento que foi estudado para a remoção e recuperação de cromo em efluentes de curtume foi realizado por O'Dwyer e Hodnett (1995). O processo consiste de quatro etapas de redução e adsorção do cromo. Inicialmente é realizada a oxidação do cromo trivalente a

hexavalente, e remoção do sódio presente usando uma resina de troca-catiônica. Em seguida o cromo é reduzido a trivalente e removido do efluente através de troca iônica.

Outro trabalho sobre remoção de cromo em soluções foi realizado por Cimino, Passerini e Toscano (2000) que utilizaram cascas de avelãs como biosorventes de Cd, Cr e Zn. As cascas de avelã foram secas e moídas a um tamanho de partícula de 0,3 a 0,8mm e tratadas para remoção de qualquer metal pesado que pudesse prejudicar o experimento. O biosorvente foi colocado em solução aquosa com Cr, Cd e Zn. Os melhores resultados de sorção foram obtidos entre pH 3,5 e 4,2 e a seqüência de eficiência de remoção dos metais da solução foi Cr>Cd>Zn.

Vieira et al.(2001) estudaram a remoção de cromo em efluente de curtume por um sistema de ultrafiltração por membranas. De acordo com os autores o processo mostrou-se eficiente na remoção do metal, que pode ser tratado e reutilizado.

Existem diversas pesquisas relacionadas à contaminação de lagoas, aquíferos, plantas e animais por cromo, na maioria dos casos, pela incorreta disposição do efluente de curtumes. Dois casos são apresentados a seguir:

Stepniewska e Bucior (2001) estudaram uma lagoa em Lubartów, Polônia contaminada com cromo. Essa lagoa era utilizada para descarte de resíduo de curtume e não houve recobrimento na superfície e no fundo da lagoa. Com uma precipitação anual de 600mm aproximadamente, o solo e as plantas próximas à lagoa e a água de uma fazenda situada a 1-2km da lagoa foram analisadas. Altas concentrações de cromo foram encontradas na água da fazenda. Nas plantas a concentração de cromo não foi uniforme chegando a dez vezes maior no caule que nas folhas. Vale ressaltar que a absorção do cromo no solo pelas plantas depende do tipo de planta em questão.

Um estudo de contaminação animal por cromo foi realizado por Walsh e O'Halloran (1998). Eles estudaram o comportamento da digestão a nível celular de uma população de moluscos colocados em um estuário que recebia efluentes de curtume no rio Colligan, Irlanda. O cromo encontrado é trivalente sem evidências de oxidação no estuário. As indústrias de curtume que descartam seus efluentes no local de estudo removem grande parte do cromo no tratamento primário das estações, por precipitação. Mesmo havendo essa precipitação o cromo é encontrado no efluente. O estudo mostrou que após 12 meses de permanência dos moluscos neste estuário, a concentração de cromo nos organismos mesmo quando parte dele era eliminado naturalmente, foi considerada alta. Higgins et al. (1997) apresentam as principais tecnologias de remediação de áreas contaminadas com cromo.

Alguns tratamentos que estão sendo realizados no tratamento de efluentes de curtumes são adição de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  para a redução da demanda química de oxigênio e remoção de cromo (Garrote et al. apud Low, Lee e Tan, 1997).

Já o trabalho de Grubinger et al. (1994) foi analisar o comportamento do cromo nas plantas quando se utilizou o resíduo de curtume como fertilizante. O estudo foi realizado com beterraba e de acordo com os autores, quando 5% do fertilizante consistia desse resíduo encontrou-se cerca de 3,44 ppm de Cr nas folhas e quando essa quantidade aumentou para 15%, mediu-se 6,9ppm de Cr nas folhas. Dessa forma, inviabiliza a aplicação desse material como fertilizante se não houver a remoção prévia do cromo no resíduo.

O comportamento dos metais pesados no meio ambiente pode ser diversificado e seu impacto irá depender das características físicas e químicas do resíduo bem como da forma que o mesmo foi disposto (Alloway e Ayres, 1993). Os resíduos como partículas na atmosfera, por exemplo, dependem do tamanho da partícula, vento, umidade relativa e precipitação. As partículas aerossóis apresentam uma faixa de diâmetro entre 5nm a 20  $\mu\text{m}$  mas a maioria encontra-se com tamanho entre 0,1-10 $\mu\text{m}$ . Partículas acima de >10 $\mu\text{m}$  tendem a sedimentar com o tempo, mas partículas <10 $\mu\text{m}$  podem permanecer na atmosfera por 10-30dias, podendo ser carregadas milhares de quilômetros, dependendo da massa de ar em circulação.

Enquanto as partículas permanecem suspensas no ar, os aerossóis podem ser inalados por humanos e animais e adsorvidos para a corrente sanguínea através dos alvéolos dos pulmões.

Partículas de aerossóis depositadas na água podem reagir com constituintes da água ou depositarem –se podendo reagir com os sedimentos.

A poluição por metais pesados no meio ambiente pode afetar diversas áreas, mas no solo a preocupação torna-se acentuada pelo fato deles poderem ser adsorvidos pelas argilas nos solos. Por esse motivo, a contaminação pode durar centenas de milhares de anos em muitos casos. Por exemplo, a meia vida do Cd é de 15-1100 anos, Cu de 310-1500 anos, Pb de 740-5900 anos, dependendo do tipo de solo e seus parâmetros físico-químicos(Alloway e Ayres, 1993).

Os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em: subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos; águas subterrâneas; paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. A propagação dos poluentes pode ocorrer no ar; solo e águas subterrâneas (Sánchez, 2001).

De acordo com o Manual de áreas contaminadas, apresentado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB (2001) e Gloeden (1999), uma vez comprovada a contaminação de um solo, deverá ser realizado um conjunto de atividades visando à identificação do tipo de contaminação, a concentração de substâncias poluentes, onde e como se localizam; estudo de documentos como licenças ambientais, fotografias aéreas, mapas e, quando possível, entrevistas com pessoas que trabalharam na atividade que causou a contaminação do solo (GWRTAC, 1997). Caso o terreno não apresente risco para as pessoas e ecossistemas, pode-se, de acordo com Sánchez (2001) aplicar a opção *statu quo*, ou seja, deixar o terreno como se encontra, contando com a atenuação natural como mecanismo de remediação da área contaminada.

### 2.1.2 Resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estradas

O resíduo da água de chuva coletada em estradas apresenta alguns tratamentos específicos para evitar contaminação ao redor de estradas, como Field e O'Shea (1994) explicaram: um estudo do uso do solo na região em torno da estrada ou rua; sistema de drenagem natural, como por exemplo vegetação; pavimento poroso para retenção de grandes volumes de água e manutenção das estradas quanto aos resíduos gerados como limpeza em ruas e estradas.

De acordo com U.S. EPA (2000) os padrões de qualidade de água para poluentes tóxicos no Estado da Califórnia, EUA, que consideram as concentrações máximas para água potável são : 4,3µg para Cd, 13µg para Cu 65µg para Pb e 120µg para Zn com relação à fração dissolvida do metal na água.

Os tratamentos disponíveis para o resíduo sólido da água de chuva de estradas dependem de alguns fatores como impactos econômicos, custos de construção e operação, estudo do solo afetado e outros impactos quanto a odor, barulho e contaminação da água. (Tsanis, 2000).

Processos biológicos podem ser desnecessários, por não haver grande quantidade de matéria orgânica biodegradável e nutrientes presentes, além da variação na quantidade e nas características da vazão da água de chuva de um evento para outro (Chiew e Mc Mahon, 1999). Estudos utilizando tratamento biológico foram realizados por Carrette, Thoeve e Ockier (2001) e Dong et al.(2000).

Os processos físico-químicos que podem ser usados são: sedimentação, flotação por ar dissolvido, peneiramento fino; filtração e sedimentação química. Essas técnicas podem ser

eficientes mas não suficientes para o tratamento adequado desse resíduo (Farm, 2002). De qualquer maneira para tratamentos *in situ* necessita-se de um sistema de adsorção ou precipitação devido à alta concentração de metais pesados dissolvidos (Sansalone e Glenn, 2000).

Uma outra forma de evitar a contaminação pelos resíduos do escoamento da água de chuva é através da colocação de tanques de detenção em lagos. A idéia inicial da sua utilização era de controlar a vazão de água mas com o passar do tempo tornou-se uma forma de retenção de alguns resíduos, dependendo de sua forma e tipo. Muitos desses resíduos são removidos da água por simples sedimentação no tanque, não retornando dessa forma o resíduo para a água em rios e lagos (Comings, Booth e Horner, 2000).

Um estudo realizado por Sansalone (1999) mostrou um novo sistema de retenção de materiais sólidos carregados pela água de chuva. Esse trabalho foi realizado na estrada interestadual I-75, localizada em Cincinnati, Ohio, EUA no qual na época passavam cerca de 140.000 veículos de passeio e 15.000 veículos comerciais por dia. O sistema foi elaborado na lateral da pista, após o guardereio. Um pavimento poroso foi colocado na superfície, abaixo deste uma membrana impermeável de geotêxtil e cerca de 90cm de profundidade de um material poroso. No fundo desse material foi colocado um tubo de PVC que coletou a água que passou pelo sistema para análise. De acordo com o autor esse sistema de filtração foi eficiente na redução de sólidos suspensos totais e de metais, presentes no escoamento.

De acordo com U.S. EPA (1984) o melhor método para a disposição do resíduo da água de chuva de estradas é a disposição em aterros. Field e O'Shea (1994) afirmam que o aterro é a melhor opção para disposição dos resíduos sólidos gerados dependendo apenas do volume de material sólido a ser disposto.

O manuseio e a disposição do resíduo da água de chuva de estradas apresenta alguns impactos como odor, barulho e energia consumida na unidade de tratamento; barulho e consumo de energia e poluição do ar no transporte do resíduo até o local de disposição final e impactos ao meio ambiente em geral pela disposição propriamente dita (Field e O'Shea, 1994).

Essa disposição pode causar a contaminação de aquíferos e águas superficiais. O procedimento para evitar a contaminação em aterros é o monitoramento do aquífero antes da disposição, durante e após o tempo de utilização do local e um plano emergencial deve ser elaborado para implantação imediata caso ocorra uma contaminação do solo ou do aquífero. A disposição requer esses cuidados pelo fato do resíduo conter metais pesados, compostos

orgânicos tóxicos e microorganismos. O recobrimento vegetativo da área e ajuste do pH por exemplo, podem reduzir tanto a quantidade de patogênicos quanto a lixiviação de metais pesados evitando seus espalhamentos pelo solo.

O estudo de Ellis e Revitt (1982), mostrou que a varrição da estrada é uma maneira simples, mas trabalhosa de se remover os metais pesados com tamanho de partícula acima de 250µm mas abaixo desse valor esse sistema torna-se ineficiente.

Compostos perigosos que podem ser encontrados no resíduo de estradas correspondem aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) como naftaleno, fenantreno, fluoreno, antraceno e pireno, provenientes da combinação de resíduos de petróleo e combustão, como óleo de motor, fontes atmosféricas e exaustão do motor veicular (Menzie et al., 2002; Kumata et al., 2000).

Os sedimentos em estradas devido a emissões de material particulado podem causar de acordo com Sutherland (2003) alguns problemas de saúde aos seres humanos, como por exemplo, o aumento de alergia ao pó encontrado na atmosfera.

A caracterização dos poluentes presentes na água de chuva de estrada em áreas urbanas é necessária para a elaboração de um projeto de gerenciamento da água proveniente desta fonte (Kayhanian et al., 2001; Lee e Bang, 2000).

Alguns trabalhos de caracterização do resíduo de escoamento de água de chuva em estradas têm sido realizados por diversos pesquisadores dos quais se destacam Sansalone e Buchberger (1997b); Sansalone et al. (1998); Schiff, Bay e Stransky, (2002); Uchimura, Nakamura e Fujita (1997) e Van Loon et al. (2000).

O grupo de pesquisa coordenado pelos Professores Dr. John J. Sansalone e Dr. Frank K. Cartledge da Louisiana State University, EUA, apresenta um histórico de diversos trabalhos desenvolvidos relacionados à caracterização e tratamento de água de chuva escoada e de neve em estradas. Alguns de seus trabalhos podem ser encontrados em Pinto et al. (2005a e 2005b); Sansalone e Zheng (2000); Dean et al. (2004) e Cristina, Tramonte e Sansalone (2002).

Mosley e Peake (2001) realizaram o estudo de caracterização dos metais presentes no escoamento da água de chuva de estrada na área urbana de Kaikorai Valley, em Dunedin, Nova Zelândia. Segundo os autores para as amostras coletadas nesse local experimental, as concentrações de Fe e Pb foram elevadas para tamanho de partículas acima de 0,4 µm, particulado, enquanto que para Cu e Zn as concentrações foram maiores para partículas menores que 0,4 µm.

Um estudo comparativo entre as características da água de chuva de escoamento em estradas foi desenvolvido por Ichiki et al. (2001). Os autores comparam os dados de dois locais de amostragem, um no lago Biwa no Japão o qual recebe água de 3 outros rios, dois de uma área urbanizada e um de uma região agrícola. O outro local de coleta foi no rio Brunette, em Watershed, Canadá, que corresponde a uma área urbanizada. Nos dados do Japão, nos dois rios que ficam em uma área urbanizada a concentração de metais foi maior nos períodos Já no rio na região agrícola as concentrações de metais foram menores e sem haver praticamente diferença entre os períodos seco e úmido da região. De acordo com os autores, isso ocorre provavelmente porque no período seco há um maior acúmulo de material particulado, no qual se enquadram os metais, por não haver tempestades constantemente e assim no período de chuvas mais freqüentes o metal é carregado pela chuva.

Dierkes e Geiger (1999) estudaram o solo ao lado de algumas estradas na Alemanha que recebem o escoamento da água de chuva das mesmas. O estudo foi realizado com coletas na superfície e em diversas profundidades até 30cm. Os compostos analisados foram metais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e hidrocarbonetos tipo óleo mineral. As estradas constituem-se de pavimentos de asfalto e de concreto. Os resultados mostraram que o pH medido foi elevado devido à presença de carbonato na superfície das estradas. Os compostos orgânicos variaram de 7,2 a 10,2% e os carbonatos encontraram-se entre 0,9 e 5,6%. De acordo com os autores em profundidades de 10 a 30cm, encontraram-se concentrações de metais reduzidas, de cerca de 7 a 25% da concentração dos metais a 5 cm de profundidade. Dessa forma, quanto maior à distância de coleta de amostra de solo da estrada, menor a concentração dos metais. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, estes foram encontrados a 10cm de profundidade, devido à baixa degradabilidade e já para hidrocarbonetos tipo óleo mineral pela sua decomposição mais rápida, as concentrações encontradas foram diminuindo com a profundidade.

Já Wu et al. (1998) caracterizaram três segmentos de estradas localizadas na cidade de Charlotte, no Estado da Carolina do Norte, EUA pelo período de agosto de 1995 e julho de 1996. O primeiro local apresentava no período acima tráfico de 25.000 veículos/dia em uma estrada de concreto e asfalto. O segundo local, com 21.500 veículos/dia encontrava-se em uma estrada de asfalto com grama nas laterais da mesma e a água de chuva escoada em ambos locais era enviada para uma área vegetativa. O terceiro local apresentava 5.500 veículos/dia em uma estrada também de asfalto com grama nas laterais. O trabalho mostrou dentre diversos parâmetros, que as concentrações de Cd estavam abaixo do limite de detecção, 5 ppb,

enquanto que para Cu e Pb as maiores concentrações foram encontradas no local 1, com 15 ppb e as menores concentrações de metais foram obtidas no local 3, provavelmente devido ao menor tráfego e a presença de grama. O local 2 pelo fato de haver grama nas laterais na estrada serviu como um filtro para os poluentes no escoamento, reduzindo seus valores.

## **2.2 Argilas bentoníticas**

O termo argila é usado a materiais de baixa granulometria (inferior a  $2\mu\text{m}$ ) e que podem desenvolver plasticidade quando misturados com uma quantidade limitada de água. Esses materiais surgem do intemperismo, da ação hidrotermal ou da deposição como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Souza Santos, 1992).

O Brasil produz os seis tipos de argilas, consideradas argilas industriais: caulins, argilas plásticas para cerâmica branca, argilas refratárias, bentonitas, terras fuller ou argilas decorantes naturais e argilas para cerâmica estrutural (Souza Santos, 1968).

A oferta nacional de bentonitas cresce a cada ano com uma reserva em 2002 de mais de 78 milhões de toneladas e produção em 2001 de 160 mil toneladas representando 1,7% da produção mundial. O valor da produção da bentonita é estimado em US\$13 milhões. Das reservas lavráveis destacam-se os estados do Paraná em Quatro Barras com 41,2%, em seguida São Paulo, nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé com 26,9% e por fim Paraíba, considerado o maior estado produtor de bentonita, em Boa Vista (com 8 empresas de mineração) e Campina Grande (com 1 empresa de mineração) com 17,4% (Gopinath, Cruz e Freire, 2003). Os Estados Unidos lideram o número de reservas com 120 milhões de toneladas e produção de mais de 4 milhões de toneladas em 2001 (Brasil-DNPM, 2003).

No estado da Paraíba foram investidos em pesquisas tecnológicas nas usinas R\$204.000,00 em 2000 (Brasil-DNPM, 2001).

Apesar do constante aumento na produção nacional, as importações ainda aumentaram 27,5% em 2002, proveniente principalmente da Argentina (para bens primários), Estados Unidos (para semimanufaturados e manufaturados). Já as exportações foram menos significativas com cerca de 538 mil toneladas, equivalentes a US\$F.O.B. 140mil, exportadas para países da América do Sul.

De acordo com Souza Santos (1968) as bentonitas mais utilizadas mundialmente são:

Bentonita sódica – proveniente dentre diversos locais, dos estados de Wyoming e Dakota do Sul nos Estados Unidos da América. No Brasil, de nosso conhecimento não há

bentonitas naturalmente sódicas. Elas são policatiônicas e precisam ser beneficiadas antes da sua comercialização, como é o caso da bentonita encontrada em Boa Vista, no estado da Paraíba. Entre as principais aplicações destacam-se para uso em fundição, em fluidos de perfuração de poços, como agente plastificante e emulsificante em cerâmica, farmácia e cosmetologia e em engenharia civil como agente impermeabilizante de solos e barragens.

Bentonita cálcica – originária de depósitos no estado de Mississipi, EUA, é usada como aglomerante de areias de moldagem para fundição.

Os argilominerais do grupo da esmectita constituem-se de duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As camadas ficam ligadas entre si através de cátions hidratados que equilibram as cargas nas camadas. Esses cátions, quando colocados em água ou em ambientes úmidos, são suscetíveis de serem trocados por outros cátions, alterando o espaço interlamelar (Souza Santos, 1992).

A distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) varia de acordo com o cátion trocável entre as camadas estruturais 2:1 (duas camadas octaédricas de hidróxido intercaladas por uma camada tetraédrica de silicato). Por exemplo uma esmectita sódica anidra, ou seja, sem moléculas de água intercalada entre as camadas estruturais apresenta  $d_{001}=9,5\text{Å}$ . As esmectitas naturais, que contêm de 25 a 30% de umidade apresenta  $d_{001}=15,4\text{Å}$  e valores de 19,0 e 22,0 Å quando a argila não sofreu secagem (Souza Santos, 1968).

As bentonitas sódicas possuem a propriedade específica de permitir que moléculas de água possam se introduzir entre as camadas estruturais expandindo-as a distâncias superiores a 22 Å e formando géis tixotrópicos em meio aquoso. Quando as distâncias interplanares são superiores a 40 Å a interação eletrostática entre os cátions sódio e as camadas estruturais tornam-se fracas podendo se dispersar no meio líquido como partículas de dimensões coloidais. Essas partículas têm espessura de 9,5 Å aproximadamente, carregadas eletricamente, tendo cátions sódio adsorvidos como carga positiva que equilibram eletricamente a carga superficial negativa. Secando o sistema, as partículas se empilham novamente. Essa dispersão reversível ocorre com os cátions trocáveis sódio e lítio apenas (Souza Santos, 1968).

Estudos mostram que as bentonitas sódicas têm uma grande aplicação no estudo de adsorção de compostos inorgânicos, sendo utilizadas no tratamento de resíduos perigosos. Kaoser et al. (2004) analisaram a adsorção de cobre, chumbo e cádmio em sistemas contendo areia e bentonita sódica. De acordo com os autores a adsorção ocorre em diferentes

proporções havendo uma competição entre os metais pesados. Tsai e Juang (2000) analisaram o comportamento do estrôncio na sua adsorção pela bentonita sódica. O estudo de Nennemann, Kulbach e Lagaly (2001) baseou-se em usar a bentonita de Wyoming, sódica, como adsorvente de herbicida.

O uso tão intenso de argilas como sorventes na remoção e/ou tratamento de resíduos perigosos decorre do fato de ser um material consideravelmente mais barato que o carvão ativado. Sua grande área superficial específica, estabilidades química e mecânica mostram o potencial para sua utilização. O alumínio das folhas octaédricas pode ser substituído por  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  enquanto que o silício pode ser substituído por alumínio nas folhas tetraédricas, resultando uma carga negativa na superfície das argilas. Esse desbalanço de carga é corrigido por cátions trocáveis,  $H^+$ ,  $Na^+$ , ou  $Ca^{2+}$ , que permanecem na superfície da mesma (Souza Santos, 1992; Lin e Juang, 2002).

Em ordem de adsorver os cátions metálicos formando complexos argila-metal, a superfície da argila deve ser carregada negativamente ou neutralizada com cátions fáceis de serem trocados. As condições do ambiente também são importantes para facilitar a adsorção da argila. Segundo Lin e Juang (2002) um pH alto favorece essa adsorção.

Volzone (1995) estudou a adsorção de cromo como hidróxido em esmectita. De acordo com a autora, essa adsorção pode ser observada por análises de: área superficial específica onde o aumento na concentração de cromo adicionada, aumenta a área superficial; difração de raios X, pelo qual notou-se o aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  para maiores quantidades de cromo presente, mostrando a intercalação do cromo na argila. Observou-se também que no sobrenadante, encontrou-se sódio, potássio e cálcio, evidenciando a troca catiônica desses metais por cromo na argila. Outros estudos foram realizados por Volzone (1999,1998,1997) sobre a eficiência de adsorção de cromo em argilas. No trabalho mais recente, analisou-se a capacidade de retenção de cromo em caulinita da Geórgia, vermiculita do Arizona e bentonita sódica de Wyoming. Os resultados mostraram que a bentonita apresentou maior retenção de cromo na sua estrutura quando comparada à caulinita e à vermiculita.

Países que não possuem a argila esmectítica sódica natural tratam esmectitas cálcicas, magnesianas ou ainda policatiônicas com carbonato de sódio, obtendo bentonitas sódicas com propriedades tecnológicas semelhantes as naturais.

Estas argilas ainda podem ter seus cátions trocados com cátions orgânicos. Os compostos orgânicos mais conhecidos e mais utilizados em pesquisas e industrialmente são aminas alquílicas, ou seja, compostos quaternários de amônio, que dão o caráter hidrofóbico à

argila nova formada. A substituição do cátion inorgânico por cátions quaternários alquilamônios reduz a hidratação da argila e aumenta o espaçamento interlamelar. A argila assim formada apresenta afinidade por compostos orgânicos podendo ocorrer a adsorção de moléculas orgânicas (Oliveira, 1998; Hanna, 1990).

Diversos estudos de utilização dessas argilas, chamadas organofílicas como adsorventes de compostos orgânicos têm sido realizados pelo grupo de alunos de pós-graduação e docentes da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Pinto et al., 2004; Ramos Vianna et al., 2004; Jose et al., 2003; Valenzuela-Diaz, 2001; Souza Santos, 1992). Estudos de Boyd, Teppen e Johnston (2004); Tillman et al. (2004); Chun, Sheng e Boyd (2003), Celik, Yildiz e Calimli (2000); Nzengung et al. (1997, 1996) e Lo (1996) mostram que argilas organofílicas têm uma ampla aplicação ambiental no que se refere a adsorção de compostos orgânicos perigosos como benzeno, fenol, tolueno e herbicidas e como revestimento de aterros.

Calvanese, Cioffi e Santoro (2002) estudaram o processo de estabilização/solidificação de resíduo de curtume utilizando argila organofílica como pré-adsorvente. A argila organofílica foi preparada em laboratório a partir de uma bentonita comercial italiana. Inicialmente a matéria orgânica foi removida e o restante do lodo mantido em contato com a argila organofílica. Em seguida solidificou-se o sistema com dois materiais: cimento pozolânico e uma mistura de cimento pozolânico com escória de alto forno numa proporção de 3:7. Segundo os autores, a presença da argila organofílica aumentou a eficiência da estabilização do resíduo e o sistema com cimento pozolânico obteve melhores resultados em termos ambientais e tecnológicos do que com cimento pozolânico e escória de alto forno.

### **2.3 Cimento**

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos complexos com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que quando misturados com água, hidratam-se, havendo endurecimento da massa, podendo apresentar resistência mecânica. Cimento misturado com água e outros materiais como areia, pedra britada, pó-de-pedra, cal, etc. resulta em concretos e argamassas, utilizados na construção civil (ABCP, 1994; Tartuce e Giovannetti, 1990).

A generalização do emprego do cimento Portland e a necessidade de atender a casos particulares de aplicações provocaram o aparecimento de vários cimentos tipo Portland que

diferem do cimento comum por alterações nas porcentagens dos compostos, através das quais se conseguem acentuar determinadas propriedades (Petrucci, 1987).

O cimento é composto de clínquer e adições. O clínquer, constituído de calcário e argila, tem a função de, quando hidratado, endurecer adquirindo resistência e durabilidade. As adições são: gesso, que aumenta o tempo de endurecimento do clínquer moído; escórias de alto-forno e materiais pozolânicos que têm a propriedade de ligantes hidráulicos e materiais carbonáticos ou filer calcário em cimentos, que tornam o material mais trabalhável, funcionando como um lubrificante. A composição química típica do cimento Portland comum é: silicato tricálcico -  $C_3S$  – 45 e 60%; silicato dicálcico- $C_2S$  – 15 e 30%; aluminato tricálcico- $C_3A$  – 6 e 12% e ferro aluminato tetracálcico -  $C_4AF$  – 6 e 8% (ABCP, 1994; Mehta e Monteiro, 1994).

Um estudo realizado por Winder e Carmody (2002) sobre a toxicologia do cimento mostrou que ele pode causar dermatites por irritação direta devido principalmente a dois fatores: a alta alcalinidade que pode atacar diretamente a pele e a presença de cromatos no cimento, presentes por exemplo na argila. Esses cromatos podem provocar sensibilidade.

As pesquisas de desenvolvimento de novos tipos de cimento vêm se mantendo nos últimos anos. O trabalho de Elkhadiri et al. (2002) mostrou as influências nas propriedades mecânicas de amostras contendo cimento Portland, cinzas volantes, gesso e cal, na obtenção de diferentes tipos de cimento. Segundo os autores, as cinzas volantes retardam o tempo de endurecimento das amostras, ocorrendo o contrário com amostras com cal. Em outra pesquisa, realizada por Li e Wenquan Liang (2002), desenvolveu-se outros materiais de cimento usando escória de alto forno, cinzas volantes e cal hidratada. Tsvilis et al. (2000 e 1999) estudaram o comportamento do cimento ao se misturar clínquer, gesso e cal variando a quantidade de cal adicionada e tamanho de partícula. Os resultados mostraram que a adição de até 10% de cal a resistência à compressão é mantida de acordo com o tamanho de partícula.

O silicato tricálcico ( $C_3S - 3CaO.SiO_2$ ), principal responsável pelas propriedades hidráulicas do cimento, reage com a água havendo liberação imediata de calor e resistência inicial. O silicato dicálcio ( $C_2S - 2CaO.SiO_2$ ) de acordo com Andriolo (1984), quando misturado com água proporciona pega após alguns dias com calor de hidratação moderado. Inicialmente apresenta pouca resistência mecânica que aumenta com o decorrer da hidratação.

Em menores quantidades tem-se o aluminato tricálcico ( $C_3A - 3CaO.Al_2O_3$ ) que tem uma pega rápida quando hidratado, com um desprendimento de calor grande. Ele apresenta uma resistência inicial mas que não se altera com o tempo e dessa forma pouco  $C_3A$  é

adicionado ao cimento, pois pode resultar em algumas propriedades indesejáveis como aumento de calor, baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica. Outro composto, o ferro aluminato tetracálcico ( $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) reage logo no início da hidratação havendo desprendimento de calor. O óxido de magnésio (MgO) hidrata-se formando hidróxido de magnésio,  $Mg(OH)_2$  havendo expansão volumétrica que pode prejudicar a pasta endurecida pela formação de tensões internas na estrutura (Andriolo, 1984).

O cimento Portland está classificado de acordo com as normas brasileiras e ASTM segundo a ordem: C-150-02a (2002a) e NBR 5732 – Cimento Portland comum; NBR 11578 – Cimento Portland composto; NBR 5735-Cimento Portland de alto-forno; NBR 5736 – Cimento Portland pozolânico; NBR 5733-Cimento Portland de alta resistência inicial; NBR 5737 –Cimento Portland resistente aos sulfatos; NBR 13116 – Cimento Portland de baixo teor de hidratação; NBR 12989 – Cimento Portland branco e NBR 9831-Cimento para poços petrolíferos (ASTM, 2002b; ABCP, 1994).

Ele é classificado de acordo com o tipo e a classe de resistência à compressão. Cimento tipo I: normal ou uso comum; cimento tipo II: moderada resistência aos sulfatos ou moderado calor de hidratação; cimento tipo III: alta resistência inicial; cimento tipo IV: baixo calor de hidratação; cimento tipo V: alta resistência aos sulfatos.

A classificação dada à resistência de acordo com Mehta e Monteiro (1994) baseia-se na resistência à compressão referente a 28 dias. Dessa forma ela pode ser: baixa resistência (<20MPa); resistência moderada (entre 20 e 40 MPa) e alta resistência (superior a 40MPa).

A composição de alguns cimentos Portland americanos foram apresentados por Lea apud Priszkulnic (1977) e encontra-se na tabela a seguir.

Tabela 2.1 Composição média de diferentes tipos de cimento Portland norte-americanos (em porcentagem).

Tipo de cimento	Óxido									Composto*				
	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	A	B	C	D	E
I	63,9	2,3	5,4	2,5	21,5	0,28	0,31	0,63	1,6	1,0	8	10	47	26
II	63,1	2,5	4,4	3,5	22,4	0,22	0,15	0,92	1,7	1,2	10	6	42	32
III	64,5	2,8	5,1	2,4	20,1	0,24	0,20	0,36	2,4	1,8	7	10	57	15
IV	61,6	2,0	4,1	4,0	24,0	0,21	0,19	0,60	1,6	0,4	12	4	28	48
V	63,9	1,8	2,8	4,1	24,5	0,15	0,09	0,25	1,7	1,2	9	3	43	34

\*Entende-se por A-cal livre; B-C<sub>4</sub>AF; C-C<sub>3</sub>A; D-C<sub>3</sub>S e E-C<sub>2</sub>S.

Fonte: Priszkulnic (1977).

Como neste trabalho estaremos utilizando cimento Portland tipos I e II, nos ateremos a mostrar a composição dos cimentos Portland comum e compostos brasileiros. A tabela a seguir resume as principais características desses cimentos.

Tabela 2.2 Composição e características dos cimentos Portland comuns e compostos.

Tipo de cimento	Sigla	Composição				Classe	Identificação do tipo e classe
		Clínquer + gesso	E*	Z	F		
Comum	CP I	100	-	-	-	25	CP I-25
						32	CP I-32
						40	CP I-40
	CP I-S	99-95	-	1-5	-	25	CP I-S-25
						32	CP I-S-32
						40	CP I-S-40
Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10	25	CP II-E-25
						32	CP II-E-32
						40	CP II-E-40
	CP II-Z	94-76	-	6-14	0-10	25	CP II-Z-25
						32	CP II-Z-32
						40	CP II-Z-40
	CP II-F	94-90	-	-	6-10	25	CP II-F-25
						32	CP II-F-32
						40	CP II-F-40

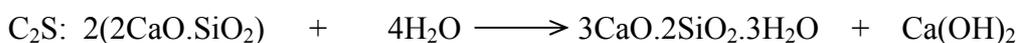
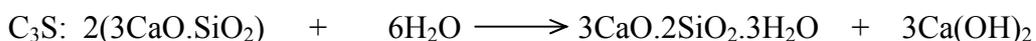
\* Entende-se por E-escória granulada de alto-forno; Z-material pozolânico; F-material carbonático.  
Fonte: ABCP, 1994.

Atualmente os cimentos Portland compostos são os mais encontrados no mercado brasileiro e são utilizados na maioria das aplicações usuais em substituição ao antigo cimento Portland comum (ABCP, 1994).

### 2.3.1 Cimento hidratado

As reações envolvidas na hidratação de cimento foram previamente apresentadas em Pinto (2001).

Os silicatos de cálcio hidratam-se formando o composto C-S-H e hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  pelas reações:



Sendo que a velocidade de reação do  $\text{C}_2\text{S}$  é mais lenta que do  $\text{C}_3\text{S}$ . A hidratação do aluminato tricálcico ocorre pela adição de sulfato de cálcio. Essa reação forma aluminato trissulfato de cálcio hidratado ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) praticamente insolúvel. O  $\text{C}_4\text{AF}$  reage com o  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Andriolo, 1984).

O tempo de início de pega ocorre quando a água é adicionada e começam-se as reações com o cimento, que dependendo do cimento utilizado, pode ser em menos de 30 minutos. Já o fim de pega, onde a pasta endurece formando um bloco rígido se dá entre 5 e 10 horas.

Quando ocorre esse endurecimento, o cimento não deve mais apresentar expansão ou inchamento (Tartuce e Giovannetti, 1990).

Um fator que é explorado por Glasser apud Spence (1992) é a relação água/cimento utilizada. De acordo com o autor, relações abaixo de 0,25 não contêm água suficiente para ativar toda a hidratação do cimento. Por outro lado, relações a/c acima de 0,35 aumentam a fluidez e aumenta os poros, trazendo como consequência maiores permeabilidades e menores resistências.

As reações de hidratação podem ser resumidas como mostra a tabela a seguir:

Tabela 2.3 Principais reações ocorridas na hidratação do cimento.

Reagentes	Produtos	Calor envolvido (cal/g)
$C_3A + 6H$	$C_3AH_6$	207
$C_3A + 3C\bar{S} + 32H$	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (etringita)	347
$2C_3S + 6H$	$C_3S_2H_3 + 3CH$ (gel de tobermorita)	12
$2C_2S + 4H$	$C_3S_2H_3 + 3CH$ (gel de tobermorita)	62
$C+H$	$CH$	279

Onde: C=CaO; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; S=SiO<sub>2</sub>; H=H<sub>2</sub>O;  $\bar{S}$ =SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Basicamente podem-se separar três grandes grupos presentes no cimento hidratado: sólidos, vazios e água.

#### *Sólidos*

Existem quatro fases sólidas principais na pasta endurecida. Elas são segundo Mehta e Monteiro (1994):

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H) – corresponde a 50-60% do volume de sólidos da pasta de cimento Portland completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. Também conhecido como C-S-H gel foi assumido como semelhante à do mineral natural tobermorita, por isso ele ainda pode ser chamado como gel de tobermorita.

Hidróxido de cálcio – corresponde a 20-25% do volume de sólidos na pasta endurecida. De estequiometria conhecida, tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais. Sua contribuição à resistência é limitada devido a área específica menor, comparada a do C-S-H.

Sulfoaluminatos de cálcio – constituem de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta. Sabe-se que durante a hidratação do cimento há a formação de trissulfato hidratado (etringita) e esta pode formar monossulfato hidratado, que cristaliza em placas hexagonais, que pode ser atacado por sulfato.

Grãos de clínquer não hidratado – eventualmente eles podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

#### *Vazios*

Os vazios presentes nas pastas de cimento hidratadas podem ocorrer devido ao espaço interlamelar no C-S-H; capilares vazios, ou seja, espaço não preenchido pelos compostos sólidos da pasta (apresentam formas irregulares) e ar incorporado, geralmente esféricos, que podem ser aprisionados na pasta fresca durante a mistura. Este último pode afetar negativamente a sua resistência e impermeabilidade (Mehta e Monteiro, 1994).

#### *Água*

Ainda em Mehta e Monteiro (1994), na pasta de cimento a água pode estar presente sob as seguintes formas:

Água capilar - pode estar presente como água livre, em vazios grandes (>50nm) e sua remoção é possível sem haver variação de volume e ainda como água retida por tensão capilar, que ocorre em capilares pequenos (5 a 50nm) mas sua remoção pode causar a retração da matriz. O volume dos vazios capilares depende da quantidade de água misturada e do grau de hidratação do cimento.

Água adsorvida – apresenta-se fisicamente adsorvida à superfície dos sólidos. Sua secagem pode retrair a pasta.

Água interlamelar – presente entre as camadas de C-S-H, dificilmente é removida.

Água quimicamente combinada – a água é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento.

Essas formas de água podem ser classificadas dependendo do grau de facilidade com que são removidas, auxiliando na compreensão das variações de volume da pasta de cimento relacionados com a água retida.

### 2.3.2 Fatores de influência

Existem alguns compostos que podem interferir nas propriedades do cimento após sua hidratação como resistência à compressão, permeabilidade, resistência à tração e outras características importantes para a aplicação de cimento. Alguns deles podem ser responsáveis pela deterioração química do concreto (Jaubertie e Rendell, 2003).

Eles podem ser classificados em mecânicos: vibrações, erosão e atrito; físicos: variações de temperatura; biológicos: ações de microrganismos e químicos: ação de produtos químicos por agentes agressivos. Entende-se por agentes agressivos substâncias químicas capazes de

deteriorar o cimento, comprometendo a utilização da estrutura (Gentil, 1982 e Cincotto, 1980).

Aqui serão abordados os três principais fatores químicos que influenciam negativamente no desempenho do cimento Portland durante sua hidratação. Os fatores são: lixiviação, reação de troca iônica e formação de compostos expansivos.

#### a) Lixiviação

É uma ação extrativa ou de dissolução que ocorre pela ação da água onde em um sistema contendo cimento e água apenas, pode lixiviar  $\text{Ca(OH)}_2$  liberado na hidratação do cimento. A medida que há uma redução da cal hidratada por lixiviação, podem haver destruições de combinações hidratadas (como silicatos, aluminatos e ferroaluminatos hidratados) que só são estáveis em uma solução de hidróxido de cálcio e com um pH elevado. Esse fenômeno pode influenciar na resistência mecânica em longo prazo (Cincotto, 1980).

#### b) Reação de troca iônica

As possíveis reações agressivas podem ocorrer com ácidos, compostos contendo magnésio, amônio, nitratos, nitritos e cloretos. Em todos os casos ocorre solubilização de compostos originalmente insolúveis.

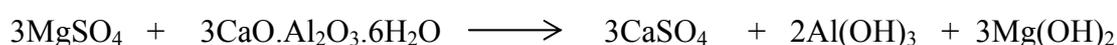
Os ácidos provocam a dissolução da capa de carbonatos existente na superfície do cimento, formando sais solúveis com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , evitando a carbonatação e aumentando a lixiviação pela água. Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  e ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  são alguns exemplos. As exceções são os ácidos oxálico e fosfórico que formam sais insolúveis em água (Gentil, 1982 e Cincotto, 1980).

O ácido carbônico é um outro exemplo que pode apresentar-se nas formas combinada (como  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$ ), semicombinada (como  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  e  $\text{Mg(HCO}_3)_2$ ) e como  $\text{CO}_2$  livre dissolvido (como mostra a reação abaixo), este também pode aparecer pela carbonatação do hidróxido de cálcio.



Sua ação como a de outros ácidos é de dissolver o hidróxido de cálcio da pasta endurecida aparecendo manchas brancas na superfície do material (Irassar, Bonavetti e González, 2003 e Cincotto, 1980).

Íons de magnésio atacam o cimento por reagirem com  $\text{Ca(OH)}_2$  e com sais de cálcio podendo até substituir o cálcio presente. Uma reação típica é a seguinte:



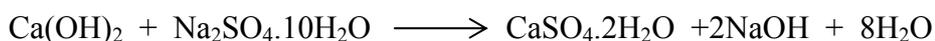
Íons de amônio são mais perigosos que de magnésio pois quando reagem formam amoníacos livres, que são volatilizados, e compostos que antes eram pouco solúveis tornam-se facilmente solúveis.

Nitritos e nitratos também formam compostos solúveis. Cloretos aumentam a solubilidade de hidróxido de sódio e como conseqüência a decomposição de aluminatos e silicatos do cimento (Gentil, 1982).

### c) Formação de compostos expansivos

Decorrem da formação de compostos estáveis na massa endurecida, acompanhada de aumento de volume. Alguns exemplos são sulfatos e soluções alcalinas concentradas (Cincotto, 1980).

A presença de uma quantidade excessiva de sulfato pode ser agressiva ao cimento. O ataque do sulfato normalmente ocorre quando a estrutura fica exposta a determinados ambientes como água do mar, rios ou aquíferos (Tikalsky et al., 2002). A portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ , e os compostos de alumínio hidratados sofrem a ação do sulfato. Este age em duas etapas da hidratação do cimento:



O sulfato de sódio, usado como exemplo, reage com hidróxido de cálcio formando gipsita.



Neste caso forma-se etringita.

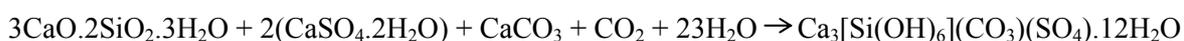
Esses compostos apresentam volumes sólidos maiores provocando uma expansão e conseqüentemente fissuração que, sob exposição contínua, pode deteriorar a pasta endurecida. O íon cloro por sua vez na presença de sulfato inibe a formação da etringita formando cloroaluminato que é menos expansivo. A resistência ao ataque desses compostos está relacionada com o teor de aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) no cimento, que deve ser baixo (Neville, 1975 e Cincotto, 1980).

Ainda em Neville (1975) sulfatos de amônio, magnésio, cálcio e sódio são os mais agressivos ao contrário de sulfatos de bário e chumbo. Dessa forma, utilizam barita como agregado na produção de concreto pesado, necessário para a construção dos reatores atômicos e estruturas similares devido a sua proteção contra a radiação.

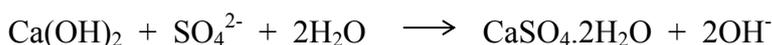
Santhanam, Cohen e Olek (2003) estudaram o ataque de sulfato em cimento quando submetido a uma solução de sulfato de sódio. Os autores observaram que o aumento da etringita e de sulfato de cálcio estão relacionadas à expansão do sistema. Notou-se também a

deterioração e ruptura das amostras submetidas ao ataque. A formação de taumasita foi observada decorrente também da formação de gesso do ataque do sulfato. De acordo com os autores as reações de formação de taumasita e de gesso são as seguintes:

Formação da taumasita:



Formação de gesso:



Outra ação agressiva ocorre em sistemas muito alcalinos que reagem com a sílica e formam um gel promovendo a expansão e fraturas da pasta (Gentil, 1982).

## 2.4 Técnicas de tratamento de resíduos perigosos

Os processos de tratamento de resíduos dependem das características físicas e químicas dos resíduos, bem como das condições externas de local, solo, água para a aplicação da técnica.

O tratamento pode ser definido como qualquer processo em que haja alteração nas características física, química ou biológica de um resíduo tornando-o menos perigoso ao meio ambiente. Um tratamento pode neutralizar o resíduo, reciclá-lo e até recuperá-lo (U.S. EPA, 1984).

Como neste trabalho apresenta-se o estudo com resíduos de metais pesados, nos prenderemos à apresentação de técnicas de tratamento para metais.

De acordo com o The Merck Index (2001) e Alloway e Ayres (1993), os metais que serão aqui estudados apresentam as seguintes características:

Cd – peso atômico 112,40. A ingestão do cádmio metálico na forma de sal aumenta a salivação, entupimento, vômito, dor abdominal e diarreia. A inalação provoca secagem da garganta, tosse, dores de cabeça, vômito, dor no peito, sensação de cansaço e irritação, pneumonia e possivelmente bronquiopneumonia.

Cu – peso atômico 63,54. O cobre por si mesmo apresenta baixa toxicidade, mas alguns sais solúveis como sulfato de cobre irritam a pele e mucosa. O óxido de cobre pode provocar febre.

Cr- peso atômico 51,996. O contato pela pele pode provocar irritação e ulceração como também eczema alérgico. A inalação causa irritação nasal e perfuração do septo. Irritação pulmonar, carcinoma broncogênico podem ocorrer pela inalação de pós de cromo. A ingestão de cromo causa irritação gastro-intestinal com vômitos e diarreia.

Pb – peso atômico 207,19. Prejudicial principalmente a crianças, o chumbo provoca anorexia, vômitos e convulsões, com permanentes danos na cabeça. Eles podem causar perda de peso, fraqueza e anemia. Os limites de concentração são: no sangue 0,05mg/L e na urina 0,08mg/L.

Zn - peso atômico 65,37. A inalação altera o gosto, secagem da garganta, tosse, fraqueza, dores gerais, coceiras, febre, náusea e vômito.

De acordo com U.S. EPA apud Kokoszka e Flood (1989), os padrões federais de concentração máxima dos metais na água para beber são: Cd – 0,01mg/L; Cr – 0,05 mg/L; Cu – 1,00 mg/L; Pb – 0,05 mg/L; Zn – 5,00 mg/L.

De acordo com U.S. EPA 40 CFR 264.94 de 27 de outubro de 2003, a concentração limite de determinados metais em aquíferos é: Cádmio-0,01mg/L; Cromo – 0,05mg/L e Chumbo- 0.05mg/L.

**Tratamento de resíduos perigosos** (Manahan apud Alloway e Ayres, 1993; Rebouças, Braga e Tundisi, 1999)

As técnicas de tratamento existentes podem ser agrupadas em métodos biológicos, físicos e químicos.

#### *Métodos biológicos*

Consistem da utilização de bactérias, fungos ou algas para remover compostos perigosos do ambiente. O tipo de tratamento biológico a ser aplicado dependerá das características do efluente e/ou resíduo e maiores informações podem ser encontradas em Metcalf & Eddy (1991); Van Haandel e Marais (1999) e Braile e Cavalcanti (1993).

#### *Métodos físicos*

São utilizados como pré-tratamento, visando a separação dos sólidos e de líquidos imiscíveis podem ser:

- Separação – filtração/sedimentação;
- Método de transição – destilação, evaporação, precipitação física;
- Método de transferência – extração, adsorção;

As formas de adsorção de um metal pesado por troca catiônica ou adsorção não específica dependem das propriedades do metal (valência, grau de hidratação e coordenação com o oxigênio), pH, condições de oxi-redução, natureza do adsorvente, as concentrações e propriedades de outros metais presentes e a presença de ligantes solúveis (U.S. EPA, 1984).

O uso de carvão ativo na redução de metais pesados em efluentes tem mostrado bons resultados, mas é considerado um tratamento caro (Low, Lee e Tan, 1997). Mais recentemente alguns materiais com menor custo estão sendo estudados para a mesma função. Alguns exemplos são: fungos, cascos de tronco, folhas, pinho, algas verdes, turfas e amido. O estudo desenvolvido por Low, Lee e Tan (1997) com utilização de musgos mostrou-se eficiente na remoção de 95,3% do cromo trivalente total presente no efluente de curtume. Argilas também apresentam uma ampla aplicação como adsorventes. A seletividade do argilomineral em solos por metais bivalentes segue a ordem  $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$ , mas algumas diferenças ocorrem entre os minerais e com variações no pH. Em geral, Pb e Cu tendem a ser adsorvidos mais fortemente que Zn e Cd.

- Membranas de separação – podem ser: osmose reversa, consiste da separação de sólidos dissolvidos das moléculas de água, através de membranas (Rebouças, Braga e Tundisi, 1999); ultrafiltração – nesse processo o elemento filtrante consiste de uma membrana pela qual a água a ser tratada é bombeada. A pressão hidrostática impele as moléculas pequenas. Seu potencial de separação dependerá do limite de peso molecular, pH, temperatura, forma, tamanho e flexibilidade da membrana. Resíduos contendo metais pesados a baixas concentrações tornam-se mais difíceis de serem removidos em ambientes aquosos.

#### *Métodos químicos*

- Neutralização ácido/base – esse método visa a neutralização de características como igniciabilidade, corrosividade e reatividade. Extração química e lixiviação;
- Precipitação química;
- Oxidação/redução- a oxidação química utiliza-se de agentes oxidantes como cloretos, peróxidos, persulfatos, percloratos, permanganatos e outros tornando o resíduo menos tóxico. A redução química utiliza-se de agentes redutores como dióxido de enxofre, sais alcalinos, sulfetos, sais de ferro, etc com o mesmo propósito que a oxidação.
- Troca iônica– resinas de troca iônica permitem remover por substituição seletiva íons dissolvidos indesejados por outros;
- Eletrólise – consiste no tratamento eletroquímico de substâncias na presença de um catodo e de um anodo mergulhados no líquido e sujeitos a uma corrente elétrica contínua, migrando as substâncias para um ou outro elemento de acordo com sua carga elétrica na forma de íons;
- Hidrólise- decomposição química com uso de água;

- Fotólise-decomposição química por aquecimento.
- Microencapsulamento – processo onde a superfície do resíduo é recoberta com uma fina camada de polímero para prevenir a lixiviação dos compostos perigosos presentes no resíduo.
- Estabilização: processo em que há uma redução na mobilidade dos compostos perigosos do resíduo tornando-o mais facilmente manuseável. Os agentes mais comuns utilizados no processo são cimento Portland, cal, cinzas volantes e escórias. Segundo Spence (1992) algumas análises químicas e microestruturas são necessárias para estudar a viabilidade do processo.
- Vitrificação-processo que utiliza altas temperaturas havendo liquefação do resíduo tornando-se vítreo obtido pelo conseqüente resfriamento do mesmo, formando um bloco resistente à lixiviação.

#### Disposição de resíduos

Define-se como colocação do resíduo em local permanente de forma a prevenir a liberação de poluentes ao meio ambiente. A tecnologia mais comum utilizada tanto para resíduo municipal quanto industrial é a de aterro. Eles possuem estruturas adequadas para determinado resíduo normalmente contendo sistema de impermeabilizantes e coletores de gases e de chorume, este para evitar contaminação de aquíferos que estejam abaixo do aterro. O monitoramento constante é necessário havendo um plano de ação emergencial em caso de alguma possível contaminação ocorrer. Quando o aterro chega a sua capacidade máxima de recebimento de resíduo, o mesmo é fechado colocando-se uma camada de cobertura de impermeabilizante para evitar que a água da chuva entre (U.S. EPA, 1984; Sánchez, 2001).

Muitos metais, especialmente Cd, Cu, Pb, Sn e Zn são dispersos no meio ambiente por lixiviação em aterros, poluindo solos e aquíferos e pela fumaça de incineradores. Águas residuárias contêm metais como Zn, Cu, Pb, Cr, As e Mo, mas a maior preocupação considerada é Cd. Embora presente em efluentes a concentrações muito baixas (<10µg/g), o Cd é facilmente acessível a alimentação, especialmente vegetais com folhas. De acordo com a "European Community Directive 86/278", a concentração máxima permitida de Cd em efluentes sólidos utilizados como fertilizantes é de 3 µg/g.

A Comunidade Européia, de acordo com Cioffi, Lavorgna e Santoro (2002a) favorece a utilização da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos. Mas existem alguns casos específicos onde isso não é possível, seja por tornar-se inviável economicamente ou difícil de

ser executado. Nesses casos, segundo os autores, o processo de estabilização por solidificação pode ser uma solução para determinados resíduos.

#### *Estabilização/Solidificação*

Consiste de uma técnica de imobilização do resíduo em uma matriz solidificada. O resíduo permanece fixo ao bloco formado. A quantidade a ser adicionada do resíduo ao fixador deverá ser previamente analisada em laboratório.

Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada (microencapsulamento).

Existem quatro tecnologias no processo de solidificação que podem ser utilizadas: cimento, asfalto, polímero e cimento-polímero (Barth e Percin, 1990). Dentre estes, cimento Portland é o mais utilizado por ser mais simples e o único material necessário para a sua ativação é água. De acordo com Park (2000) o uso de cimento Portland no processo de Estabilização por Solidificação (E/S) foi inicialmente aplicado a resíduos nucleares por volta dos anos 50.

O processo de E/S envolve a mistura de resíduo tanto na forma de lodo como líquido e sólido, em um material cimentício, de forma a encapsular e incorporar o resíduo nesse sistema de ligação tendo um material sólido com integridade estrutural e estabilidade para haver o mínimo de resíduo lixiviado do sistema (Fitch e Cheeseman, 2003; Conner e Hoeffner, 1998a).

A figura 2.1 apresenta uma unidade de tratamento por estabilização/solidificação.

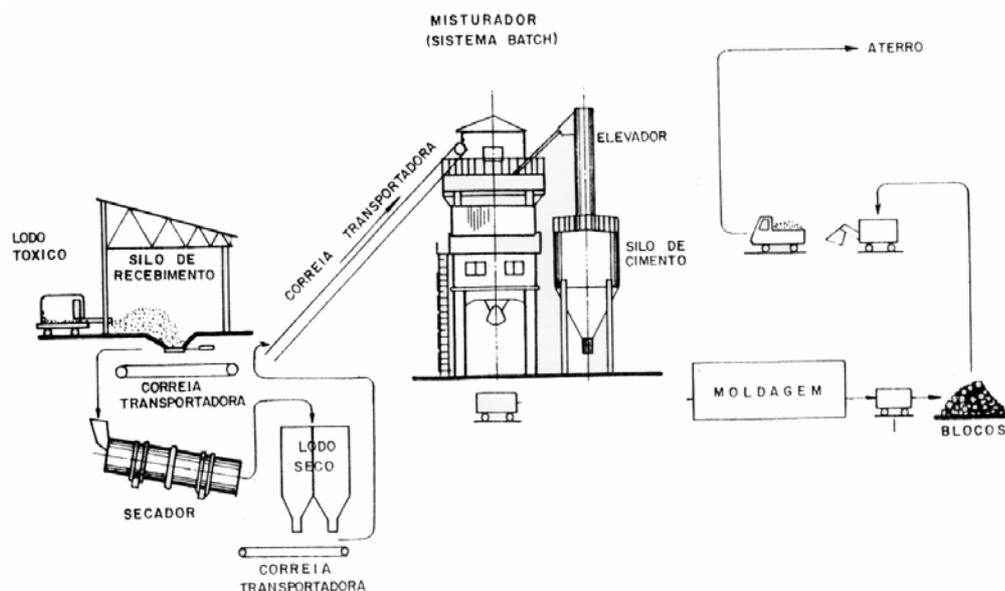


Figura 2.1 Unidade de Processo de Estabilização por solidificação (CETESB, 1985).

Segundo Glasser (1997) aspectos físicos e químicos do resíduo podem afetar o processo de estabilização. Estas características podem alterar o tempo de hidratação, resistência à compressão, permeabilidade e outras propriedades finais do material. Os fatores físicos são: tamanho de partícula, água livre, quantidade de sólidos, densidade, viscosidade, temperatura e umidade. Os fatores químicos são reações que possam ocorrer entre o resíduo e o cimento, como por exemplo troca catiônica que pode inibir ou retardar o processo de E/S com reações de substituição do cálcio (como mostrado no item 2.3.2) ou haver ainda uma aceleração do processo de hidratação. A natureza e quantidade de resíduo aplicada ao sistema também são fatores importantes a serem considerados (Ouki e Hills, 2002; Diet, Moskowicz e Sorrentino, 1998).

Para isso, deve-se realizar um pré-tratamento do resíduo incluindo redução de volume e remoção de ácidos e oxidantes que podem interferir no processo de E/S (U.S. EPA, 1986).

A imobilização química do cimento está relacionada à absorção do resíduo dentro da matriz; adsorção na superfície de C-S-H; precipitação dos metais na forma de hidróxido e formação de silicatos com cálcio e o metal do resíduo Glasser apud Spence(1992).

A habilidade de sorção de um material ou um sistema está diretamente relacionada à área superficial e esta é função do tamanho de partícula, forma e porosidade. O pH e a concentração são fatores importantes que podem influenciar a ocorrência desse fenômeno.

A carbonatação pode reduzir a quantidade de hidróxido a ser formado, influenciando no pH do sistema e conseqüentemente na lixiviação de metais (Van der Sloot, 2002; Sanchez et al., 2002). O tempo e temperaturas de cura também são importantes no processo de hidratação do cimento (Tan e Gjorv, 1996).

O gel de tobermorita (C-S-H) apresenta grande área superficial específica, variando entre  $10$  e  $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e considerando sua alta densidade e as ligações irregulares com hidrogênio, cria um composto com grande capacidade de sorção. A carga superficial de C-S-H varia com a composição. Para um composto rico em cálcio, o C-S-H tem uma carga superficial positiva e conseqüentemente tende a sorver ânions, como por exemplo sulfatos.

No caso da diminuição da relação Ca/Si, a carga superficial gradualmente diminui, chegando a zero para uma relação Ca/Si de 1,2, e eventualmente torna-se negativa. Dessa forma, para uma maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  presente, menor a relação Ca/Si e uma melhor capacidade de sorção de cátions é obtida (Glasser, 1997).

A adição de compostos de silicatos aumenta esta propriedade. A tobermorita tem um forte efeito coagulante em diversos metais, reduzindo as suas capacidades de se manterem em

solução. Estas reações com os resíduos podem ocorrer formando inicialmente silicatos hidratados amorfos e em seguida transformarem-se em fases cristalinas.

Um estudo realizado por Kindness et al (1994) mostrou que a alumina presente no cimento auxilia a imobilização de cromo por substituição do alumínio nas fases de aluminato de cálcio hidratado.

Alguns exemplos de sorção do cimento estão mostrados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 Formas de incorporação de alguns resíduos tóxicos nas fases cristalinas do cimento.

<b>Forma de incorporação</b>	<b>Exemplo</b>
Substituição de $\text{Ca}^{2+}$	Sr, Ba, Pb
Substituição de $\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$
Substituição de $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{IO}_3^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{SeO}_4^{2-}$
Substituição de $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$ , etc.

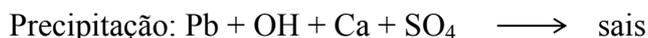
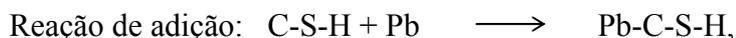
Além dessa capacidade do cimento de adsorver metais de resíduos, podem-se adicionar ao sistema materiais com capacidade de sorção. Carvão ativado e argilas são os compostos mais estudados para serem utilizados. A adsorção do carvão ativado pode ocorrer por natureza física, como forças de Van der Waals. Ele é mais utilizado para resíduos orgânicos. Já no caso das argilas, alguns estudos realizados com metais de Pb, Cd, Cu, Zn e Cr mostraram eficazes no processo. O aumento de pH pode aumentar a capacidade de adsorção devido à carga negativa da estrutura da argila. Esse potencial de adsorção ocorre com determinadas argilas e não é um fenômeno reversível, como ocorre com o carvão ativado (Conner apud Spence 1992).

Outros aditivos podem ser utilizados para o controle das reações, antiinibidores, e materiais capazes de desenvolver outras propriedades necessárias para a eficácia do processo de E/S. A cal por exemplo em alguns casos reage com os resíduos presentes na matriz de cimento evitando o retardamento da hidratação (Conner e Hoeffner, 1998b).

O comportamento químico dos contaminantes nos resíduos solidificados tem sido intensamente estudado (Hills e Pollard, 1997). Um exemplo é o chumbo que de acordo com Batchelor e Wu apud Spence (1992), precipita-se como hidróxido ou sulfato formando uma membrana que reduz a velocidade de hidratação do cimento. Cartledge et al. (1990) ainda afirmam que o chumbo pode se precipitar em grãos não hidratados do cimento.

Andrade, Maringolo e Kihara (2003) fizeram um estudo da influência de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  no clínquer sem a utilização de água. Nesse estudo concluíram que o Pb permanece envolta de  $\text{C}_3\text{S}$ , enquanto que zinco permanece em volta tanto de  $\text{C}_3\text{S}$  quanto de  $\text{C}_2\text{S}$ .

Em um outro trabalho, Thevenin e Pera apud Palomo e Palacios (2003) estudaram nitrato de chumbo estabilizado em cimento e de acordo com os autores, as possíveis reações do chumbo com o cimento podem ser:



Essas reações também foram observadas por um outro trabalho dos autores, mas com o cromo (Pera, Thevenin e Chabnnet, 1997).

No caso do zinco, segundo Cocke e Mollah apud Spence (1992), pode formar hidróxidos em soluções com pH acima de 8, como  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e estes podem ser adsorvidos pela superfície negativa da tobermorita (C-S-H) a um pH elevado. O cádmio pode permanecer na superfície de C-S-H e também retarda a hidratação. Já o cromo pode reagir com C-S-H.

O trabalho de Flores-Velez e Dominguez (2002) tratou da incorporação de nanopartículas de óxido de Zn e Fe da indústria do aço em cimento. Em termos de resistência à compressão, os autores obtiveram valores satisfatórios para sua aplicação.

A precipitação do metal está relacionada com a solubilidade do mesmo em uma solução. Esta por sua vez, está ligada ao pH do sistema. A forma mais comum de precipitação de metal é como hidróxido. Em segundo plano estão carbonatos, sulfetos, silicatos, sulfatos e ainda como complexos. Em um sistema de E/S a solubilidade do metal pode variar significativamente dependendo das reações que podem ocorrer entre os compostos do resíduo e o cimento. A tabela a seguir mostra a solubilidade de alguns metais em ambiente hidróxido e sulfídrico.

Tabela 2.5 Solubilidade de metais em hidróxidos e sulfetos.

Metal	Solubilidade aproximada (mg/L)	
	Hidróxido	Sulfeto
Fe	50	0,0001
Cd	3	$1 \times 10^{-8}$
Cr	0,001	-
Cu	0,02	$2 \times 10^{-13}$
Pb	20	$6 \times 10^{-9}$
Hg	0,0006	$1 \times 10^{-21}$
Ni	0,7	$6 \times 10^{-8}$
Ag	20	$4 \times 10^{-12}$
Zn	300	$1 \times 10^{-6}$

Fonte: Conner apud Spence (1992).

Weng et al. (1996) estudaram algumas interações químicas entre Cr(VI) e concreto em um sistema aquoso, buscando o estudo da adsorção do cromo pelo concreto. O material utilizado foi cimento Portland ordinário misturado com a água formando blocos. Estes blocos foram quebrados a uma fração granulométrica entre 0,18-0,5mm. O resíduo estudado corresponde ao resíduo do processo de mineração da cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), contendo cerca de 2-5% de cromo nas formas tri e hexavalente. De acordo com os autores, o Cr (VI) é adsorvido pelo concreto. Um parâmetro importante na eficiência de adsorção é o pH. Abaixo de 3,5 a remoção de Cr(VI) é controlada por uma reação de redução, com uma variação de adsorção de 0,1-0,8mg/g a um pH de 3,5. Entre pH 4-6 há uma maior adsorção, entre 0,4-1,4mg/g. Em pH alcalino o grau de adsorção de Cr(VI) diminui devido a um enfraquecimento da formação do complexo superficial.

O processo de estabilização por solidificação de resíduo contendo cromo é defendido por Rinehart (1997). Essa aplicação foi também estudada por Whitlock e Galitz (1997). O resíduo utilizado foi o mesmo estudado por Weng, resíduo do processo de mineração da cromita, com características granulométricas como areia e silte. Este trabalho analisou a corrosão de estruturas de concreto e aço contendo esse resíduo como material de enchimento. Os resultados mostraram que o resíduo não afetou na corrosão do aço. A integridade estrutural também foi analisada microscopicamente, mostrando que a presença do resíduo não causou problemas ao concreto.

A aplicação do processo de estabilização por solidificação em cimento para o resíduo sólido de água de chuva em estrada foi realizada por Krielow (2004). Nesse estudo utilizou-se resíduos de água de chuva em diferentes locais nos Estados Unidos, e os resíduos foram estabilizados em cimento Portland tipo I e em escória de cimento. De acordo com a autora, o uso de cimento Portland é mais indicado no que diz respeito as propriedades mecânicas e químicas do sistema final solidificado e a quantidade de cimento mínima que deve ser adicionada é de 20% com relação à massa de resíduo seca.

Com as informações aqui apresentadas, nos próximos capítulos tem-se a pesquisa experimental efetiva no estudo da aplicação do processo de estabilização por solidificação ao resíduo de curtume contendo cromo e ao resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada.

### 3 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras solidificadas foram preparadas de forma a obter um material com uma boa trabalhabilidade e para isso as misturas foram feitas manualmente, como informa o manual de testes de cimento apresentado pela ASTM (2002c).

A trabalhabilidade pode ser entendida como sendo a facilidade com que o material pode ser misturado, manuseado, transportado, colocado e compactado com a menor perda de homogeneidade. A consistência é um dos principais fatores que influenciam a trabalhabilidade do cimento. Ela deve permitir que o transporte, o lançamento e o adensamento do cimento se processem resultando em uma massa homogênea e sem vazios, apresentando as características adequadas para sua aplicação específica. Neste caso, pode-se dizer que o material seja trabalhável (Tartuce e Giovannetti, 1990; Andriolo, 1984).

A seguir estão apresentados os materiais utilizados de acordo com o resíduo em estudo bem como as formulações utilizadas. A metodologia utilizada encontra-se descrita em cada capítulo correspondente ao ensaio. Uma análise da distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas usadas para o estudo da estabilização/solidificação dos resíduos está apresentada neste capítulo.

#### 3.1 Matérias-primas - resíduo de curtume

- O resíduo de curtume foi coletado após secagem ao ar livre no próprio curtume, na cidade de Franca, São Paulo, Brasil, seco em laboratório e moído com almofariz e pistilo. Identificação: T
- Cimento Portland tipo II código E-32 fornecido por Votorantim, São Paulo com 86% de suas partículas passantes pela peneira ASTM 325. O cimento brasileiro é embalado pelo fabricante em sacos de papel Kraft de múltiplas folhas, protegendo-o quanto à umidade. Identificação: C
- Duas argilas bentoníticas diferentes foram utilizadas:
  - Bentonita sódica comercial, fornecida por Sigma conhecida como bentonita de Wyoming. Identificação: S
  - Argila modificada com sódio em laboratório. O argilomineral original, conhecido como verde clara, corresponde a uma argila esmectítica, proveniente da Região de Lages no estado da Paraíba, Brasil. Em laboratório ela foi submetida à troca catiônica por sódio, utilizando-se  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , segundo método descrito por

Valenzuela-Díaz (2001). Sua caracterização por difração de raios X encontra-se no capítulo 5. Identificação: Na

- Duas argilas organofílicas foram utilizadas:
  - Argila organofílica comercial, conhecida como Tixogel-A, fornecida por Staucel - Produtos Químicos Ltda. Identificação: Ti
  - Argila modificada em laboratório com sal quaternário de amônio. A argila verde clara descrita anteriormente foi submetida a troca catiônica com sal quaternário de amônio, obtendo argila organofílica, segundo o método desenvolvido por Valenzuela-Díaz (2001). O sal utilizado foi o cloreto de alquil benzil dimetil amônio, onde o radical alquil corresponde a uma cadeia de 12 Carbonos. Identificação: O.

As matérias-primas foram analisadas utilizando-se um LISST- Analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Sequoia Scientific Incorporated). Através desse ensaio, as concentrações volumétricas das amostras para cada tamanho de partícula são medidas e o número de partículas por diâmetro de partícula também é determinado. O tamanho de partícula que pode ser medido varia entre 1,00 e 250,00 $\mu$ m.

A análise foi realizada utilizando-se 2 soluções de diluição de 200g cada: ou etanol ou água deionizada. O uso dessas duas soluções foi para evitar possíveis reações e obter melhores soluções diluídas. A tabela abaixo mostra a massa de amostra utilizada e a solução a qual foi diluída.

Tabela 3.1 Massa e solução de diluição para análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)*</b>	<b>Solução de diluição</b>
C	0,02	Etanol
VC-n**	0,006	Água deionizada
Na	0,005	Água deionizada
S	0,0045	Água deionizada
O	0,009	Etanol
Ti	0,001	Etanol

\*Massa aproximada; \*\* Argila verde clara natural sem modificação

As amostras foram estudadas com massas diferentes para obter uma curva adequada para a interpretação. O cimento Portland tipo II por exemplo foi analisado utilizando-se 0,02g de amostra diluído em 200g de etanol. Após a diluição a solução foi misturada no recipiente do analisador e as medições foram armazenadas após 4 minutos aproximadamente.

O volume das partículas para cada tamanho, representado pela equação 3.1, foi calculada considerando partículas esféricas.

$$V_{pi} = \frac{4}{3} \pi r_i^3 \quad (3.1)$$

onde:

$V_{pi}$  = volume das partículas para o tamanho de partícula “i” medido em  $\text{cm}^3$ ;

$r_i$  = raio da partícula para o tamanho de partícula “i” medido em  $\mu\text{m}$ .

O número de partículas por unidade de volume para o tamanho de partícula “i” foi também determinado:

$$N_i = \frac{x \cdot D}{V_{pi} \cdot 10^6} \quad (3.2)$$

onde:

$N_i$  = número de partículas para o tamanho de partícula “i” ( $n^\circ$  de partículas/ $\text{cm}^3$ );

$x$  = concentração volumétrica medida pelo analisador de tamanho de partícula [ $\mu\text{L}/\text{L}$ ];

$D$  = fator de diluição;

$V_{pi}$  = volume da partícula para o tamanho “i” ( $\text{cm}^3$ );

$10^6$  = conversão de  $\mu\text{m}^3$  para  $\text{cm}^3$ .

A concentração volumétrica obtida pelo analisador de tamanho de partícula multiplicada pela densidade da amostra fornece a massa para cada tamanho de partícula medido e a porcentagem de finos pode ser calculada. Finalmente o diâmetro da partícula em base mássica ( $d_{50m}$ ) é determinado, que ocorre quando 50% do total do tamanho de partícula corresponde ao material fino.

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.1.

Os diâmetros das partículas em base mássica,  $d_{50m}$ , das amostras acima foram calculadas obtendo os seguintes valores: C-23,45 $\mu\text{m}$ ; VC-n-45,35 $\mu\text{m}$ ; Na-60,99 $\mu\text{m}$ ; S-6,47 $\mu\text{m}$ ; O-75,23 $\mu\text{m}$ ; Ti-20,31 $\mu\text{m}$ .

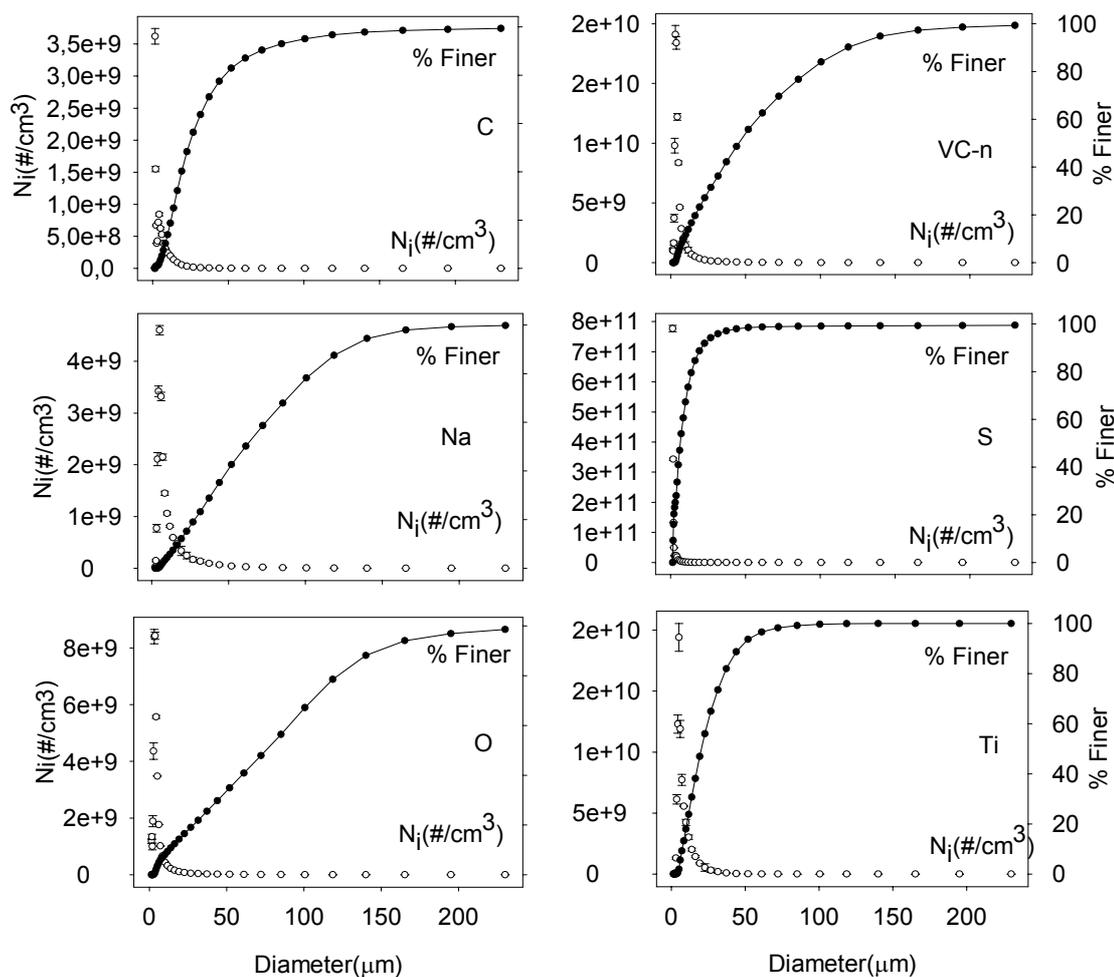


Figura 3.1 Análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser de cimento Portland tipo II (C), argila verde-clara natural (VC-n), bentonita modificada (Na), bentonita sódica comercial (S), argila organofílica modificada (O) e argila organofílica comercial (O).

#### Preparação das amostras

Amostras de controle, sem conter o resíduo foram preparadas e neste caso a relação água e cimento foi de 0,6.

As quantidades de material adicionadas a cada formulação foram calculadas em porcentagem de massa de cimento seca. As argilas foram adicionadas a 5% em massa e o resíduo foi utilizado nas quantidades de 10, 15 e 20%. A relação água/cimento (a/c) foi diferente de acordo com a quantidade de resíduo aplicada. Para 10 e 15% de resíduo a relação a/c foi de 0,6 e para 20% a a/c foi de 0,7. As formulações utilizadas encontram-se detalhadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Formulações das amostras solidificadas em cimento do resíduo de curtume contendo cromo.

Formulações*	Água (%)	Resíduo curtume (%)	Bentonita modificada com sódio (%)	Organofílica preparada em laboratório (%)	Bentonita comercial (%)	Organofílica comercial (%)
CA	60	-	-	-	-	-
CS	60	-	-	-	5	-
CTi	60	-	-	-	-	5
CNa-vc	60	-	5	-	-	-
CO-vc	60	-	-	5	-	-
CNaO	60	-	5	5	-	-
CSTi	60	-	-	-	5	5
CT	60	10	-	-	-	-
CTNa	60	10	5	-	-	-
CTO	60	10	-	5	-	-
CTS	60	10	-	-	5	-
CTTi	60	10	-	-	-	5
CTNaO	60	10	5	5	-	-
CTSTi	60	10	-	-	5	5
CT15	60	15	-	-	-	-
CT15NaO	60	15	5	5	-	-
CT15STi	60	15	-	-	5	5
CT20	70	20	-	-	-	-
CT20NaO	70	20	5	5	-	-
CT20STi	70	20	-	-	5	5

\* Todas as composições são com relação a massa de cimento seca utilizada.

Cada formulação foi pesada e o material seco misturado. Em seguida adicionou-se água deionizada e misturou-se o sistema até obter uma pasta homogênea. As amostras foram colocadas em moldes cilíndricos de dimensões 5cm de diâmetro e 10cm de altura. Os moldes foram batidos no solo para não haver bolhas dentro da pasta e cobertos. As amostras permaneceram em câmara úmida por 28 e para alguns experimentos por 90 dias inclusive, a 25°C com 100% de umidade.

### 3.2 Matérias-primas - resíduo sólido do escoamento de água de chuva de estrada

O sistema formado consiste dos seguintes materiais:

- As amostras provenientes da coleta de água de chuva de estrada foram coletadas sobre a ponte da estrada interestadual (I-10) na área urbana da cidade de Baton Rouge, estado da Louisiana, Estados Unidos da América, pelo período de 2002 a 2003. A precipitação anual no local é de aproximadamente 1,5m e nível de neve 0,5cm (Baton Rouge weather history, 2004). Diariamente 70400 veículos aproximadamente atravessam a ponte que está pavimentada com concreto contendo cimento Portland.

O local de coleta consiste de uma área experimental de responsabilidade do Professor Dr. John J. Sansalone. A água de chuva contendo resíduos da estrada é coletada por um sistema de tubulação até um tanque de 2130L de capacidade. O sistema de coleta está representado na figura 3.1.

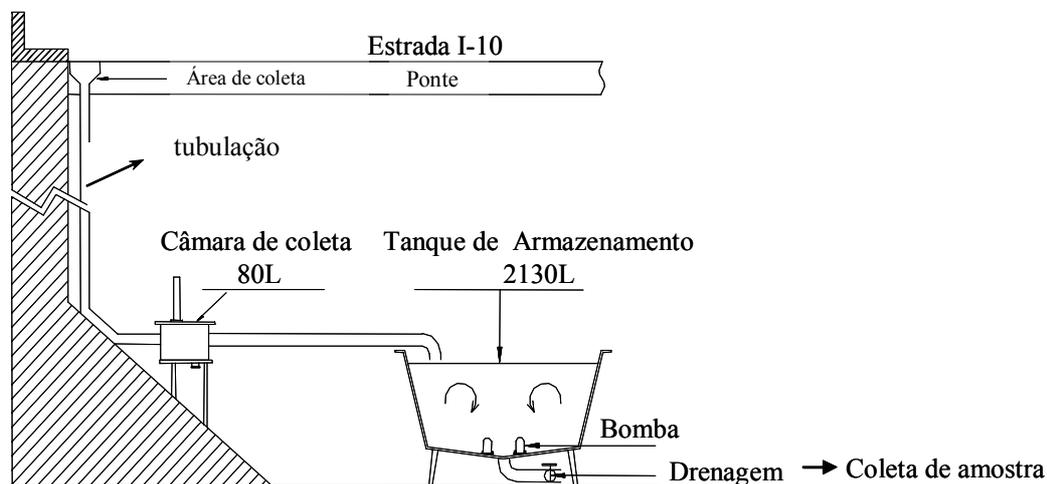


Figura 3.2 Sistema de coleta de água de chuva escoada na estrada interestadual I-10, Baton Rouge, LA, Estado Unidos.

Dean et al. (2005) estudaram a solução aquosa de água de chuva escoada neste mesmo local e de acordo com os autores, a concentração de metais variou entre 2,7 – 31,6  $\mu\text{g/L}$  para Cd, 12,1 – 206,3  $\mu\text{g/L}$  para Cu, 1,5 – 58,0  $\mu\text{g/L}$  para Pb e 44,1 – 985,6  $\mu\text{g/L}$  para Zn. Com relação às concentrações de fosfatos, para um valor de pH entre 6,8 e 7,4, estas variaram de 0,3 a 1,6mg/L; as de nitrato de 0,7 a 11,1 mg/L; as de sulfato entre 14,5 e 412,9mg/L e as concentrações de cloreto variaram entre 2,6 e 37,6 mg/L. As variações entre as concentrações ocorreram devido às características de cada evento de coleta.

Para o nosso estudo a água superficial foi drenada e o resíduo sólido foi recolhido pelo fundo do tanque. Em seguida esse resíduo foi seco em estufa a 60°C e moído delicadamente, para evitar alterações estruturais na amostra, utilizando almofariz e pistilo. Em seguida foram separados em 3 granulometrias: fração fina (FR) com partículas de diâmetro menores que 75 $\mu\text{m}$  peneira Tyler 200, fração grossa (CR) com partículas de tamanho entre 75 and 850 $\mu\text{m}$  peneira Tyler 20 e partículas sem separação por tamanho (TR).

- Cimento Portland tipo I fornecido por Lone Star Industries-USA identificado neste trabalho como PC I. O cimento tipo I foi colocado em tambores plásticos de 5kg e lacrado para evitar a entrada de umidade.

- Argila bentonítica sódica natural comercial conhecida como Aquagel Gold Seal fornecida por Baroid Drilling Fluids, identificada aqui como SB.
- Cal não hidratada fornecida por Chemical Lime-Port Allen, contendo 94,1% de CaO de acordo com o fornecedor, identificada como L.

A cal em concretos pode ser definida como reagente químico ligante, de acordo com Guimarães (1985). Ela é matéria-prima, aglomerante, desidratante, causticante, lubrificante, fundente, floculante, neutralizante, solvente, absorvente, hidrolizante, pigmento e até material de ornamentação. Além disso a cal contribui para a durabilidade da argamassa se a proporção de mistura e aplicação forem adequadas. As especificações para a cal desidratada para ser utilizada na construção civil, devem ser seguidas de acordo com ASTM (2003).

A análise de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas foi realizada segundo o mesmo procedimento adotado para as matérias-primas para o tratamento do resíduo de curtume descrito anteriormente. O cimento Portland tipo I foi analisado em solução de etanol utilizando-se uma massa de 0,02g. A bentonita sódica comercial (0,009g) e cal não hidratada (0,05g aproximadamente) foram analisadas em 200g de água deionizada. A Figura 3.2 apresenta os resultados obtidos.

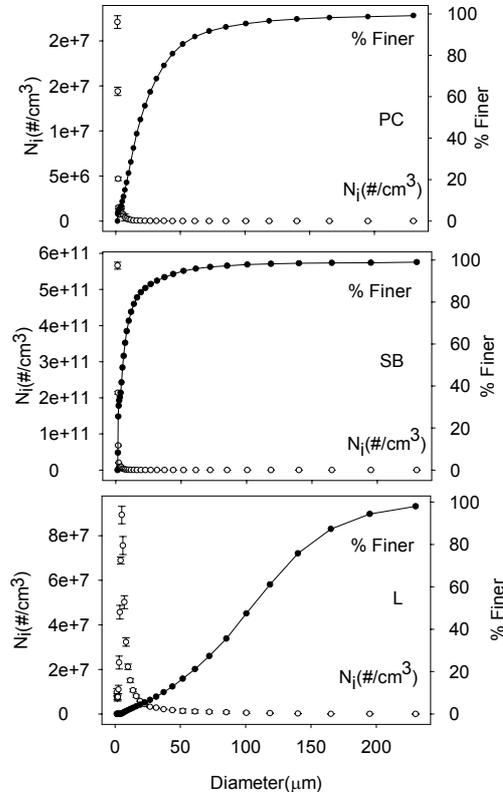


Figura 3.3 Análise de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser de cimento Portland tipo I (PC), bentonita sódica comercial (SB) e cal não hidratada (L).

O diâmetro de partícula em base mássica,  $d_{50m}$ , calculado para as matérias-primas foram: PC-19,7 $\mu$ m; SB-5,29 $\mu$ m e L-103,77 $\mu$ m.

#### *Preparação das amostras*

Foram preparadas amostras de controle que não contêm o resíduo. As amostras de controle consistem de cimento puro; cimento e cal; cimento e bentonita sódica e cimento, cal e bentonita sódica. A relação de água e o material seco no qual não se inclui o resíduo foi de 0,5. As amostras contendo resíduo tiveram como base de cálculo a massa de resíduo seca. Para se determinar a relação água/resíduo uma análise preliminar foi realizada adicionando-se pouco a pouco água deionizada ao resíduo e misturando-se. A quantidade de água definida como a ideal foi considerada como sendo suficiente para a obtenção de uma pasta homogênea e com boa trabalhabilidade. As formulações utilizadas encontram-se na tabela 3.3.

Dessa forma para cada grupo de tamanho de partículas houve uma relação água/resíduo diferente utilizada. Para os resíduos de fração fina uma relação a/fr de 0,5 foi utilizada; a relação para a fração grossa foi de 0,3 e o resíduo sem separação granulométrica teve uma relação a/tr de 0,2. Cimento Portland foi adicionado em 20 e 30%. A porcentagem de cal e bentonita sódica adicionada foi de 10% para cada. As porcentagens são em massa com relação à massa de resíduo utilizada para os 3 grupos de resíduos.

Tabela 3.3 Formulações das amostras solidificadas em cimento do resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estrada.

<b>Formulação</b>	<b>Cimento Portland (%)</b>	<b>Água (%)</b>	<b>Cal (%)</b>	<b>Bentonita sódica (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>Controle</b>					
PC	66,7	33,3	0	0	0
PCL	60,6	33,3	6,1	0	0
PCSB	60,6	33,3	0	6,1	0
PCLSB	55,6	33,3	5,6	5,6	0
<b>Fração fina (&lt;75 <math>\mu</math>m)</b>					
PC20FR	11,1	33,3	0	0	55,6
PC20LSBFR	9,5	33,3	4,8	4,8	47,6
PC30FR	15,4	33,3	0	0	51,3
PC30LFR	14,3	33,3	4,8	0	47,6
PC30SBFR	14,3	33,3	0	4,8	47,6
PC30LSBFR	13,3	33,3	4,4	4,4	44,4
<b>Fração grossa (75 <math>\mu</math>m &lt;CR&lt;850 <math>\mu</math>m)</b>					
PC20CR	12,5	25,0	0	0	62,5
PC20LSBCR	10,5	26,3	5,3	5,3	52,6
PC30CR	17,1	25,7	0	0	57,1
PC30LCR	15,8	26,3	5,3	0	52,6
PC30SBCR	15,8	26,3	0	5,3	52,6
PC30LSBCR	14,6	26,8	4,9	4,9	48,8

<b>Formulação</b>	<b>Cimento Portland (%)</b>	<b>Água (%)</b>	<b>Cal (%)</b>	<b>Bentonita sódica (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
Sem separação de tamanho de partícula					
PC20TR	13,3	20,0	0	0	66,7
PC20LSBTR	11,1	22,2	5,6	5,6	55,6
PC30TR	18,2	21,2	0	0	60,6
PC30LTR	16,7	22,2	5,6	0	55,6
PC30SBTR	16,7	22,2	0	5,6	55,6
PC30LSBTR	15,4	23,1	5,1	5,1	51,3

Cada composto seco foi pesado e misturado. Em seguida adicionou-se água e o sistema foi misturado manualmente até a obtenção de uma pasta homogênea. As amostras foram preparadas em triplicatas e mantidas tampadas e em moldes cilíndricos de plástico, com dimensões de 5cm de diâmetro × 10cm de altura. Cada amostra após ser colocada nos moldes foram batidos no chão para eliminar possíveis bolhas causando um aumento na porosidade. As amostras permaneceram em câmara úmida por 28 dias a 25°C com 100% de umidade. Para alguns ensaios foram analisados também após 90 dias de cura.

## 4 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Neste capítulo realizou-se um estudo da caracterização dos resíduos de curtume contendo cromo e do resíduo sólido do escoamento da água de chuva em estradas de forma a compreender melhor os materiais a serem estabilizados.

A amostra de resíduo de curtume foi caracterizada por análise de distribuição de partícula por difração a laser, difração de raios X, análise da concentração de metais e densidade.

As análises para caracterização do resíduo da coleta de água de chuva de estrada foram: distribuição de tamanho de partícula, densidade, área específica superficial e concentração de metais. Para essas análises, o resíduo foi peneirado em 17 diferentes peneiras com as seguintes malhas: Tyler 3/8 pol, diâmetro 9500  $\mu\text{m}$ ; Tyler 4, diâmetro 4750 $\mu\text{m}$ ; Tyler 10, diâmetro 2000 $\mu\text{m}$ ; Tyler 20, diâmetro 850 $\mu\text{m}$ ; Tyler 30, diâmetro 600 $\mu\text{m}$ ; Tyler 40, diâmetro 425 $\mu\text{m}$ ; Tyler 50, diâmetro 300 $\mu\text{m}$ ; Tyler 60, diâmetro 250 $\mu\text{m}$ ; Tyler 80, diâmetro 180 $\mu\text{m}$ ; Tyler 100, diâmetro 150 $\mu\text{m}$ ; Tyler 140, diâmetro 106 $\mu\text{m}$ ; Tyler 200, diâmetro 75 $\mu\text{m}$ ; Tyler 230, diâmetro 63 $\mu\text{m}$ ; Tyler 270, diâmetro 53 $\mu\text{m}$ ; Tyler 325, diâmetro 45 $\mu\text{m}$ ; Tyler 400, diâmetro 38 $\mu\text{m}$ ; Tyler 500, diâmetro 25 $\mu\text{m}$ .

Outras análises realizadas como difração de raios X, ressonância magnética nuclear e uma segunda análise de concentração de metais foram realizadas separando o resíduo em duas frações de tamanho: fração grossa (CR) com tamanho de partícula entre 75 e 850 $\mu\text{m}$  e fração fina (FR) com tamanho de partícula abaixo de 75 $\mu\text{m}$ .

A identificação das amostras por análise de difração de raios X, por uma questão de espaço, foi simplificada nos gráficos. A abreviação utilizada encontra-se na lista de abreviações utilizadas no início da Tese. O equipamento utilizado foi Difratorômetro Siemens D5000. A radiação foi K- $\alpha$  de Cu, com passos de 0,040° (2teta) e tempo de passo de 0,500s. Os compostos foram analisados de acordo com espaçamento d, com 2 $\theta$  entre 2° e 70°. Amostras de bentonitas sódica comercial, modificada com sódio em laboratório e comercial americana e cal foram micronizadas em álcool para obter tamanhos de partículas menores que 5 $\mu\text{m}$ . O micronizador utilizado foi Micronising Mill, Mc Crone. As amostras após a micronização foram centrifugadas por 20 minutos a 2000rpm e a fase líquida foi removida. O material foi seco a 60°C por 24 horas antes da colocação das amostras nos moldes cilíndricos para a análise no difratômetro de raios X.

Os resíduos foram também caracterizados por RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS, utilizando Bruker BZH 400/89, 9.39Tesla, Oxford Instruments. As amostras foram moídas e compactadas em porta-amostra rotores de zircônia. Uma coluna no estado sólido Chemagnetics CMX Infinity foi utilizada para rotacionar a amostra a 3.5kHz. A frequência do espectro foi de 79.4793MHz, com largura de pulso de 5.50 $\mu\text{s}$ , o tempo de relaxação entre leituras foi de 2s, largura do espectro de 50kHz, fator da largura de linha de 50Hz. Os resultados foram apresentados em ppm.

## 4.1 Metodologia

### 4.1.1 Análise de distribuição de tamanho de partícula

#### *Resíduo de curtume*

O resíduo de curtume foi analisado utilizando-se um LISST- Analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Sequoia Scientific Incorporated) cujo procedimento foi descrito no capítulo 3 na análise de tamanho de partícula das matérias-primas. Através desse ensaio, as concentrações volumétricas das amostras para cada tamanho de partícula são medidas e o número de partículas por diâmetro de partícula também é determinado. O tamanho de partícula que pode ser medido varia entre 1,00 e 250,00 $\mu\text{m}$ .

A análise foi realizada utilizando-se 0,006g de amostra de resíduo diluída em 200g de etanol. A massa de resíduo a ser utilizada foi analisada de forma a obter uma solução não muito concentrada que impedisse a correta leitura no equipamento. Este experimento foi também realizado com água deionizada, mas com a solução de etanol obteve-se uma melhor diluição do resíduo, sendo assim este último considerado. As amostras foram analisadas em triplicatas.

#### *Resíduo sólido do escoamento de água de chuva*

A distribuição do tamanho de partícula foi realizada, como descrito, utilizando-se 17 peneiras de diferentes malhas. O método seguido foi ASTM D422-63 de 2002 considerando-se o material antes e após o peneiramento e por fim é feito o balanço de massa. Esse experimento pode ser aceito quando houver uma perda máxima de massa de 2% da massa original total. A massa total inicial utilizada foi de 8111,09g. A massa de amostra obtida abaixo de 25 $\mu\text{m}$  de diâmetro também foi considerada. A massa total foi dividida em três etapas de peneiramento, contendo 3499,56g; 3880,85g e 729,17g cada uma. Para cada etapa houve uma separação de forma que se adicionou aproximadamente 400g de amostra para cada

seqüência de peneiramento, iniciando-se na peneira Tyler 3/8 pol, ou seja abertura de 9500 µm. O peneiramento automático foi realizado por 10 minutos e no fim deste período as amostras presentes em cada peneira foram pesadas e recolhidas em frascos de vidro. Para garantir que a perda de massa fosse minimizada, uma folha de papel alumínio foi utilizada em baixo de cada peneira ao transferir a amostra para os vidros.

A massa para cada diâmetro de partícula e a porcentagem de finos em massa foram calculados. Esta última foi calculada de acordo com a equação:

$$\%Finos = 1 - \frac{Tm - Dm}{Tm} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:  $Tm$  – massa total da amostra (g);  $Dm$  – massa total de partículas mais finas que a abertura da peneira para determinado diâmetro (g)

#### 4.1.2 Análises de área superficial específica e área superficial total

O método aplicado a estas análises encontra-se descrito em Sansalone et al. (1998). Etileno glicol monoetil éter (EGME) e carvão ativo granular (GAC), filtersorb F400 foram utilizados, este último como amostra de controle que deve apresentar uma área superficial de 1100m<sup>2</sup>/g aproximadamente.

As amostras separadas por diâmetro, com variação entre 9500µm e 25µm foram mantidas em dessecador com sílica gel por 24 horas antes do início do experimento. Placas de Petri de vidro também permaneceram no dessecador. Preparou-se uma pasta contendo EGME-CaCl<sub>2</sub>. Para isso CaCl<sub>2</sub> foi seco em estufa a 110°C. Após 24 horas a mistura EGME-CaCl<sub>2</sub> foi preparada nas proporções de 560g de CaCl<sub>2</sub> e 240g de EGME, usando uma espátula metálica para a mistura evitando assim uma possível absorção do solvente por qualquer material plástico. A pasta em seguida foi colocada no fundo do dessecador. Quando a pressão de vácuo é aplicada, o EGME mantém-se constante no ambiente do dessecador e a sua absorção pela amostra pode ser medida.

As amostras foram pesadas e colocadas em placas de Petri previamente pesadas. Para as amostras com diâmetros de 9500 µm, 4750µm, 2000µm, 850µm, 600µm e 425µm usou-se aproximadamente 5g e para as amostras com diâmetro abaixo de 425µm usou-se 1g. A massa de carvão ativo usada foi de 1g. Todas as amostras foram analisadas em triplicatas. O EGME foi adicionado cuidadosamente nas amostras de forma a umedecer a superfície das mesmas.

Vinte e quatro amostras foram colocadas em cada dessecador e este selado com silicone e aplicado uma pressão de vácuo por 45 minutos. As leituras foram realizadas a cada 24 horas

até a massa estabilizar-se com uma diferença de massa de 0,01%, considerando 4 casas decimais.

A área superficial específica (ASE) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] é calculada, de acordo com Sansalone et al. (1998), pela equação:

$$ASE = \frac{Em}{0,000286 \times Sm} \quad (4.2)$$

Onde:  $Em$  – massa retida de EGME (g);  $Sm$ - Massa de amostra seca (g)

A área superficial (AS) pode ser determinada através da equação:

$$AS = ASE \times Ms \quad (4.3)$$

Onde:  $Ms$  – massa total para cada diâmetro (g)

AES e AS foram calculadas para cada diâmetro de partícula de amostras.

#### 4.1.3 Densidade específica

O procedimento usado para determinar a densidade específica seguiu a norma ASTM D5550-94 (ASTM, 1994) que utiliza picnômetro a gás. O picnômetro a gás mede a densidade estrutural ou aparente do sólido ou material particulado usando gás. O equipamento utilizado foi um Multi-Pycnometer, Quantachrome Corporation. Nesse método, gás hélio, inerte, é usado com pressão de 20psi e começa a circular dentro do picnômetro 30 minutos antes de se iniciar as medições.

As amostras são colocadas em células cilíndricas de volume conhecido, fornecido pelo fabricante. As amostras são secas em dessecador 24 horas antes do início do experimento e pesadas antes das leituras já nas células. Após o ajuste da leitura inicial para zero, gás hélio é aberto para a célula de referência onde a pressão  $P_1$  é medida e em seguida é trocado para a célula contendo a amostra, onde  $P_2$  é medida. As amostras resíduo sólido do escoamento de água de chuva foram analisadas com os diferentes tamanhos de partícula, enquanto que o resíduo de curtume foi analisado sem separação da granulometria. Em ambos os casos, foram feitas triplicata de cada amostra. O volume da amostra é calculado pelas 2 pressões medidas utilizando a seguinte equação:

$$V_s = V_c - V_R \times \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (4.4)$$

Onde:  $V_c$  – volume da célula cilíndrica ( $\text{cm}^3$ );  $V_R$  – volume de referência ( $\text{cm}^3$ );  $P_1$  – pressão inicial medida (psi);  $P_2$  – pressão final medida (psi).

O volume da amostra é usado para calcular a densidade ( $\rho_s$ ) pela equação:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (4.5)$$

$M_s$  – massa da amostra (g)

$V_s$  - volume da amostra ( $\text{cm}^3$ )

#### 4.1.4 Determinação da concentração de metais

Os metais pesados analisados foram: Cr para o resíduo de curtume e Cd, Cu, Pb e Zn para o resíduo de água de chuva de estrada. A concentração desses metais foi analisada separadamente para o resíduo da água de chuva, considerando as diferentes tamanhos de partículas.

O procedimento seguido para este ensaio, U.S. EPA -SW-846 Método 3015 de 1990, é identificado como digestão de metais em ácidos clorídrico e nítrico em placa quente. Cada amostra foi analisada em triplicatas, as massas utilizadas colocadas em Erlenmeyers, foram de 5g para amostras com tamanho de partícula entre 9500 $\mu\text{m}$  e 4750 $\mu\text{m}$  e 1g para os diâmetros de partícula menores. A adição de ácido clorídrico concentrado de acordo com a norma é apropriada para a estabilização de certos elementos como Ag, Ba, e Sb e altas concentrações de Fe e Al em solução. 9mL ácido nítrico e 3mL ácido clorídrico foram adicionados ao sistema. Os Erlenmeyers foram cobertos com vidros de relógio de tamanho compatível aos frascos e aquecidos em placa quente a 150°C por 1,5 hora e em seguida a 175°C por 30 minutos.

Após esse período, adicionou-se 10mL de água deionizada em cada frasco com amostra e filtrou-se em papel de filtro nº4 enxaguado com ácido nítrico a 10%. O volume de 100mL foi completado com solução a 10% de ácido nítrico. 10mL de cada amostra foi coletada em tubos de centrífuga e analisada em Espectômetro de massa-plasma induzido acoplados (ICP-MS), Perkin-Elmer Elan 9000. Algumas diluições com ácido nítrico a 10% foram necessárias para a análise química.

A concentração do metal pode ser calculada de acordo com a equação:

$$C_m = \frac{C_e \times 10^{-3} \times V_u}{M_s} \times DF \quad (4.6)$$

Onde:  $C_m$  – concentração do metal (mg/g);  $C_e$  – concentração do metal medida (ppb);  $V_u$  – volume do filtrado (L);  $M_s$  – massa da amostra (g);  $DF$  – fator de diluição (%).

O produto da concentração do metal e a massa total de cada tamanho de partícula determinam-se a massa total de cada metal, considerando a fração de massa normalizada para 1000g de partículas.

## 4.2 Resultados e discussão

### 4.2.1 Resíduo de curtume

A análise do tamanho de partícula do resíduo de curtume está representada na figura a seguir.

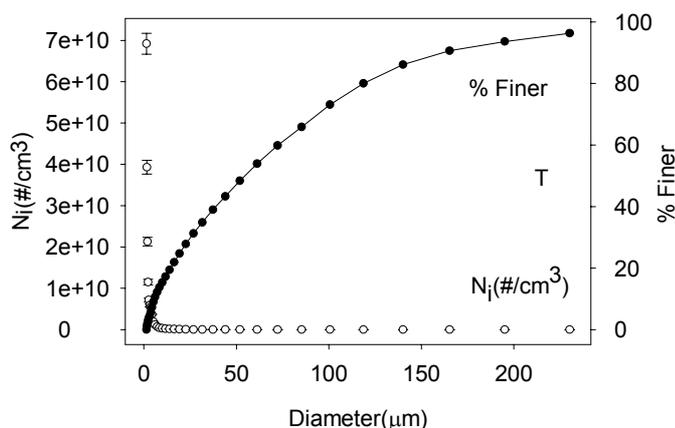


Figura 4.1 Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser do resíduo de curtume seco e moído.

O resíduo de curtume apresentou um diâmetro de partícula em base mássica,  $d_{50m}$  de  $54,44\mu\text{m}$  após análise de 3 diferentes amostras em solução de álcool etílico.

O material após ser moído e micronizado foi analisado de duas formas: com secagem a  $60^{\circ}\text{C}$  e aquecida a  $300^{\circ}\text{C}$  representadas pelas figuras 4.2 e 4.3 respectivamente. A identificação da abreviatura utilizada encontra-se no início da tese.

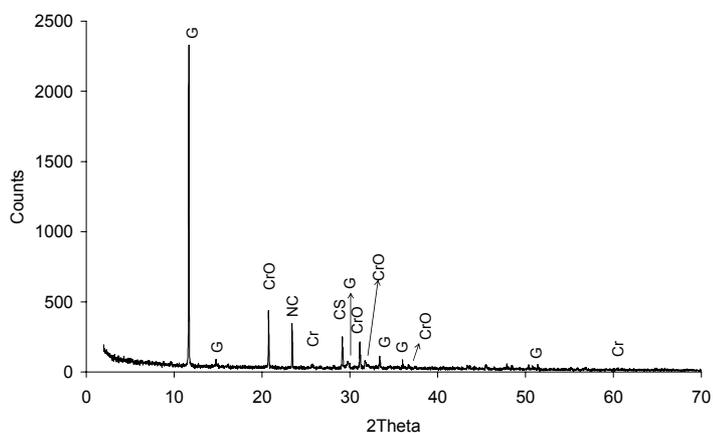


Figura 4.2 Amostra de resíduo de curtume após secagem a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Os principais picos observados no resíduo seco a 60°C são sulfato de cálcio, óxido de cromo, carbonato de sódio e hidróxido de cromo. O sulfato de cálcio foi encontrado provavelmente devido a presença de sulfeto de sódio o qual é usado na etapa de depilação da pele durante o processo de preparação do couro para o curtimento e de hidróxido de cálcio usado no pré-tratamento do efluente de curtume para precipitar o cromo.

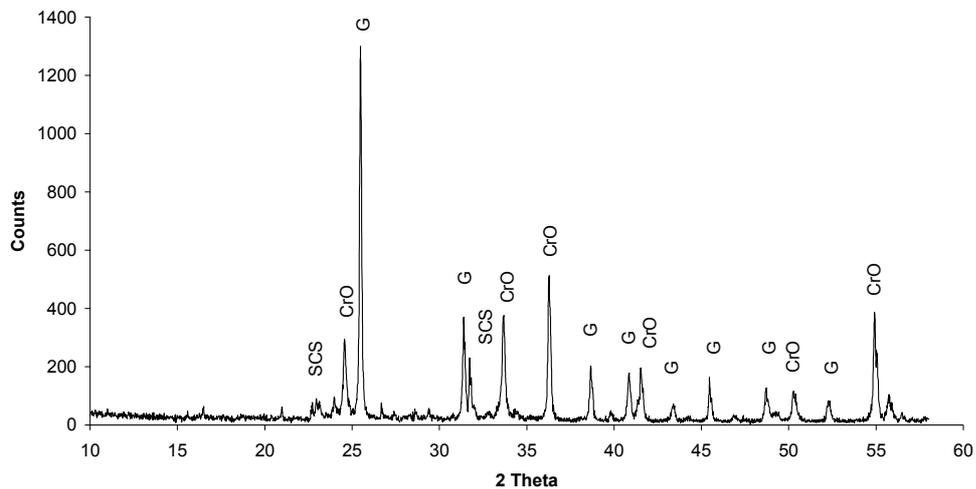


Figura 4.3 Amostra de resíduo de curtume após secagem a 300°C.

A figura acima mostra que os compostos presentes após aquecer a amostra são: óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), sulfato de cálcio e sódio. O cromo identificado corresponde ao cromo trivalente. Não houve identificação de cromo hexavalente em ambas análises do resíduo.

A seguir encontra-se a análise elementar do resíduo. As concentrações de arsênio, prata e cádmio estiveram abaixo de 0,003mg/g.

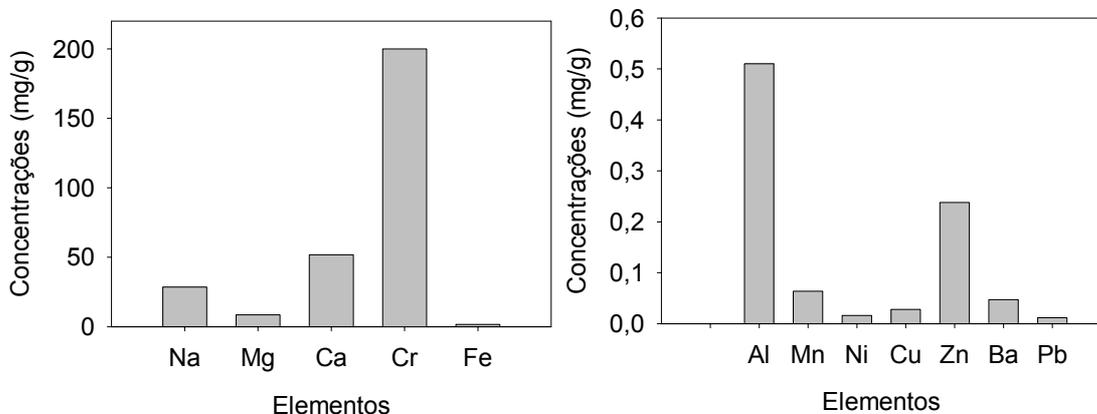


Figura 4.4 Concentrações de metais presentes no resíduo de curtume.

Pode ser observado que o cromo encontra-se em maior concentração, 200mg/g. Cálcio e sódio aparecem em seguida com 51,8 mg/g e 28,5 mg/g, respectivamente. O resíduo ainda possui 1,67 mg/g de ferro e todos os outros cátions identificados encontram-se em concentrações abaixo de 1mg/g.

A densidade específica do resíduo foi de  $2,26 \pm 0,031 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.2 Resíduo sólido da coleta de água de chuva em estrada

A caracterização do resíduo está apresentada nas figuras a seguir. A representação gráfica foi feita considerando-se para cada tamanho de partícula a quantidade de resíduo retida em cada peneira.

A distribuição granulométrica está representada na figura 4.5. Os tamanhos de partícula de  $2000\mu\text{m}$  e  $75\mu\text{m}$  apresentaram aproximadamente a mesma quantidade em porcentagem, 12,55% e as partículas de  $9500\mu\text{m}$  apresentaram-se em menor quantidade 1,01%. A seqüência de porcentagem por tamanho de partícula é a seguinte:

Peneira# 3/8<400<500<100<270<60<325<30<80<140<50<40<4<230<20<200<10.

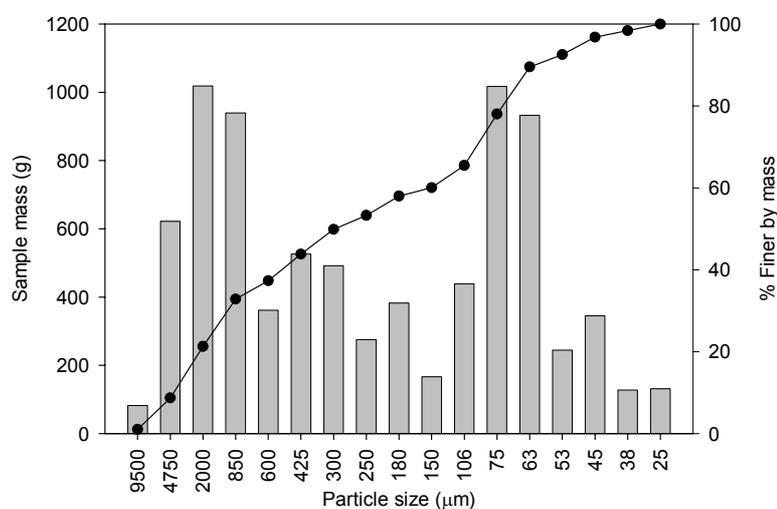


Figura 4.5 Distribuição granulométrica do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada a partir de balanço de massa, com 8102g de amostra e recuperação de massa de 99,89%.

A fração fina ( $<75\mu\text{m}$ ) corresponde a 34,53% em quantidade de massa de todos os tamanhos de partícula e a fração grossa ( $106<\text{Ø}>850\mu\text{m}$ ), 44,21%. As frações entre  $9500\mu\text{m}$  e  $2000\mu\text{m}$  tiveram quantidade representativa de partículas de 21,26%.

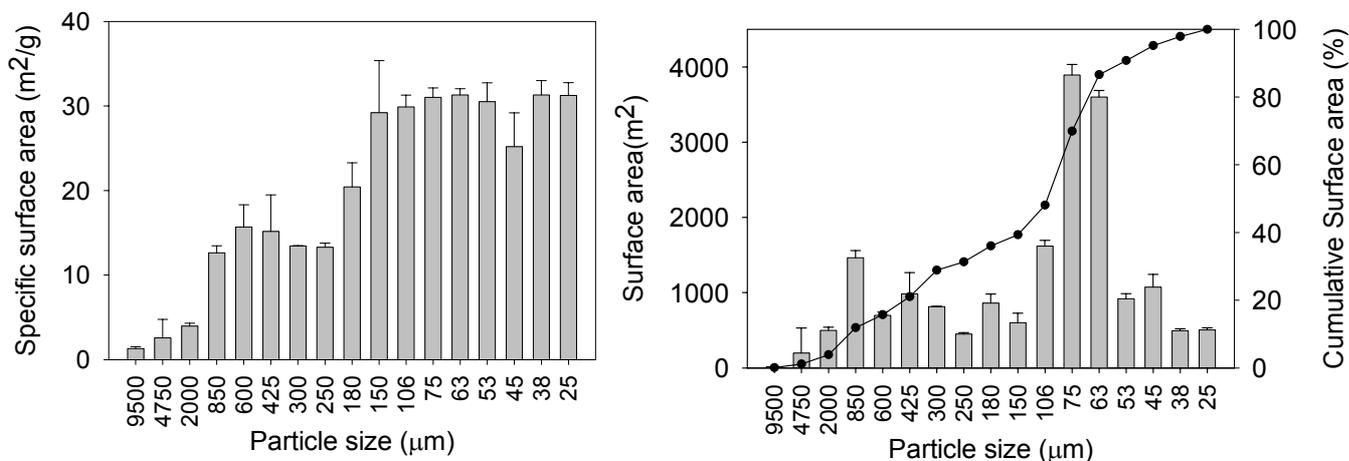


Figura 4.6 Área superficial específica (ASE), área superficial e área superficial acumulativa para cada grupo de tamanho de partícula.

A área superficial específica aumentou com a diminuição do tamanho da partícula. Três grupos podem ser considerados: as partículas entre 9500µm e 2000µm, apresentaram uma ASE abaixo de 5m<sup>2</sup>/g; o segundo grupo que consiste das partículas de tamanhos entre 850µm e 250µm, teve uma ASE variando de 12,6 a 15,7 m<sup>2</sup>/g; e o último grupo com tamanhos entre 180µm e 25µm obteve ASE entre 20,4 and 31,2 m<sup>2</sup>/g. A fração grossa apresentou área superficial específica variando de 12,6 a 29,9 m<sup>2</sup>/g, que corresponde a 44% da área superficial específica total. A fração fina (<75µm) apresentou uma menor variação de 25,2 a 31,3 m<sup>2</sup>/g, correspondente a 53% da ASE total. Esse comportamento foi também encontrado em Sansalone e Buchberger (1997b).

Os resultados obtidos para a área superficial (AS) foram normalizados para 1000g de massa total de amostra utilizada. As frações residuais com tamanhos de partícula de 75µm e 63µm apresentaram as maiores áreas superficiais, 3892 e 3601m<sup>2</sup> respectivamente, para 1000g de amostra, seguidos de 106µm com 1619 m<sup>2</sup> e 850µm com AS 1464 m<sup>2</sup>. As outras frações tiveram AS menores que 1100 m<sup>2</sup>. A fração grossa teve uma área superficial total de 7495 m<sup>2</sup>, correspondente a 40% a AS total da amostra. A fração fina teve AS total de 10486 m<sup>2</sup>, 56% da área superficial total.

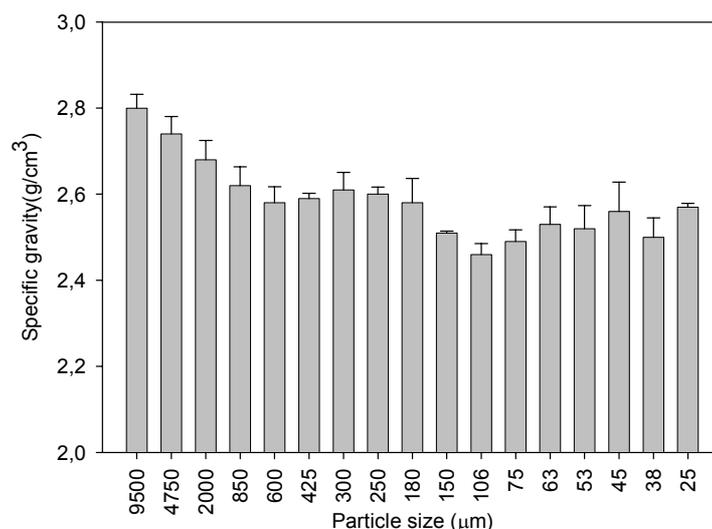


Figura 4.7 Densidade específica para cada grupo de tamanho de partícula do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas.

A densidade específica diminuiu com a diminuição do tamanho de partícula. Três grupos foram analisados. O primeiro grupo com tamanho de partícula entre 9500 µm e 2000µm apresentou a mesma taxa de decaimento de 2,80 a 2,68g/cm<sup>3</sup>; o segundo, fração grossa (106µm<CR<850µm), teve uma variação entre 2,61 to 2,46 g/cm<sup>3</sup> e o terceiro grupo, fração fina, teve a densidade específica entre 2,49 e 2,57 g/cm<sup>3</sup>.

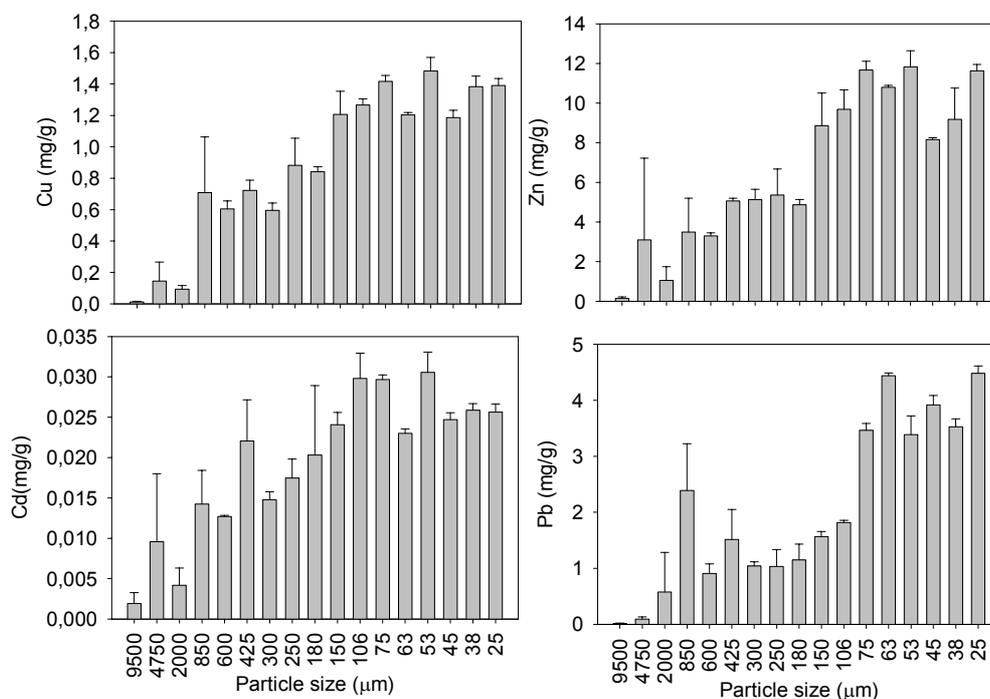


Figura 4.8 Concentrações de metais pesados (Cu, Cd, Zn e Pb) para cada grupo de tamanho de partícula.

A análise de concentração de metais está representada na figura 4.8. As concentrações máximas de metais pesados em água potável, de acordo com U.S. EPA (2002), foram: Cd, 0,005mg/L; Cu, 1,3mg/L; Pb, 0 and Zn, 5mg/L. A concentração de Cd teve uma variação entre 0,002mg/g e 0,03mg/g. As maiores concentrações foram obtidas para os menores tamanhos de partículas, entre 25 $\mu$ m e 150 $\mu$ m. O aumento do diâmetro da partícula apresentou uma diminuição na concentração de cádmio.

O cobre apresentou concentrações variando de 0,01 a 1,48 mg/g. Seu comportamento foi o mesmo para o cádmio, ou seja, a diminuição do tamanho de partícula apresentou maiores concentrações de Cu, havendo seus maiores valores entre partículas de diâmetro 25 e 150 $\mu$ m.

O chumbo teve altos níveis de concentração, entre 0,015 e 4,48mg/g. As maiores concentrações ocorreram, com exceção do diâmetro de 850 $\mu$ m, para a fração fina (<75 $\mu$ m). As concentrações de zinco estiveram entre 0,14 e 11,83 mg/g. Dois grupos foram separados e analisados: partículas de tamanho entre 180 $\mu$ m e 9500 $\mu$ m que apresentaram baixas concentrações, 0,14-5,36mg/g e outro grupo de concentrações elevadas para partículas de tamanho 25 $\mu$ m a 150 $\mu$ m, contendo 8,16-11,83mg/g de Zn.

As massas de metais foram calculadas com base em 1000g de amostra. Os resultados estão representados na figura 4.9. Considerando que em todos os casos já mostrados a diminuição do tamanho de partícula aumentou as concentrações dos metais e como mostrou a distribuição granulométrica, as partículas de tamanho 75 $\mu$ m e 63 $\mu$ m estavam presentes em quantidades maiores que os outros diâmetros, as massas de metais foram maiores para essas duas granulometrias. As partículas de tamanho 9500 $\mu$ m tiveram as menores quantidades de metais. O chumbo teve a maior massa para os resíduos de diâmetro 63 $\mu$ m, que é a única exceção comparada ao Cd, Cu e Zn. Analisando-se as frações fina e grossa de resíduo nota-se que para todo cobre medido, a fração grossa representa 42,6% e a fração fina 54,7%. Cádmio apresentou 44% para CR e 49,1% para FR. O chumbo está presente, do total presente, em 35% na fração grossa e em 61,3% para a fração fina. Zinco teve na fração CR 35,9% e 58,2% na fração FR.

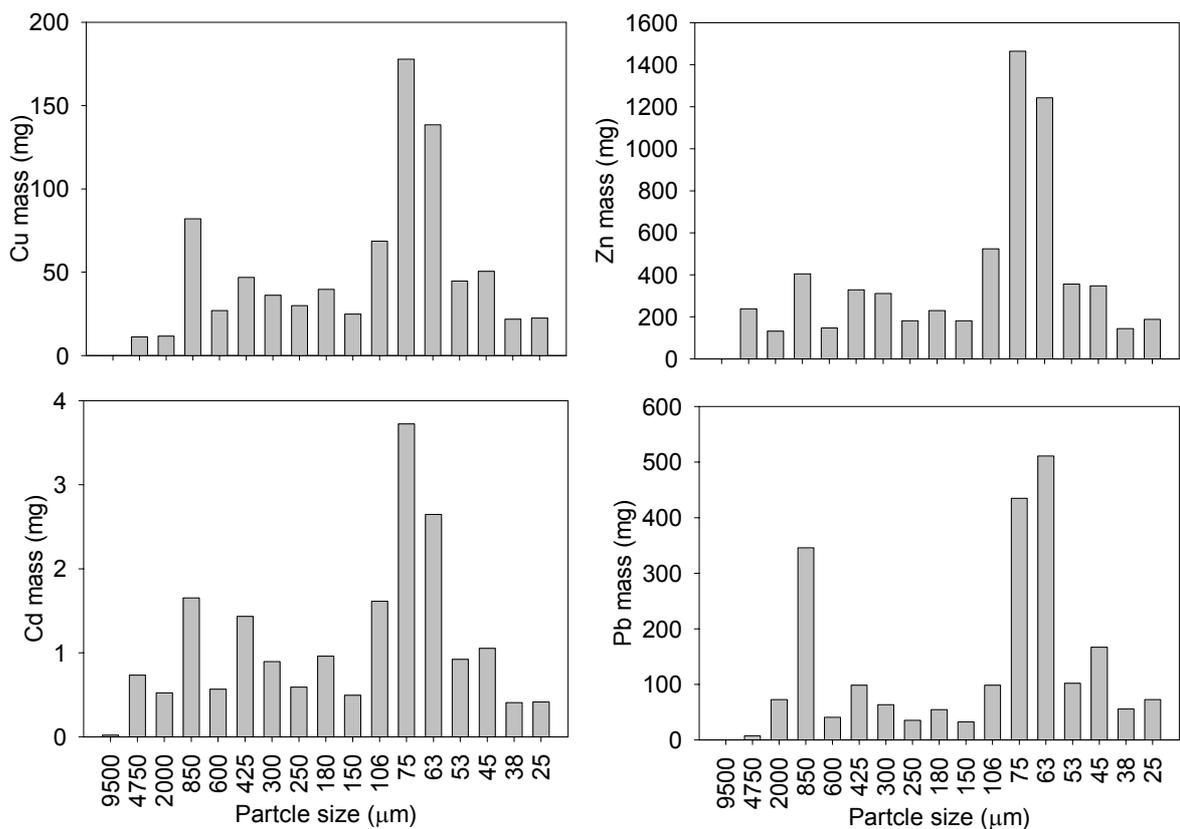


Figura 4.9 Massas totais dos metais Cu, Cd, Zn e Pb normalizadas a 1000g de cada grupo de tamanho de partícula do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas.

As concentrações de outros metais foram também analisadas considerando as frações fina e grossa. O cálcio e o ferro foram encontrados em concentrações acima de 100mg/g, enquanto que sódio, magnésio e alumínio estavam acima de 40mg/g. Manganês e bário tiveram concentrações abaixo de 10mg/g e cromo e níquel apresentaram níveis abaixo de 5mg/g.

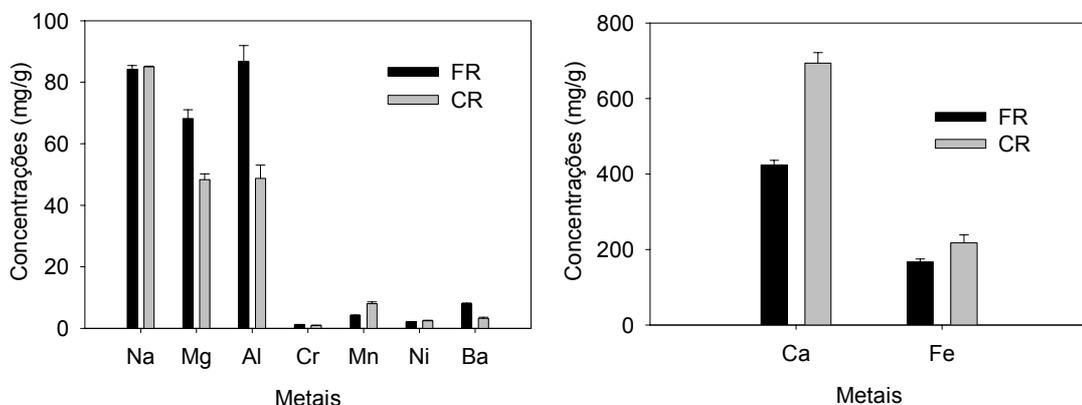


Figura 4.10 Concentrações de metais nas frações fina e grossa do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estradas.

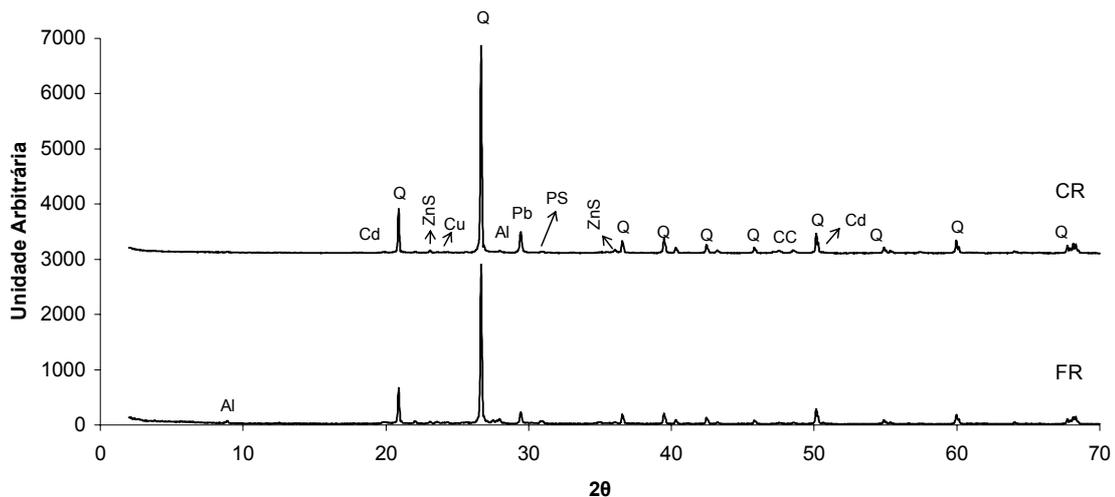


Figura 4.11 Difração de raios X das frações residuais fina e grossa.

Os resultados da análise de difração de raios X são mostrados na Figura 4.11. Os principais picos obtidos, correspondentes às fases cristalinas, identificados através do espaçamento basal foram de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Zinco, cobre, chumbo e cádmio foram também identificados mas em menor intensidade. Ambas frações, fina e grossa apresentaram difratogramas de raios X muito semelhantes, mas para os resíduos de fração grossa tiveram intensidades menores do que para as finas. Os compostos identificados apresentam ficha ICDD (International Centre for Diffraction Data) de Al – 11-0444; Q-quartzo-46-1045; Zn – 35-0910; Cu – 36-0545; 37-0526; Pb-23-0331; 23-0353; Cd – 36-0898 e Calcita – 05-0586.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) estão representados nas figuras 4.12 a 4.14.

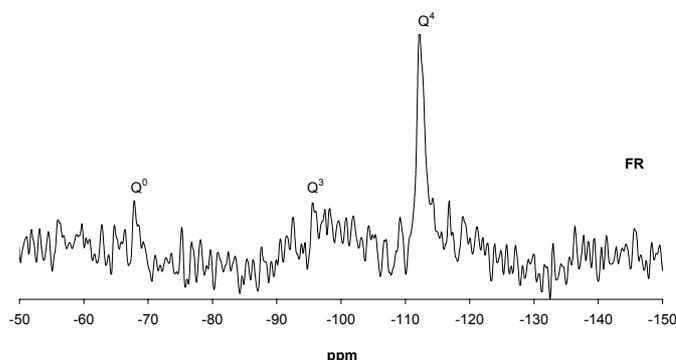


Figura 4.12 Espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS da fração fina do resíduo sólido da coleta de água de chuva em estrada.

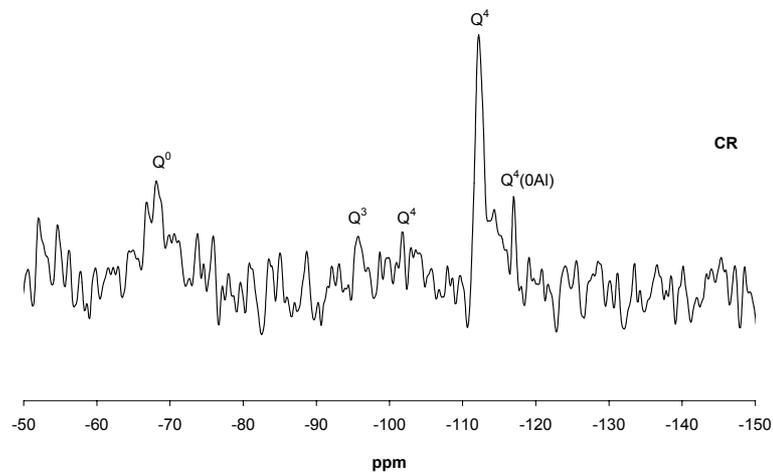


Figura 4.13 Espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS da fração grossa do resíduo da água de chuva.

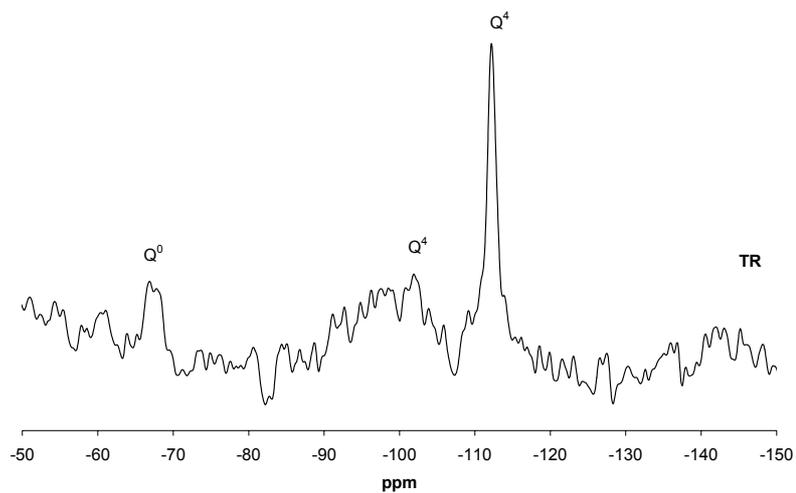


Figura 4.14 Espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS da fração total do resíduo da água de chuva.

A fração fina apresentou picos que correspondem a  $Q^0$  a  $-67,8\text{ppm}$ ,  $Q^3$  a  $-95,6\text{ppm}$  e  $Q^4$  a  $-112,1\text{ppm}$ . A fração grossa teve  $Q^0$  a  $-68,4\text{ppm}$ ,  $Q^3$  a  $-96,1\text{ppm}$ ,  $Q^4$  a  $-101,9\text{ppm}$  e  $-112,1\text{ppm}$  e  $Q^4(\text{OAl})$  a  $-116,9\text{ppm}$ . Resíduos totais tiveram a  $Q^0$  a  $-67,1\text{ppm}$ ,  $Q^3$  a  $-102,3\text{ppm}$  e  $Q^4$  a  $-112,3\text{ppm}$ .

## 5 ANÁLISE DO PROCESSO DE E/S POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O estudo do processo de estabilização por solidificação dos resíduos através da análise de difração de raios X está apresentado neste capítulo. O equipamento utilizado foi um Difratorômetro Siemens D5000, com radiação K- $\alpha$  do Cu, passos de 0,040° (2teta) e tempo de passo de 0,500s.

Os compostos foram analisados com  $2\theta$  entre 2° e 70°. Três amostras de bentonitas sódica comercial e modificada com sódio em laboratório brasileiras (no estudo de resíduo de curtume contendo cromo) e uma amostra comercial norte-americana e uma amostra de cal (ambas no estudo com o resíduo de escoamento de água de chuva em estradas) foram micronizadas em álcool etílico para obter tamanhos de partículas menores que 5 $\mu$ m. O micronizador utilizado foi um Micronising Mill, Mc Crone.

As amostras após a micronização foram centrifugadas por 20 minutos a 2000rpm e a fase líquida removida. O material foi seco a 60°C por 24 horas em estufa antes da colocação das amostras nos moldes metálicos cilíndricos, de forma a obter a superfície mais homogênea possível, para a análise no difratômetro de raios X.

As amostras solidificadas bem como as argilas organofílicas e cimento Portland Tipo I e II não foram micronizados para evitar qualquer possível alteração química por reação com o etanol.

A identificação dos compostos antes e após a solidificação em cimento é uma ferramenta importante para estudar o mecanismo químico envolvido durante a hidratação do sistema cimento-resíduo. Este capítulo apresenta os resultados das análises para ambos os resíduos. O método de análise de Difração de raios X em amostras solidificadas em cimento é apresentado na norma ASTM C 1365-98 – “Standard test method for determination of the proportion of phases in Portland cement and Portland-cement Portland-cement clinker using X-Ray Powder Diffraction Analysis”.

Para simplificar a identificação nos gráficos, algumas abreviações foram elaboradas e encontram-se na Tabela 5.1 apresentada a seguir.

Tabela 5.1 Abreviações utilizadas para identificação nas amostras analisadas por DRX.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Composto</b>
A <sub>2</sub> S	Silicato de dialumínio
Al	Sulfato de alumínio hidratado
AO	Óxido de alumínio hidratado
AS	Silicato de alumínio
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico
CAS	Silicato de cálcio e alumínio hidratado
CC	Calcita (CaCO <sub>3</sub> )
CCC	Carbonato de cálcio e cromo hidratado
CCO	Óxido de cromo hidratado
Cd	Sulfato de cádmio
CMA	Silicato de cálcio, alumínio e magnésio
CO	Óxido de cálcio
CPZ	Silicato de cálcio, chumbo e zinco
Cr	Hidróxido de cromo hidratado
CrO	óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
CS	Sulfato de cromo hidratado
CSH	Silicato de cálcio hidratado
Cu	óxido de cobre hidratado
E	Etringita
F	Óxido de ferro
FS	Sulfato de ferro
G	Gesso (CaSO <sub>4</sub> )
K	Caulinita
L	Silicato hidróxido de alumínio e cálcio
M	Mica
NC	Óxido de sódio e cromo
P	Portlandita
Pb	Óxido de chumbo
PS	Sulfato óxido de chumbo
PZS	Silicato de chumbo e zinco
Q	Quartzo (SiO)
S	Esmectita
SAS	Silicato de alumínio e sódio hidratado
SB	Bentonita sódica
SCS	Sulfato de sódio e cálcio hidratado
Zn	Hidróxido de zinco
ZnS	Hidróxido sulfato de zinco

## 5.1 Resultados e discussão

### 5.1.1 Amostras de resíduo de curtume solidificadas

Os resultados da análise de raios X estão apresentados nas Figuras 5.1 até 5.14. As matérias-primas foram analisadas separadamente. Conforme colocado anteriormente o

cimento e as argilas organofílicas não foram micronizadas. Os principais picos foram identificados para todas as amostras.

Como mostra a Figura 5.1 cimento Portland tipo II não hidratado apresentou os compostos típicos de cimento: gesso ( $\text{CaSO}_4$ ), silicato tricálcico, calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), silicato óxido de alumínio magnésio e cálcio e óxido de cálcio. Óxido de alumínio e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) também foram identificados.

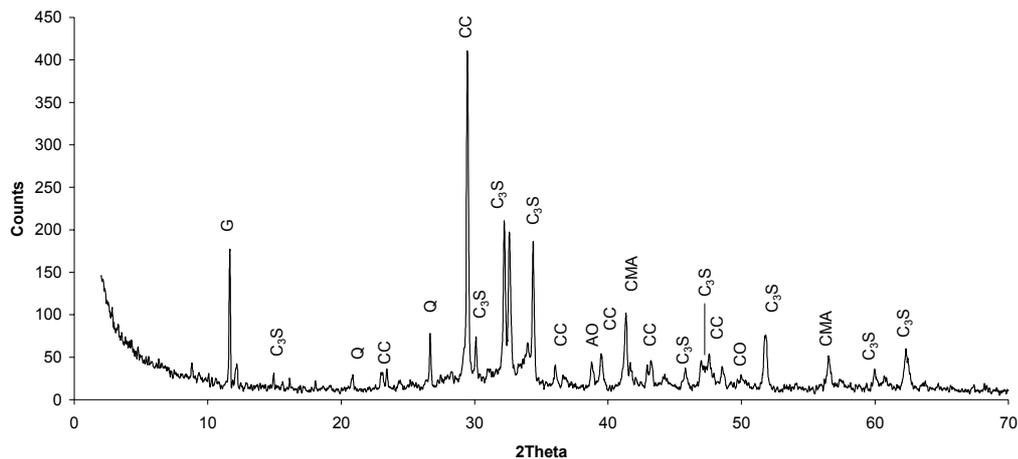


Figura 5.1 Curva de difração de raios X de cimento Portland tipo II não hidratado.

Esse cimento após hidratação de 28 dias apresentou etringita (sulfato de cálcio hidratado), calcita e hidróxido de cálcio (Portlandita) na sua composição. Silicato de alumínio e cálcio e silicato de alumínio e sódio também foram encontrados. Esta curva será utilizada como parâmetro de comparação com as amostras solidificadas com argilas e o resíduo de curtume. Resultados semelhantes foram encontrados por Jauberthie et al. (2002) e Taylor (1978).

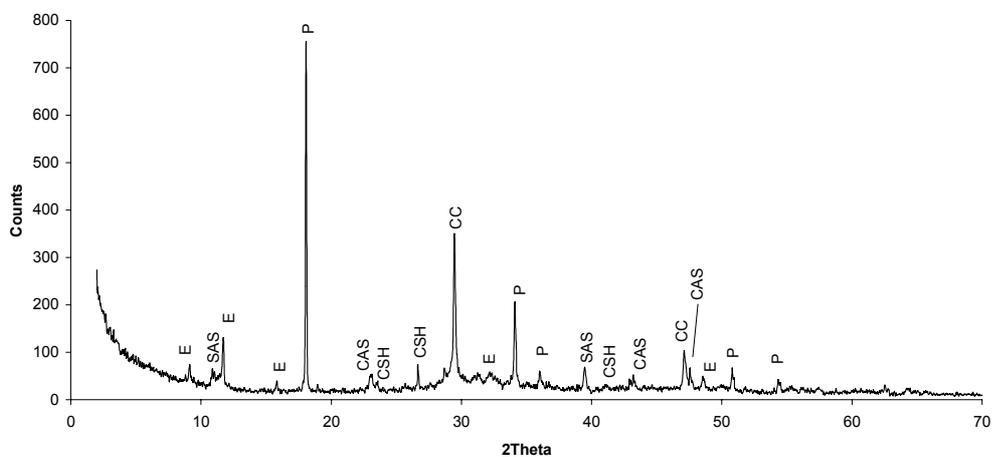


Figura 5.2 Curva de difração de raios X da amostra solidificada contendo cimento Portland tipo II após 28 dias de hidratação, não micronizada.

As curvas de difração de raios X para o resíduo de curtume, representadas na Figura 4.2, mostram como principais picos sulfato de cálcio (provavelmente devido ao sulfeto de sódio utilizado na etapa de depilação da pele durante o processo de preparação do couro para o curtimento e o uso de hidróxido de cálcio para precipitar o cromo na etapa de pretratamento do efluente de curtume), óxido de cromo, carbonato de sódio e hidróxido de cromo.

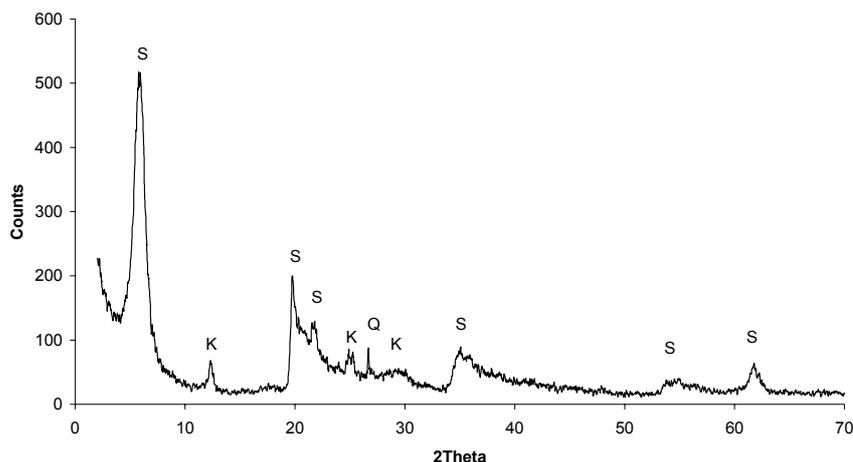


Figura 5.3 Curva de difração de raios X da argila verde-clara natural micronizada.

Em argilas esmectíticas nas substituições isomórficas nas camadas octaédricas e tetraédricas há um desequilíbrio de cargas elétricas no reticulado cristalino. Esse desbalanceamento é equilibrado pela fixação na superfície das partículas sólidas por cátions mono, di e trivalentes. Na troca iônica, os íons móveis da argila, dissolvidos na água intercalada entre os planos basais (001) podem ser trocados por outros cátions. A troca é facilitada pela presença da água entre as camadas que aumenta o espaçamento basal. A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 Å e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992).

A argila brasileira verde clara natural apresentou o primeiro pico a 14,5 Å como mostra a Figura 5.3. Esta argila sendo policatiônica, foi submetida em laboratório a troca catiônica com sódio para adequar a argila ao desenvolvimento da propriedade de sorção do cromo no resíduo de curtume. A troca catiônica pode ser confirmada pelo primeiro pico de esmectita ( $d_{001}$ ), apresentado na Figura 5.4.

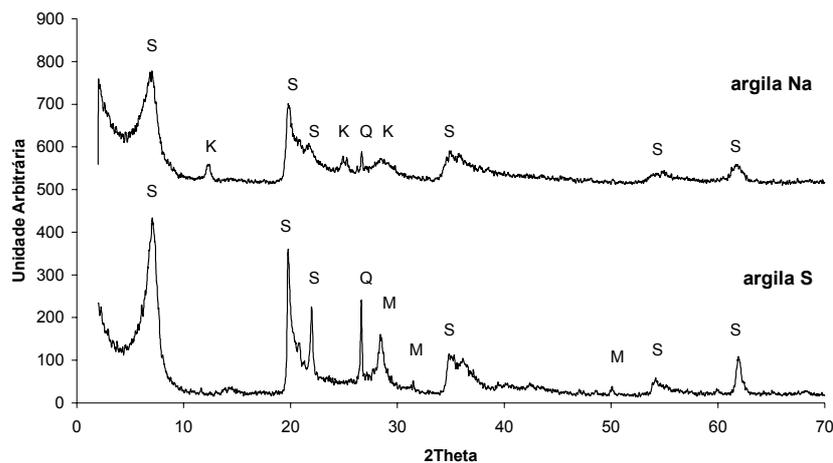


Figura 5.4 Curvas de difração de raios X das argilas bentonítica modificada (Na) e bentonita comercial (S) micronizadas.

A bentonita modificada com sódio apresentou o primeiro pico a 12,4 Å, valor típico para uma bentonita sódica. De acordo com Souza Santos (1992) e Brindley e Brown (1980), bentonitas sódica apresentam um espaçamento basal tipicamente a 12-13Å. Este valor foi também obtido com a bentonita sódica comercial que apresentou um espaçamento de reflexão 12,3Å.

A esmectita pode também sofrer a substituição por cátions orgânicos formando argilas hidrofóbicas organofílicas (Souza Santos, 1992; Ramos Vianna, 2005). Na Figura 5.5, no caso da argila organofílica preparada no laboratório, o pico de esmectita ocorreu a 24,1Å e a argila organofílica comercial teve  $d_{001}$  em 18,24 Å. Devido à substituição pela cadeia carbônica tendo como cadeia principal, 12 carbonos.

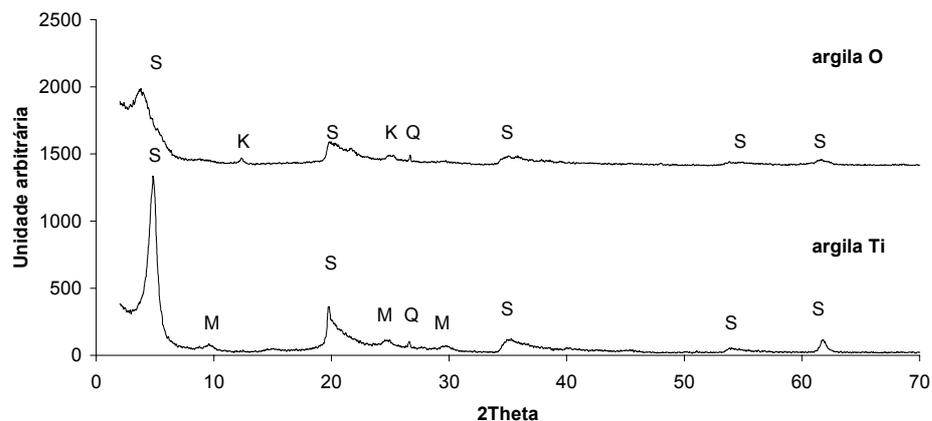


Figura 5.5 Curvas de difração de raios X das argilas organofílicas preparada em laboratório e comercial não micronizadas.

As argilas modificadas sódica e organofilica apresentaram também caulinita e quartzo. As bentonitas sódica e organofilica comerciais apresentaram quartzo e mica como impurezas.

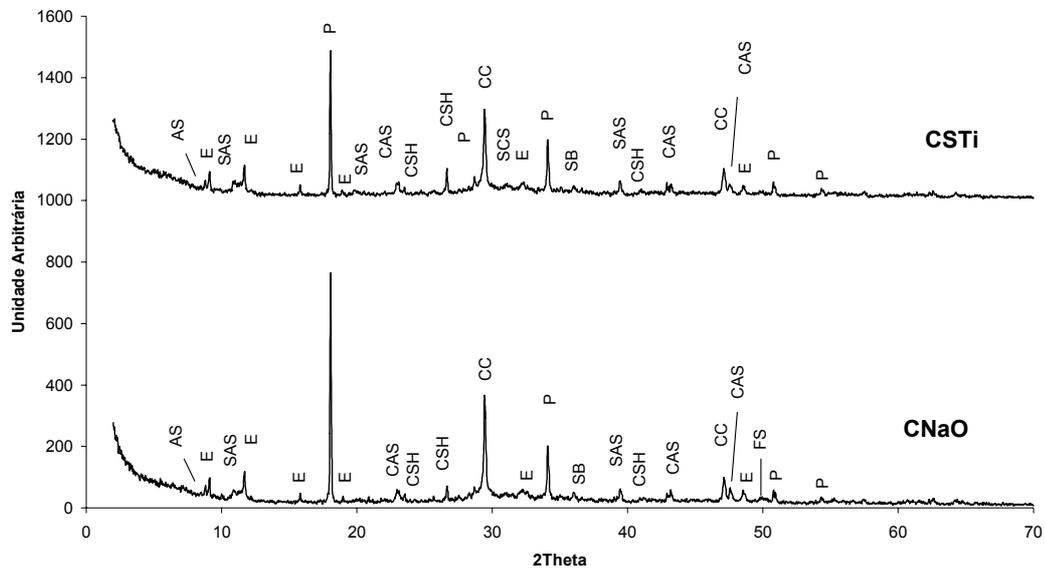


Figura 5.6 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: CNaO e CSTi após 28 dias de hidratação.

As amostras de controle contendo as argilas solidificadas em cimento (Figura 5.6) mostraram picos de silicato de alumínio e sulfato de ferro que não foram identificados na amostra de cimento hidratado.

A amostra de cimento com resíduo de curtume a 10% em massa está representada por DRX na figura 5.7. Comparando-se com a amostra de controle pode-se observar que os picos de etringita apresentam-se com maior intensidade. Um motivo para esse comportamento seria a presença de sulfato de cálcio no resíduo. De acordo com Lea (1998), sulfato de cálcio promove a hidratação do aluminato tricálcico formando etringita.

A presença de cromo também provocou alterações nos produtos formados da hidratação do cimento. O composto de óxido de cromo hidratado foi identificado mostrando que o cromo se hidrata, fato confirmado por Wan e Vipulanandan (2000).

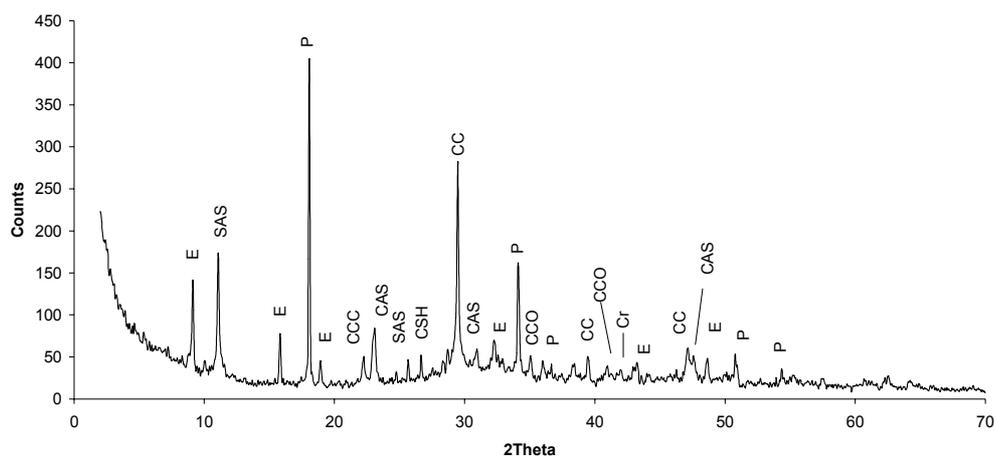


Figura 5.7 Curva de difração de raios X da amostra solidificada contendo cimento e resíduo de curtume (10%) após 28 dias de hidratação.

Estudos anteriores mostraram que o cromo trivalente e hexavalente reagem com cimento. De acordo com Lavat e Trezza apud Trezza e Ferraiuelo (2003), devido ao pH estar elevado o resíduo pode formar hidróxidos insolúveis ou promover a substituição de íons de cálcio pelos metais.

Trezza e Ferraiuelo (2003) estudaram a influência de Cr(VI) em solução de  $K_2CrO_4$ , em diferentes sistemas contendo cimento Portland e cal. As análises de difração de raios X para diferentes períodos de hidratação mostraram que o cromo reduz a velocidade de hidratação do cimento e da cal. As interações entre cromo e o cimento podem ocorrer por substituição de  $SO_4^{2-}$  por  $CrO_4^{2-}$  na etringita, formando  $Ca_6[Al(OH)_6]_2(CrO_4)_2 \cdot 26H_2O$ .

O estudo de Stephan et al. (1999) mostrou que o cromo pode formar compostos de  $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$  e  $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$  com o cimento. Lin, Chen e Lin (1997) desenvolveram uma pesquisa sobre a utilização de cimento Portland no processo de estabilização por solidificação (E/S) de nitrato de cromo. De acordo com os autores as análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e DRX mostraram a formação de  $CaCrSi_4O_{10}$ ,  $Al(OH)CrO_4 \cdot H_2O$ ,  $Al_2(OH)_4CrO_4$  e  $CaCr_2O_7$  no processo que representa uma interação entre Cr, Si e Al e uma possível substituição de Si por Cr.

O composto carbonato de cálcio e cromo hidratado foi identificado também na amostra. A presença desse composto com ficha ICDD (International Centre for Diffraction Data) 44-0604 mostra que houve uma substituição de alumínio ou silício pelo cromo, como afirma Lin, Chen e Lin (1997). A afinidade pela substituição foi discutida também por Conner (1990). Hidróxido de cálcio foi identificado, tendo seu pico a 18 Å com baixa intensidade comparado ao da amostra de controle devido ao retardo na reação pela presença do resíduo. Este

resultado foi confirmado por Omotoso, Ivey e Mikula (1996), afirmando que o cromo inibe a hidratação do  $C_3S$  para formar  $Ca(OH)_2$ .

A adição de argilas às amostras solidificadas de cimento e resíduo a 10% não proporcionou mudanças consideráveis. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11.

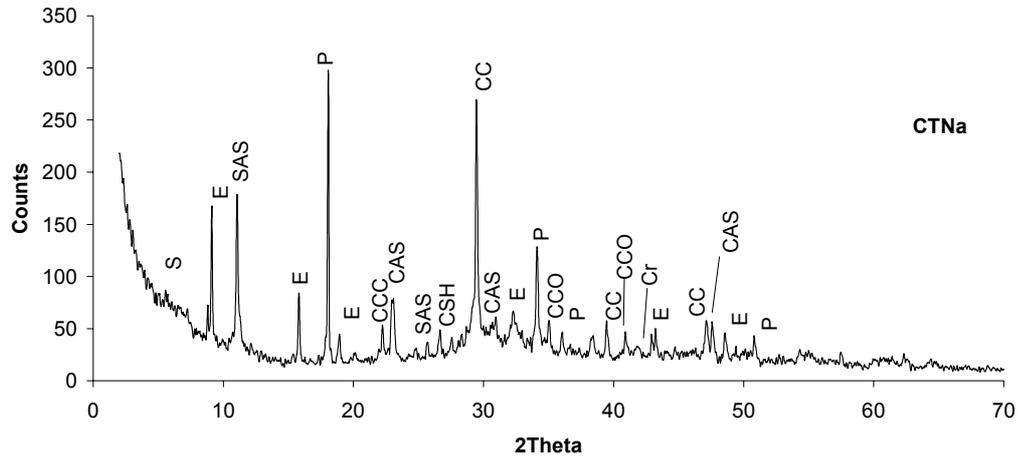


Figura 5.8 Curva de difração de raios X da amostra solidificada em cimento, com 10% de resíduo e 5% de argila bentonítica sódica modificada após 28 dias de hidratação.

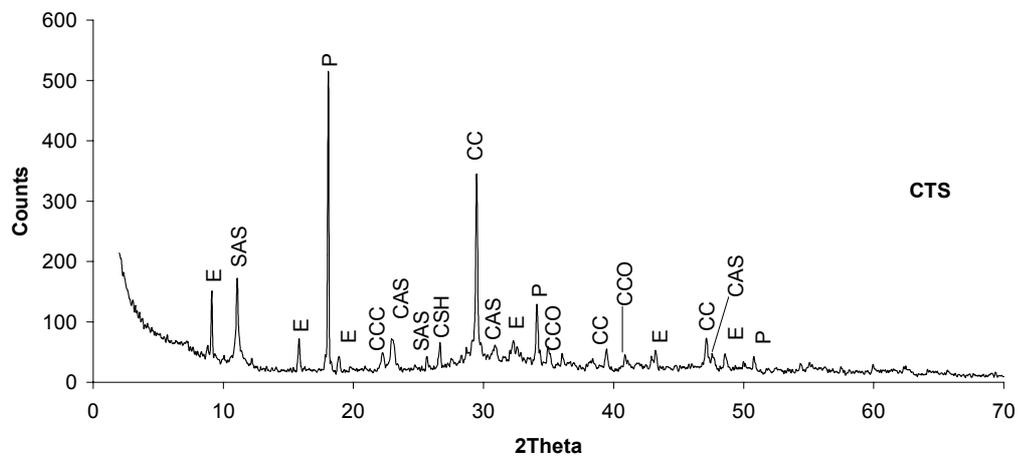


Figura 5.9 Curva de difração de raios X da amostra solidificada em cimento, com 10% de resíduo e 5% de bentonita sódica comercial após 28 dias de hidratação.

Os mesmos compostos foram identificados em todas as amostras mas em intensidades diferentes. As amostras contendo argilas mostraram maior intensidade nos picos de silicato de sódio e alumínio hidratados (SAS) e de calcita.

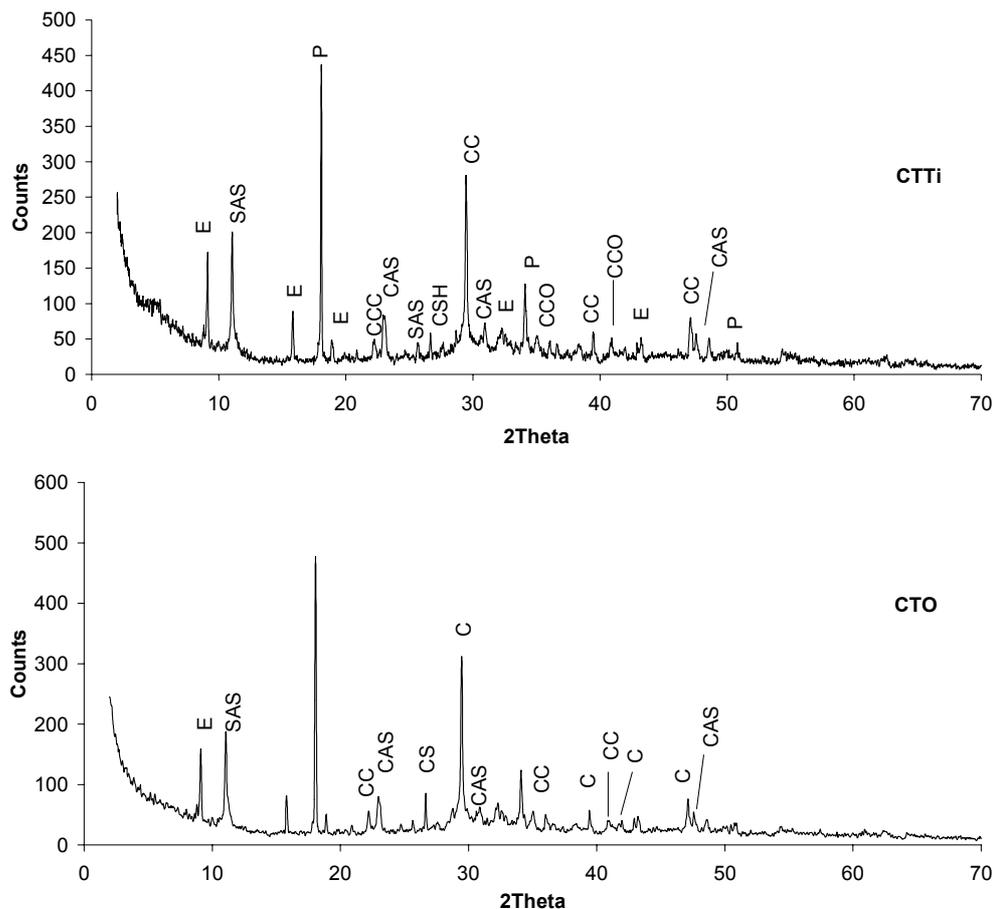


Figura 5.10 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas em cimento, com 10% de resíduo: CTO e CTTi após 28 dias de hidratação.

As amostras contendo ambas argilas, bentonita sódica e organofílica, apresentaram picos de esmectita menores comparados aos sistemas de controle com as argilas sem o resíduo.

Argilas comerciais presentes nas amostras apresentaram picos de calcita com maior intensidade que de hidróxido de cálcio, mostrando que, quando ambas argilas são adicionadas à matriz contendo o resíduo e cimento não há inibição do cromo na formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como verificado nas amostras contendo as argilas modificadas em laboratório (sódica e organofílica).

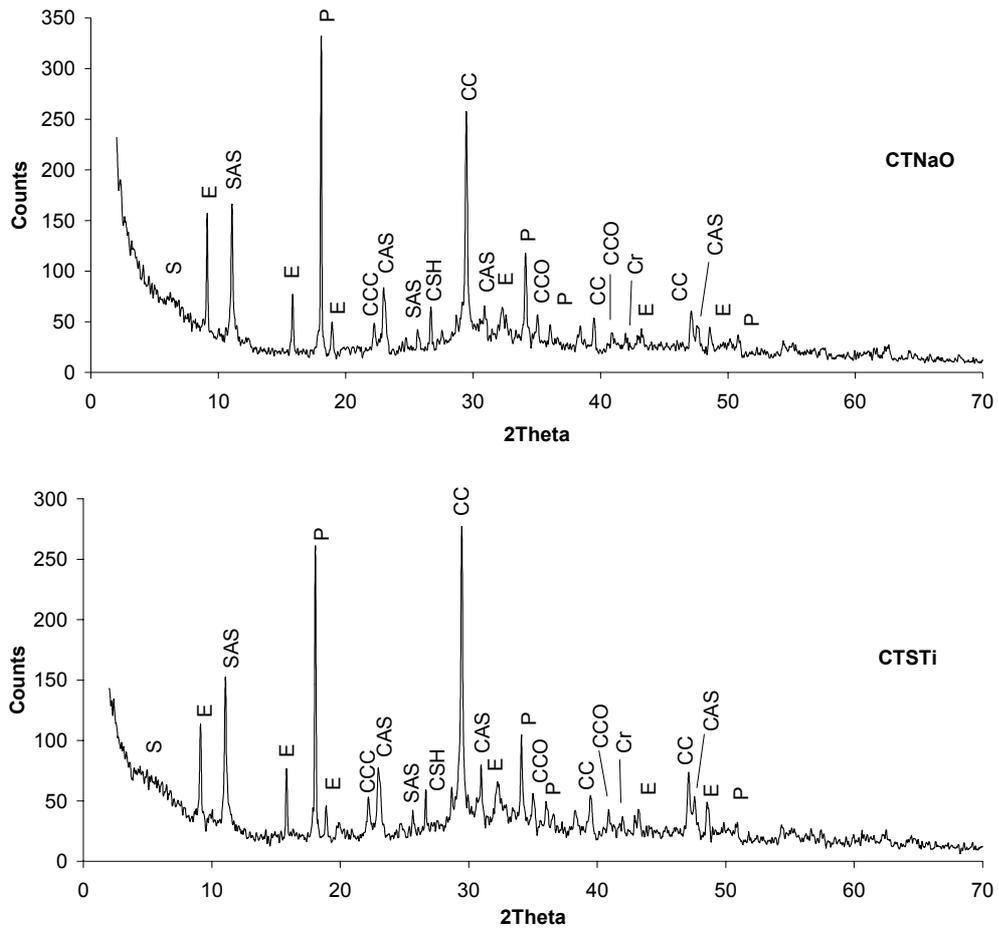


Figura 5.11 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas em cimento: CTNaO e CTSTi após 28 dias de hidratação.

Nas amostras solidificadas contendo 15% de resíduo foram observados picos correspondentes aos identificados nas amostras contendo 10% de resíduo. Os resultados estão apresentados nas Fig. 5.12 e 5.13.

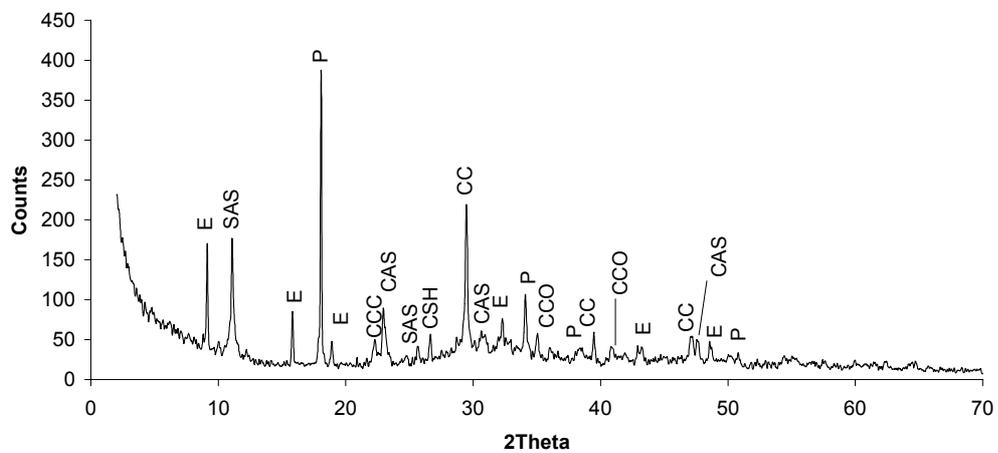


Figura 5.12 Curva de difração de raios X da amostra solidificada, contendo cimento e resíduo de cortume (15%) após 28 dias de hidratação.

Na amostra CT15 os picos de etringita foram mais intensos do que os picos de silicato de sódio e alumínio devido ao aumento de sulfato de cálcio, presente no resíduo, o que não se observou na Fig. 5.7, da amostra CT.

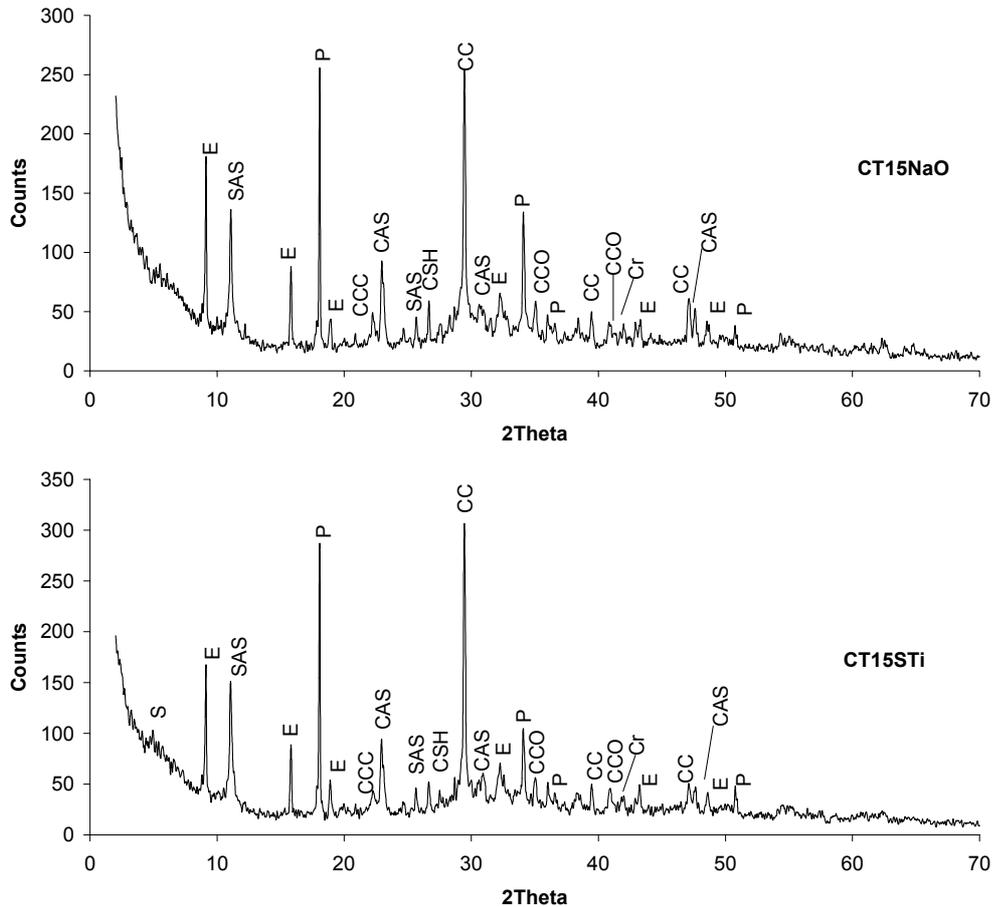


Figura 5.13 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: CT15NaO e CT15STi após 28 dias de hidratação.

As amostras contendo argilas e 15 % de resíduo, como mostra a Fig. 5.13, apresentaram um pico mais acentuado de calcita o que representaria um aumento na inibição de formação de hidróxido de cálcio pelo aumento de resíduo adicionado.

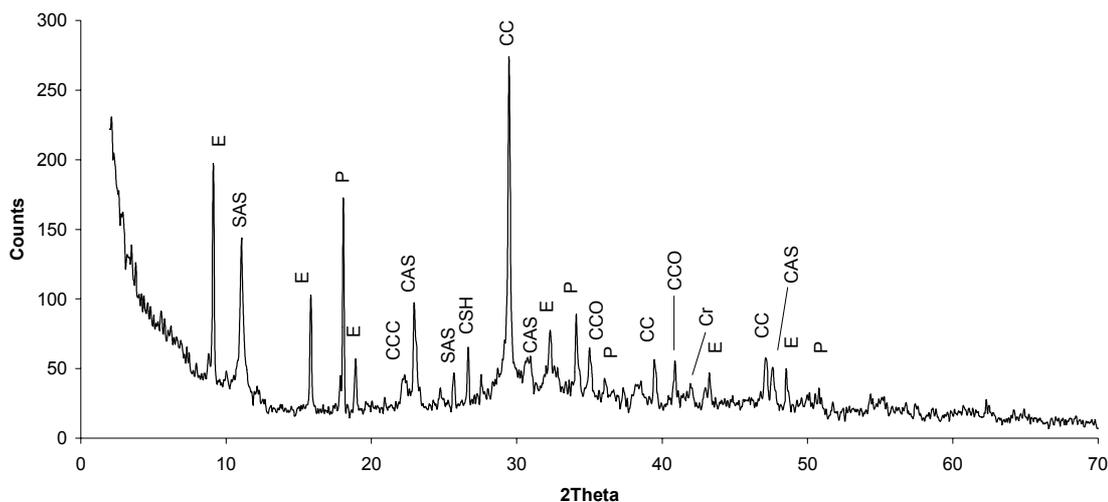


Figura 5.14 Curva de difração de raios X da amostra solidificada, contendo cimento e resíduo de curtume (20%), CT20, após 28 dias de hidratação.

Na amostra CT20 observa-se que os picos de etringita foram ainda maiores que para a amostra CT15, devido ao sulfato de cálcio presente no resíduo e que aumentou a formação de etringita. As formulações contendo argilas mostraram novamente a redução do pico de calcita comparada à amostra sem as mesmas, isso porque parte da água disponível para a hidratação do cimento foi absorvida pela bentonita, diminuindo dessa forma as intensidades dos produtos de hidratação do cimento.

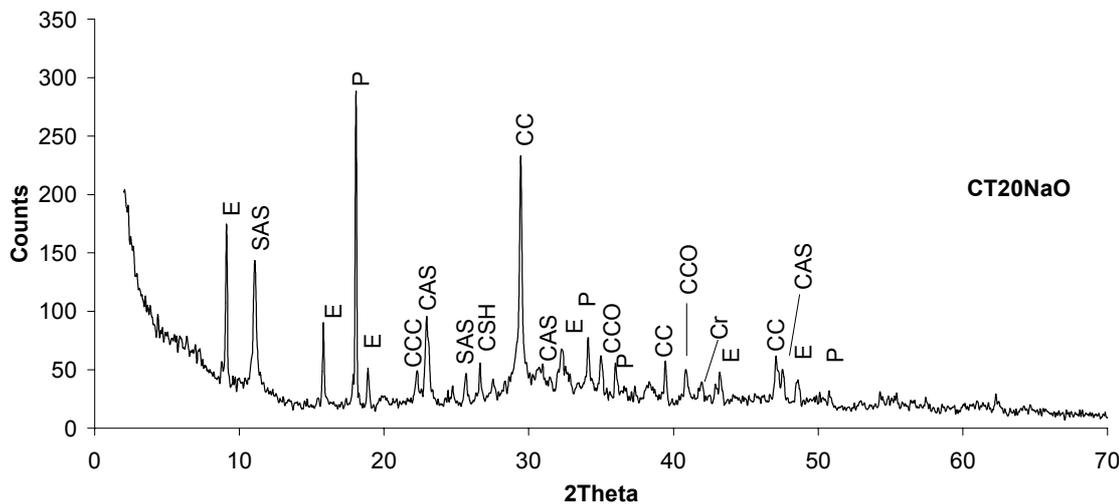


Figura 5.15 Curvas de difração de raios X da amostra solidificada CT20NaO após 28 dias de hidratação.

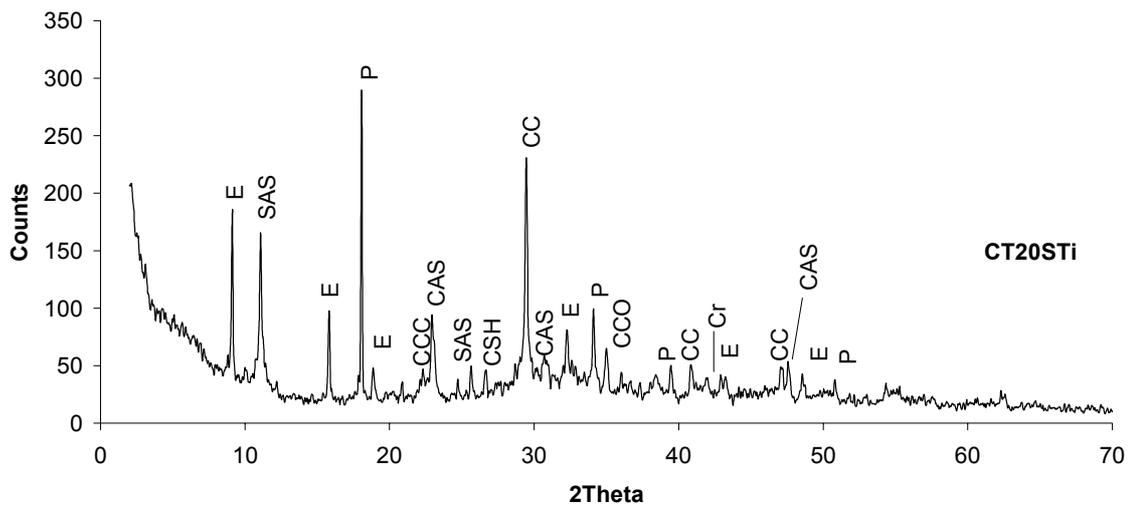


Figura 5.16 Curvas de difração de raios X da amostra solidificada CT20STi após 28 dias de hidratação.

### 5.1.2 Amostras de resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada solidificadas

As análises dos resíduos e das amostras solidificadas em cimento apresentam diversas informações sobre as fases cristalinas presentes. Os difratogramas de raios X dos resíduos em suas frações fina e grossa estão mostradas na figura 4.7. Os compostos identificados para ambos os resíduos foram: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfato de alumínio, sulfato de cádmio (ficha ICDD 36-0898), Cu como óxido hidratado e como sulfato hidratado (36-0545 e 37-0526), Pb como óxido (23-0331) e Zn como hidróxido (35-1045). Sulfato óxido de chumbo foi identificado na fração fina apenas.

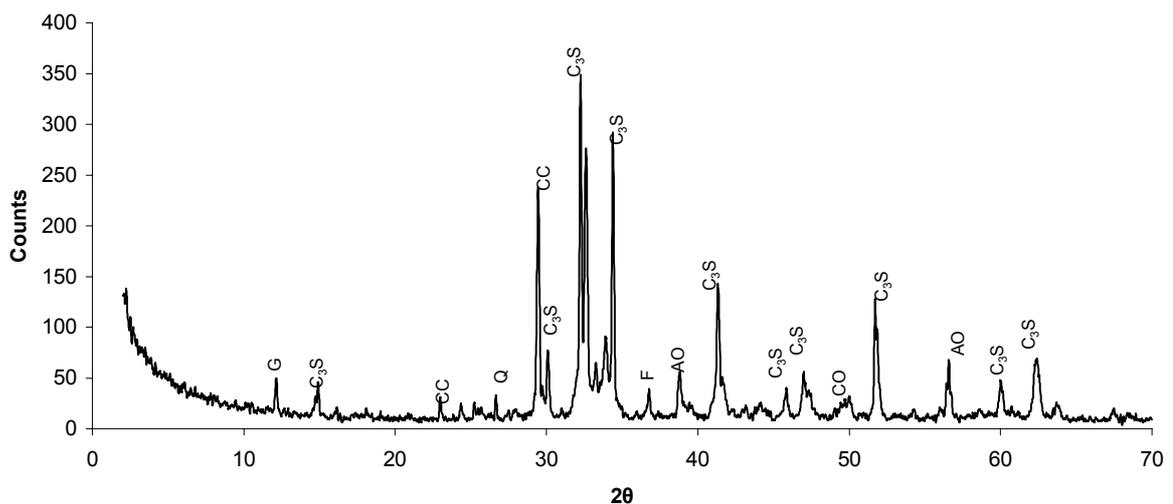


Figura 5.17 Curva de difração de raios X de cimento Portland tipo I não hidratado.

A curva de DRX do cimento Portland tipo I está representada na Figura 5.17. Alguns compostos usuais em cimento foram identificados como sulfato de cálcio (33-0311), silicato tricálcico (49-0442), óxido de alumínio hidratado (25-0017), óxido de ferro (16-0653), quartzo, calcita e óxido de cálcio (21-0155).

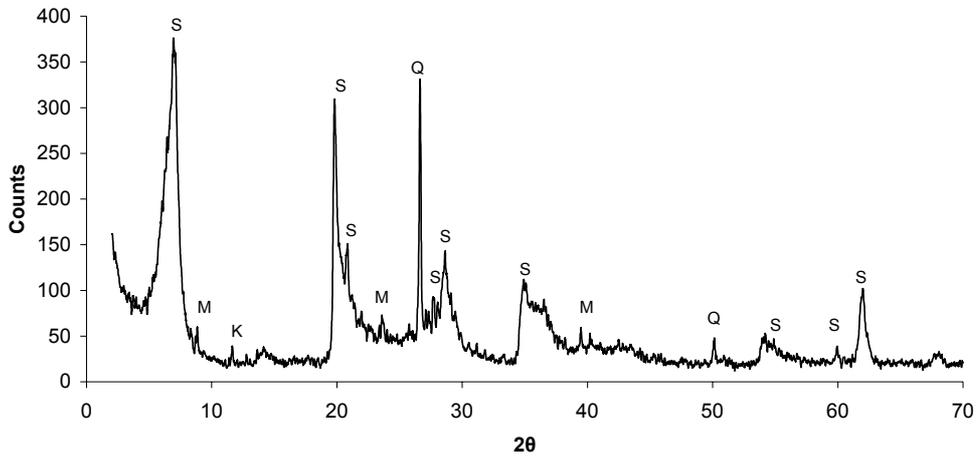


Figura 5.18 Curva de difração de raios X da amostra de bentonita sódica comercial (SB).

A caracterização da bentonita sódica por DRX na figura 5.18 mostrou a presença de mica, caulinita e quartzo como impurezas.

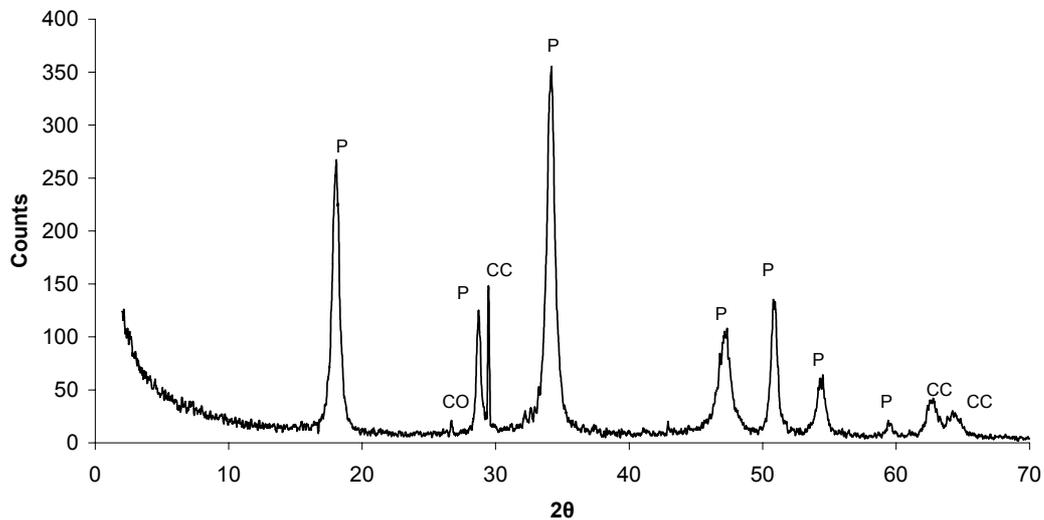


Figura 5.19 Curva de difração de raios X de amostra de cal não hidratada (L).

Na amostra de cal, óxido de cálcio, calcita e hidróxido de cálcio foram identificados. O hidróxido de cálcio presente corresponde à hidratação de parte da amostra possivelmente devido à umidade no ambiente do laboratório que interferiu na cal todas as vezes que o porta-amostra foi aberto.

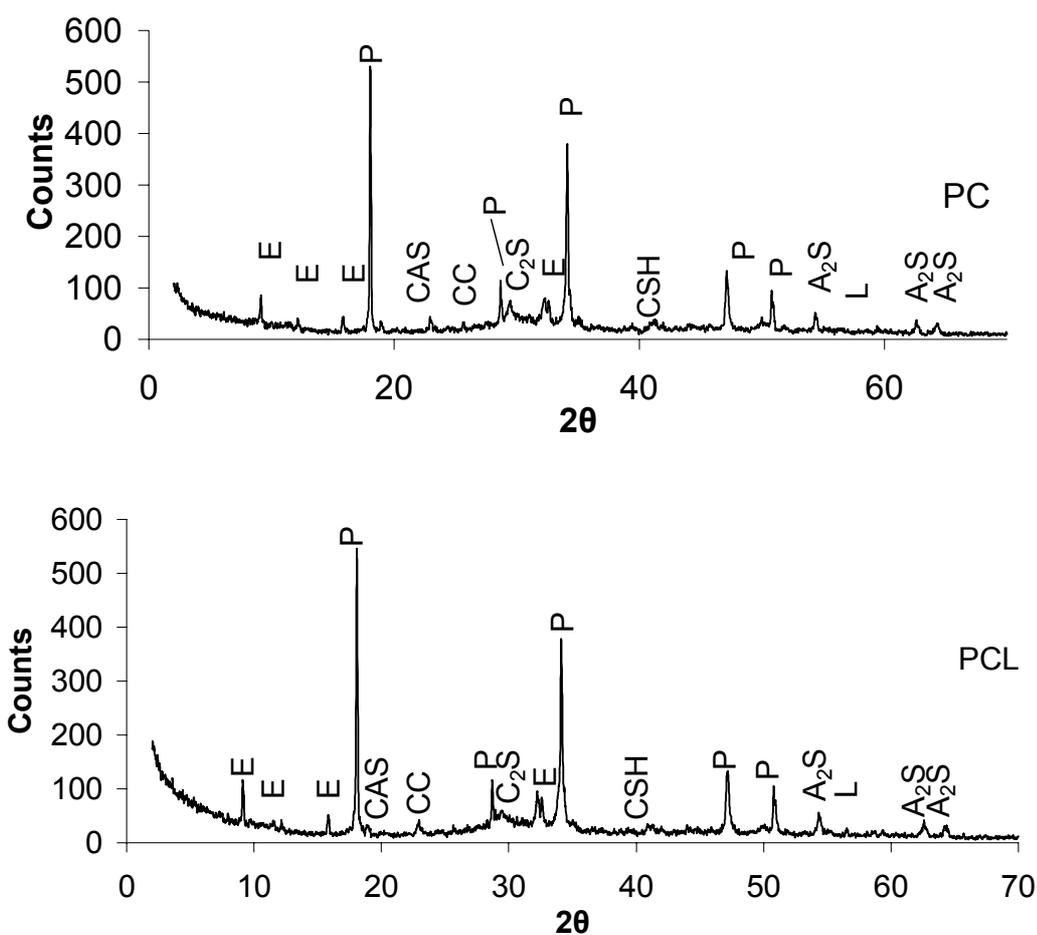


Figura 5.20 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: cimento e cimento com cal após 28 dias de hidratação.

As amostras de controle PC, PCL, PCSB e PCLSB estão representadas nas figuras 5.20 e 5.21. As curvas apresentaram intensidades parecidas na maioria dos produtos formados pela hidratação do cimento, mesmo quando diferentes formulações são analisadas. Bentonita sódica foi identificada nas duas amostras PCSB e PCLSB por um pequeno pico inicial. A diminuição nas intensidades dos picos de hidróxido de cálcio mostra que a argila absorve parte da água presente reduzindo as intensidades das reações de hidratação do cimento.

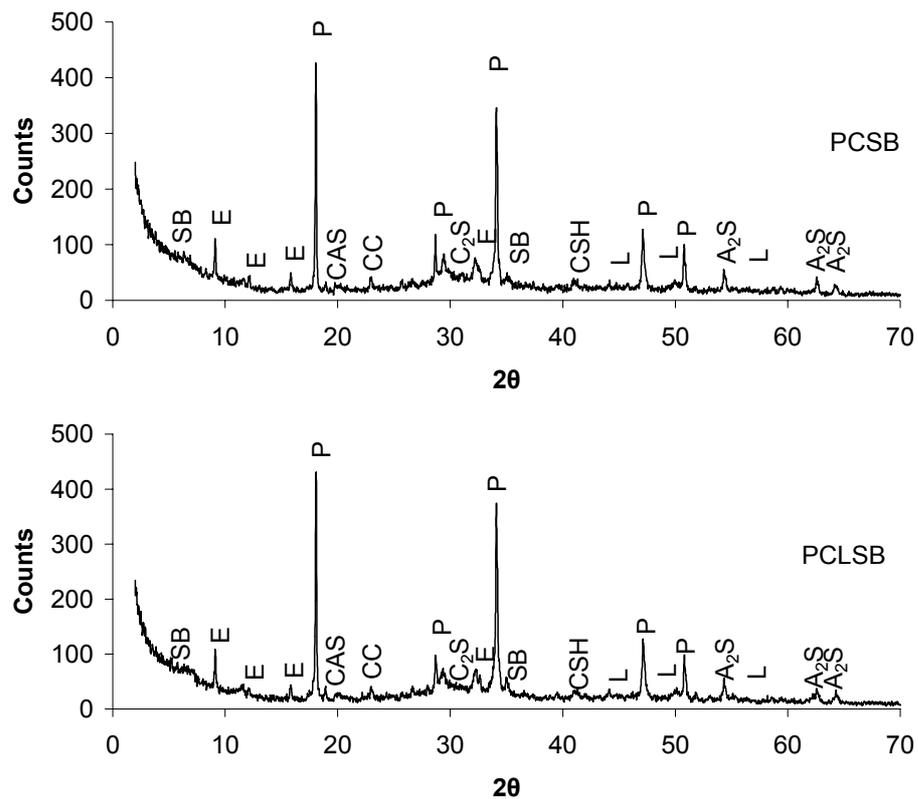


Figura 5.21 Curvas de difração de raios X das amostras de controle solidificadas: PCSB e PCLSB após 28 dias de hidratação.

A presença de calcita corresponde à reação de carbonatação. De acordo com Lange, Hills e Poole (1997) a carbonatação pode interferir na formação de hidróxido de cálcio, decomposição de etringita e descalcificação de CSH. Os autores afirmam que esta carbonatação pode melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a capacidade de retenção do metal no cimento.

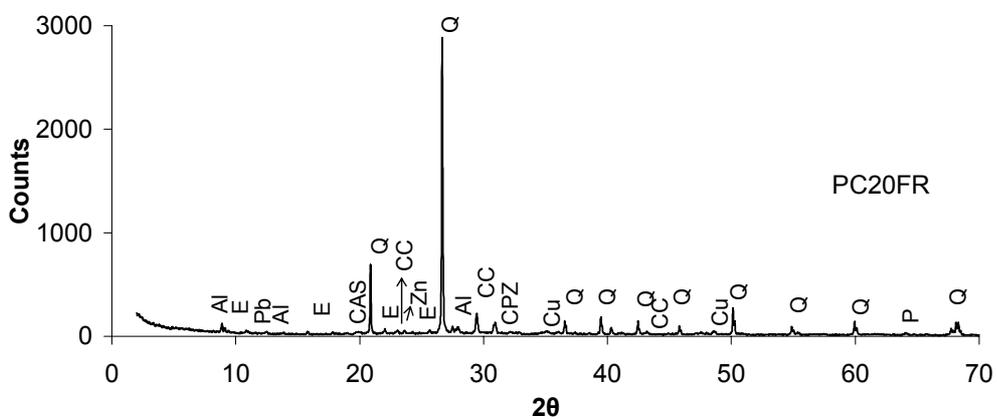


Figura 5.22 Curva de difração de raios X da amostra solidificada PC20FR após 28 dias de hidratação.

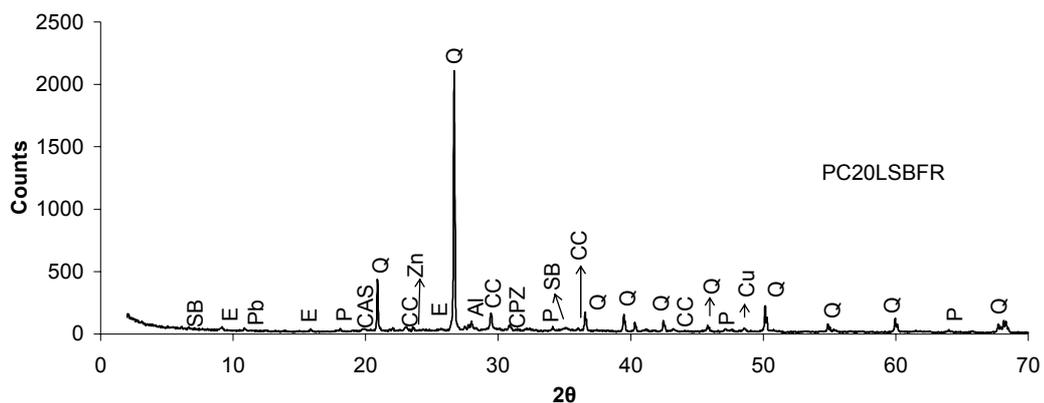


Figura 5.23 Curva de difração de raios X da amostra solidificada PC20LSBFR após 28 dias de hidratação.

As amostras solidificadas contendo resíduos estão representadas nas Figuras 5.21 a 5.30. Todas as amostras contendo resíduo apresentaram compostos de metais pesados juntamente com os do cimento hidratado. Roy et al. (1992) sugeriram que metais pesados quando solidificados em cimento apresentam-se como fases complexas impuras no cimento hidratado.

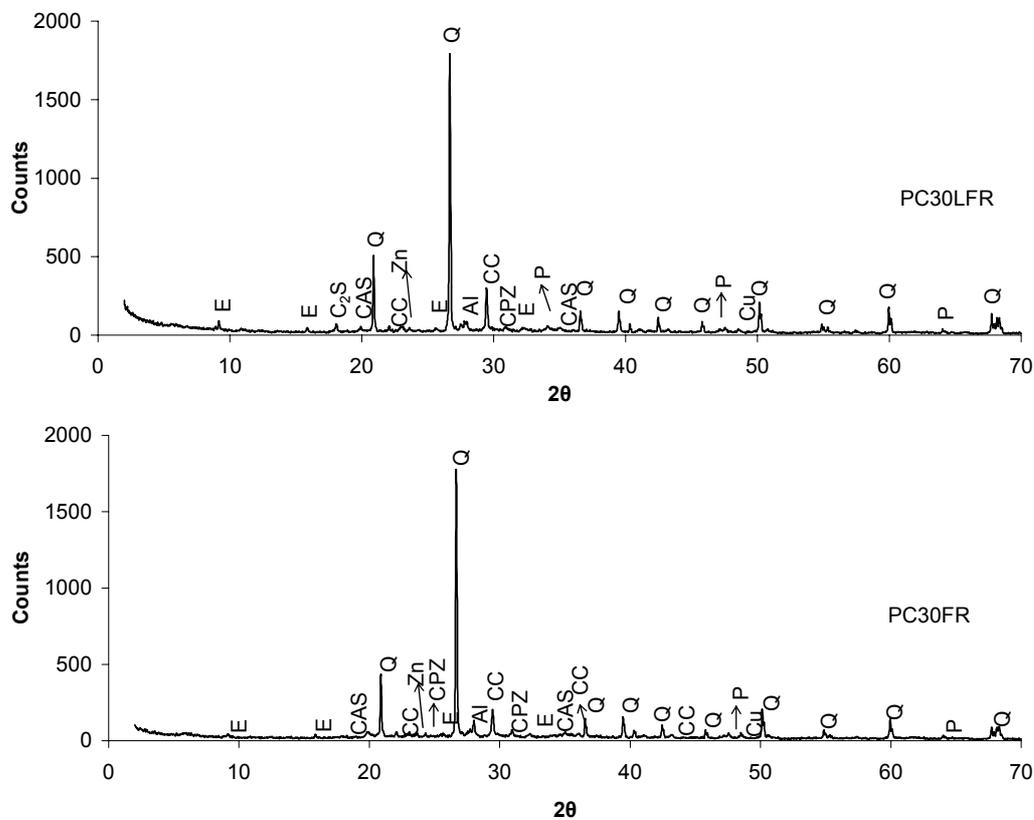


Figura 5.24 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30FR e PC30LFR após 28 dias de hidratação.

Cioffi, Lavorgna e Santoro (2002b) estudaram a estabilização de lodo galvânico contendo Cr, Cd e Ni em cimento. As análises de difração de raios X mostraram que quando o resíduo foi adicionado em concentrações de 20, 40 e 60% a hidratação não apresentou modificações expressivas.

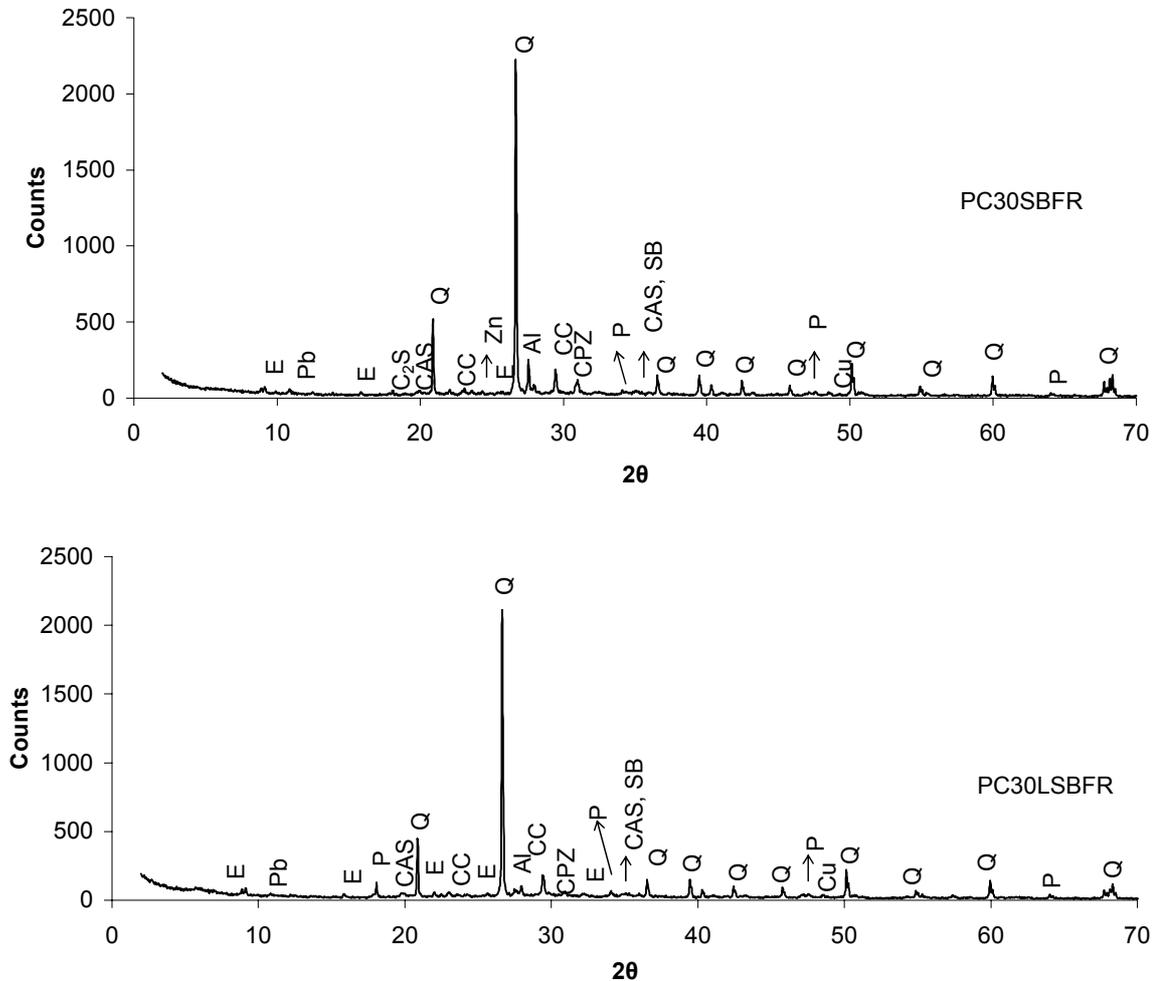


Figura 5.25 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBFR e PC30LSBFR após 28 dias de hidratação.

Nas análises aqui apresentadas de DRX das amostras contendo resíduo em frações finas observam-se produtos da hidratação do cimento como etringita e silicato de alumínio e cálcio hidratado com picos de intensidades baixas. O composto de silicato de cálcio contendo chumbo e zinco bem como hidróxido de zinco foram identificados. Estes compostos contendo metais foram também identificados no trabalho de Palomo e Palacios (2003) que estudaram o comportamento nitrato de chumbo quando misturado em cimento.

O pico de hidróxido de cálcio teve visivelmente reduzida a sua intensidade e silicato de alumínio não foi encontrado. O cádmio, mesmo sabendo-se que está presente no resíduo,



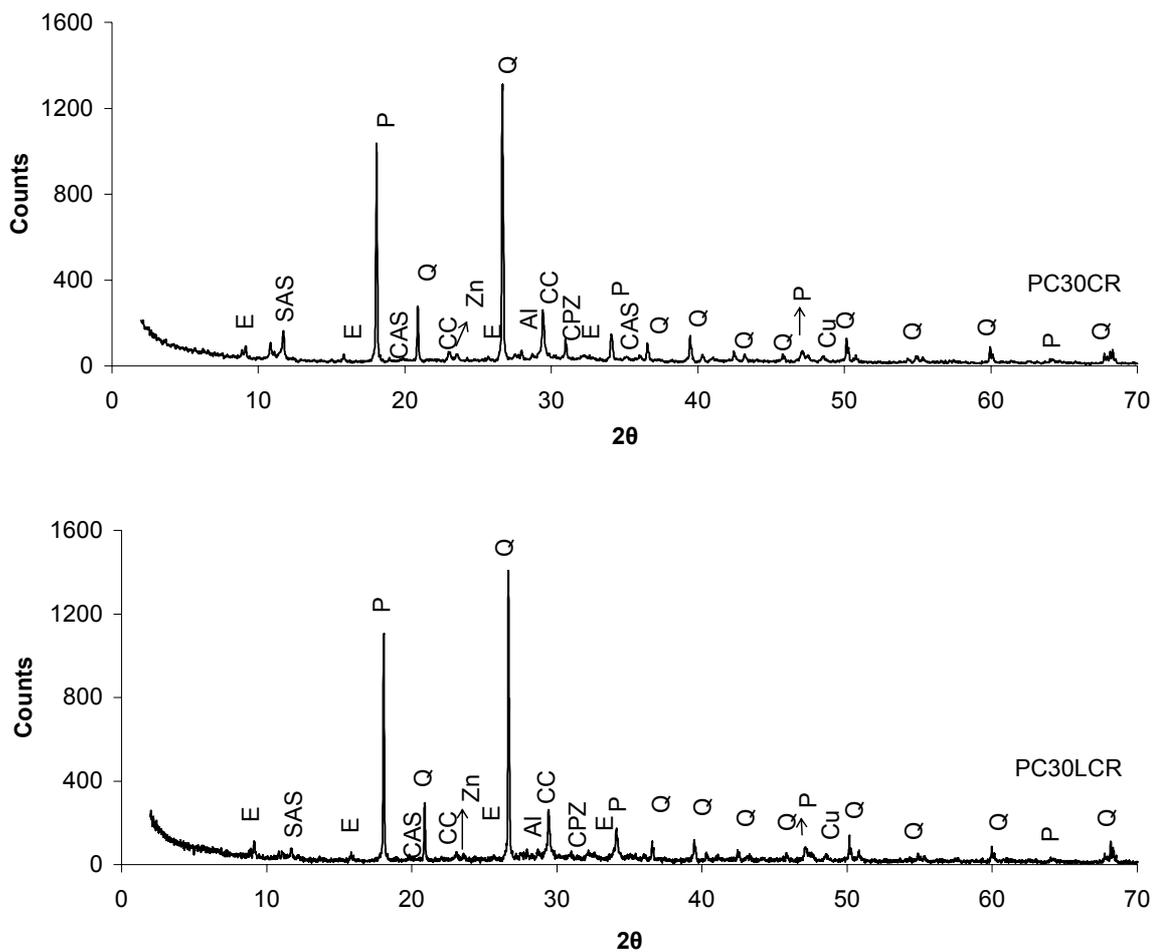


Figura 5.27 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30CR e PC30LCR após 28 dias de hidratação.

O pico de hidróxido de zinco apresentou-se menor nas amostras contendo 30% de cimento Portland que nas amostras de fração fina, provavelmente, segundo Roy e Cartledge (1997), devido a formação de uma fase complexa com cimento não identificado pelo DRX. Os picos de Portlandita nas amostras contendo fração grossa de resíduo tiveram maiores intensidades nas formulações PC30CR e PC30LCR. No primeiro caso, o aumento da massa de cimento de 20 para 30% aumentou a quantidade de Portlandita, um dos principais produtos da hidratação do cimento. A presença de cal nas amostras PC30LCR e PC30LSBCR aumentou a formação de hidróxido de cálcio.

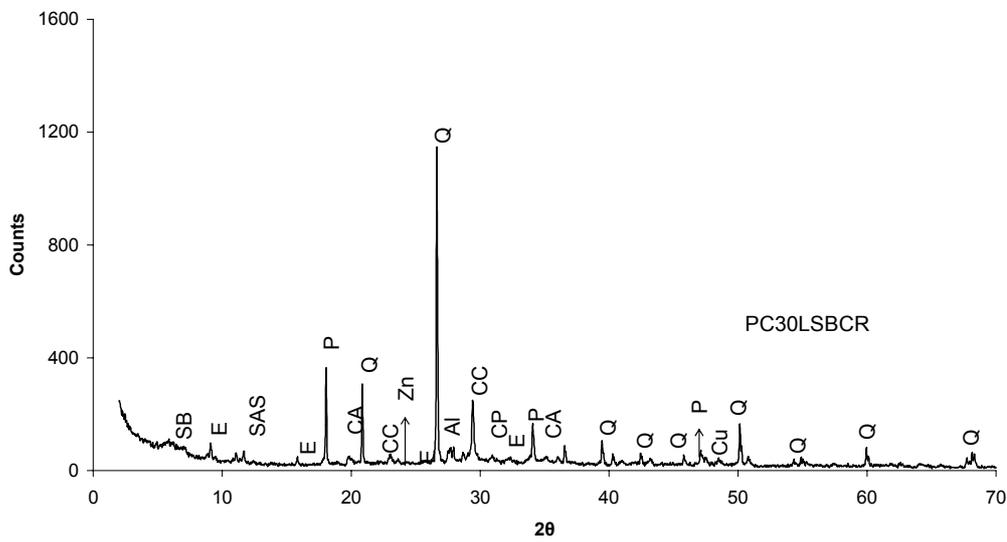
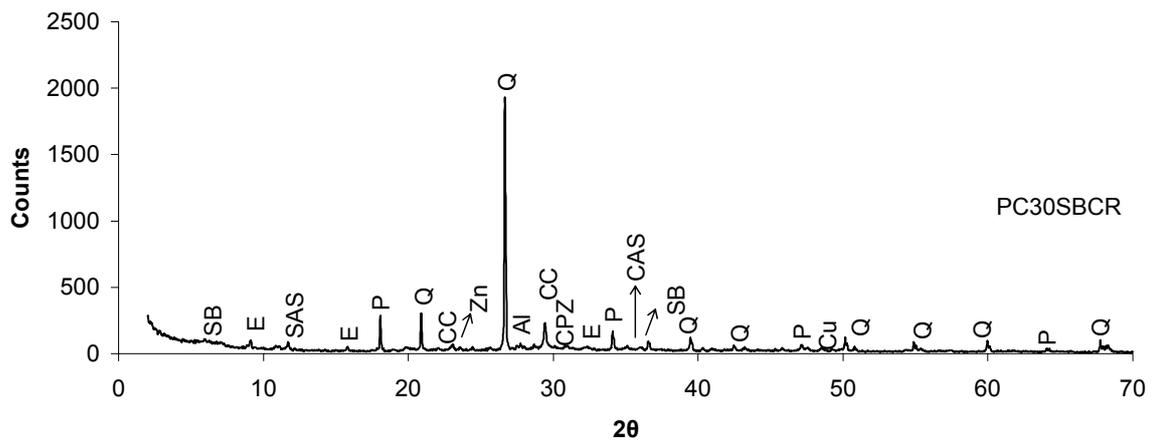


Figura 5.28 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBCR e PC30LSBCR e após 28 dias de hidratação.

A fração fina de resíduo apresentou maior intensidade para o quartzo comparado à fração grossa. Em ambos os casos a presença de bentonita sódica aumentou o pico de quartzo, considerando que a argila apresenta quartzo em sua composição.

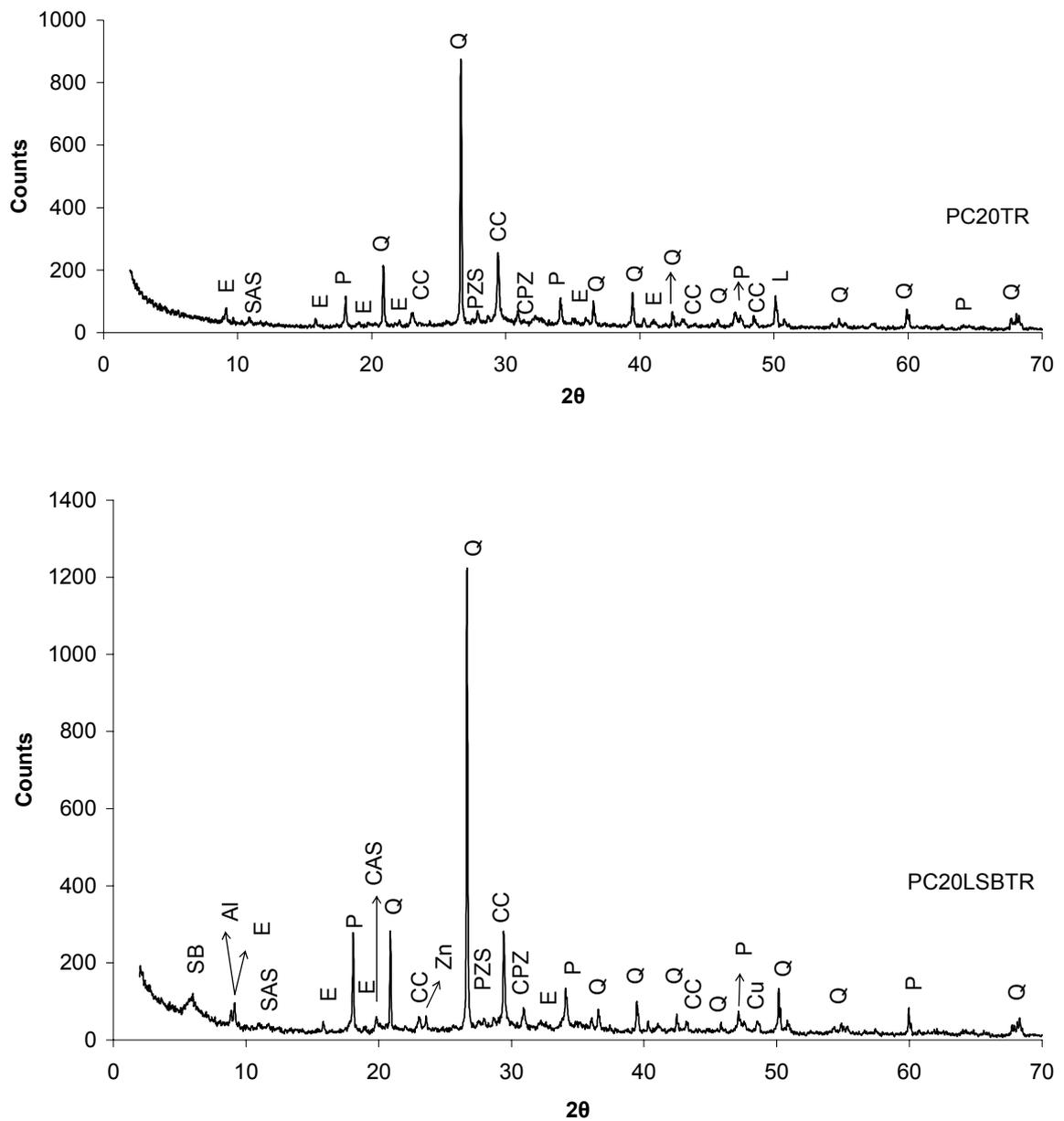


Figura 5.29 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC20TR e PC20LSBTR após 28 dias de hidratação.

Amostras sem separação de partículas (TR) apresentaram picos de silicato de chumbo e zinco com maior intensidade nas amostras contendo 30% de cimento Portland. A bentonita sódica inibe a formação de hidróxido de cálcio, o qual pode ser observado nos picos das amostras contendo 30% de PC. PC30TR e PC30LTR apresentaram intensidades de Portlandita com 600-700 counts mas quando a bentonita sódica foi adicionada, esses mesmos picos foram reduzidos a 300 counts aproximadamente. Silicato de alumínio e sódio também foi identificado.

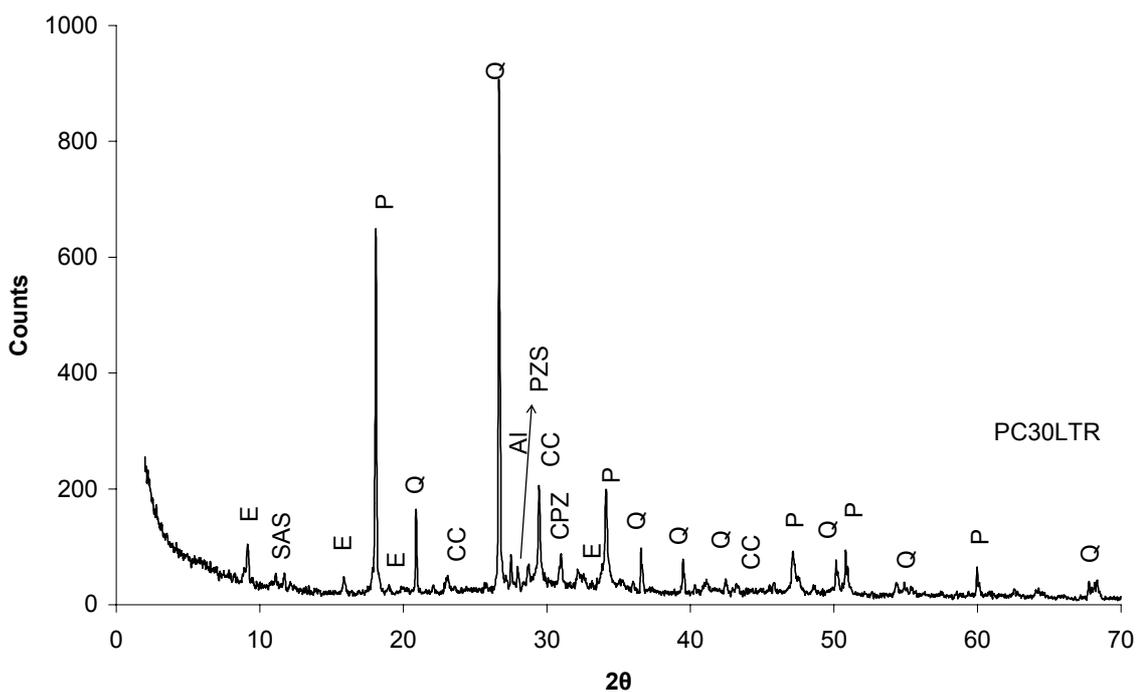
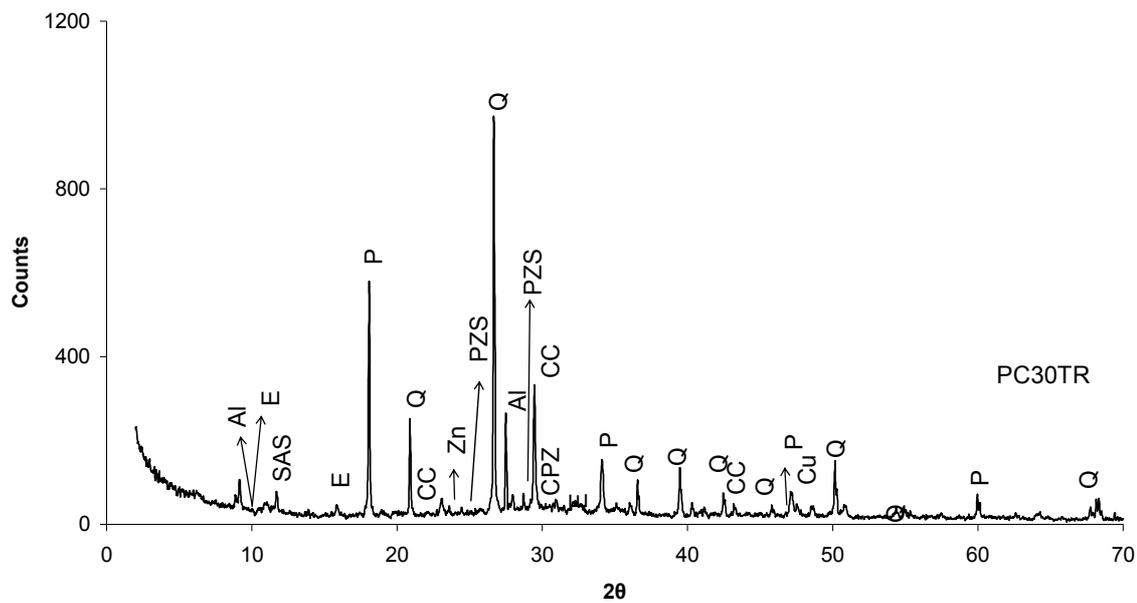


Figura 5.30 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30TR e PC30LTR após 28 dias de hidratação.

Os picos de etringita e de sulfato de alumínio hidratado apresentaram maior intensidade na fração grossa e para o resíduo sem separação. Neste caso o sulfato aumenta a formação de etringita.

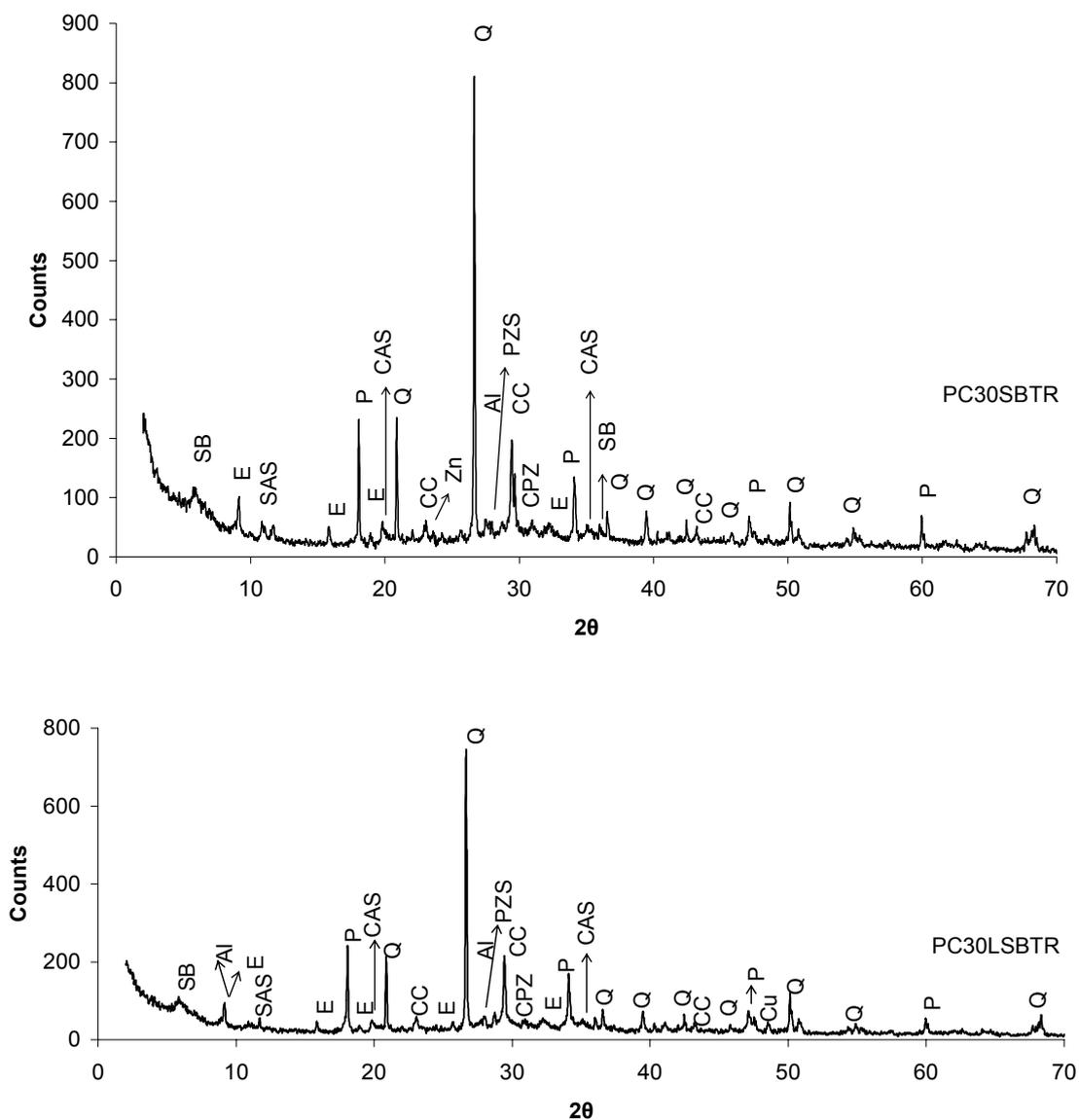


Figura 5.31 Curvas de difração de raios X das amostras solidificadas: PC30SBTR e PC30LSBTR após 28 dias de hidratação.

A etringita é formada pela reação de aluminato tricálcico com sulfato de cálcio e a conversão continua até os íons de sulfato se esgotar na reação (Soroka, 1980; Lea, 1998; Fang, 1991). O sulfato presente na fração grossa e conseqüentemente no resíduo sem separação aumentou a formação de etringita.

Os principais produtos da hidratação foram identificados como etringita, hidróxido de cálcio e formação de diferentes silicatos de cálcio mas em intensidade menores que nas amostras de controle. Esses resultados foram confirmados Roy et al. (1992).

## 5.2 Conclusões parciais

As análises de difração de raios X apresentaram resultados importantes nos sistemas de resíduos solidificados em cimento e nas matérias-primas utilizadas.

Para os sistemas contendo resíduo de curtume pode-se observar que a argila modificada em laboratório apresentou picos de esmectita a  $d_{001}$  que confirmam a troca catiônica ocorrida a partir da argila original verde clara. O cimento Portland tipo II após 28 dias de hidratação apresentou etringita, calcita e hidróxido de cálcio, que são alguns produtos das reações de hidratação.

As amostras solidificadas contendo o resíduo de curtume apresentaram na DRX uma maior intensidade para a etringita quando comparada a amostra padrão, provavelmente devido ao sulfato de cálcio presente no resíduo. Cromo também provocou algumas alterações nas reações de hidratação de cimento. A presença de óxido de cálcio e cromo hidratado na curva de raios X mostra que o cromo reagiu com cálcio para formar esse composto. Carbonato de cálcio e cromo hidratado também foi identificado. Este composto comprovou que o cromo substituiu alumínio ou silício. Hidróxido de cálcio apresentou uma menor intensidade no difratograma comparado à amostra de controle, e dessa forma o resíduo retarda a formação de Portlandita.

Os mesmos compostos foram identificados nas amostras contendo argila mas com intensidades de pico diferentes. As argilas comerciais apresentaram pico de maior intensidade de calcita do que hidróxido de cálcio.

As amostras solidificadas com 15 e 20% de resíduo tiveram picos de etringita maiores do que os picos de silicato de sódio e alumínio devido ao aumento de sulfato de cálcio, do resíduo. As amostras contendo as argilas apresentaram um maior pico de calcita, o qual inibe a formação parcial de hidróxido de cálcio pelo aumento na quantidade de resíduo adicionado.

As amostras sólidas da coleta de água de chuva de estrada solidificadas em cimento analisadas por difração de raios X mostraram que chumbo e zinco reagem com compostos de cimento formando hidróxido de zinco e silicatos de chumbo e zinco. Cobre aparentemente não reage durante o processo de solidificação e cádmio, apesar de saber-se que ele está presente não foi encontrado na análise, provavelmente pela formação de uma fase complexa não detectada pela análise. Silicato de sódio e alumínio foi identificado nas frações solidificadas grossa e sem separação granulométrica.

A fração fina apresentou maior intensidade de quartzo comparada à fração grossa. Em ambos os casos a presença de bentonita sódica aumentou o pico de quartzo, este também

presente na argila. Sulfato de alumínio hidratado esteve presente com maior intensidade nas frações grossa e sem separação. Nessas mesmas frações os picos de etringita também foram maiores, o que se pode assumir que a presença de sulfato aumentou a formação de etringita.

Alguns produtos das reações de hidratação de cimento foram identificados como etringita, hidróxido de cálcio e silicatos de cálcio, mas a adição dos resíduos no cimento provocou a reação de alguns compostos do resíduo com o cimento. Os resultados aqui apresentados são importantes no estudo do processo de estabilização em cimento de resíduos contendo metais pesados. As informações mostradas serão utilizadas nos próximos capítulos na análise de ensaios como lixiviação e resistência à compressão.

## 6 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Resistência pode ser definida como a capacidade do material resistir à tensão sem ruptura. A resistência dos produtos da pasta de cimento está relacionada com as forças de atração de Van der Waals e estas responsáveis pela adesão entre superfícies sólidas. Os cristais de C-S-H, de sulfoaluminatos de cálcio hidratados e de aluminatos de cálcio hidratados possuem área específica e capacidade de adesão elevadas. Estes produtos do cimento Portland hidratado tendem a aderir também em sólidos de área específica menores como hidróxido de cálcio e grãos de clínquer não hidratados (Mehta e Monteiro, 1994). Os mesmos autores ainda afirmam que há uma relação inversa entre a resistência e a porosidade.

Os principais fatores que afetam a resistência à compressão são: relação água/cimento; ar incorporado, tipo de cimento, agregados e aditivos (Tartuce e Giovannetti, 1990).

A fratura do cimento, de acordo com Lea (1998) consiste de três estágios: início da quebra como por exemplo uma rachadura, crescimento lento da rachadura e propagação rápida da mesma, propiciando na ruptura. De acordo com Neville (1975) ruptura é a separação de um corpo sob tensão em duas ou mais partes classificada como frágil. A pasta de cimento contém descontinuidades como poros, fissuras e vazios que influenciam na resistência. A ruptura pode ocorrer na direção da carga aplicada ou inclinada formando cones ou pirâmides. A figura a seguir mostra essas direções.

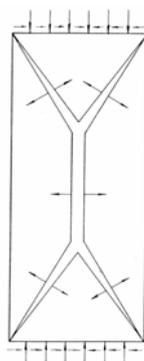


Figura 6.1 Direção da carga aplicada à pasta endurecida.

Nos sistemas contendo cimento e outros aditivos, a ruptura não necessariamente seguirá essa teoria considerando-se que o material não é completamente homogêneo, que possibilita uma variação muito grande das propriedades do material de um ponto para outro. De acordo com a norma ASTM C39-96 as formas geométricas possíveis na ruptura de uma material

contendo cimento podem ser cruzadas, em cone, retas e em diagonais, como mostra a figura abaixo.

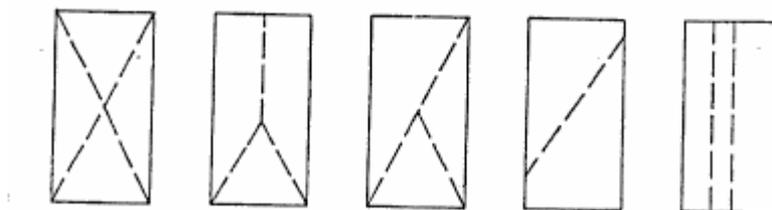


Figura 6.2 Formas típicas de ruptura de compostos solidificados.

A medida da resistência à compressão pode ser obtida considerando a carga aplicada e o deslocamento medidos no equipamento. Com a curva de calibração é possível determinar a força correspondente à compressão exercida, medida em libra força (lbf). A resistência pode ser determinada pela fórmula:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6.1)$$

Onde: F- força (lbf); A-área (in<sup>2</sup>)

E a resistência é convertida em MPa.

De acordo com Stegeman e Buenfeld (2002) o ensaio de resistência à compressão apresenta informações importantes sobre os produtos formados no processo de E/S. Efeitos estruturais, durabilidade, retardamento e aceleração da hidratação podem ser observados pela análise.

## 6.1 Resultados e discussão

### 6.1.1 Resíduo de curtume solidificado em cimento

O método brasileiro de ensaio padrão de resistência à compressão de amostras de concreto cilíndricas utilizado foi NBR 7215/96: Cimento Portland: determinação da resistência à compressão. A taxa de compressão foi de 0,25 ±0,05 MPa/s. As amostras foram analisadas após 28 dias de tempo de cura, considerando-se que neste caso, por estar sendo utilizada uma massa maior de cimento com relação aos aditivos e ao resíduo empregados, a resistência após 28 dias pode ser considerada representativa, não havendo grande diferença com amostras de 90 dias de hidratação (informação verbal)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Informação fornecida por Hamassaki, L.T. (IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas), 2004.

Os resultados do ensaio de resistência à compressão estão representados na figura 1. A variação foi de 21 a 27MPa. Todos os resultados estão acima do valor mínimo de resistência à compressão aplicada a resíduos estabilizados em cimento, que de acordo com EPA apud Barth e Percin (1990) a resistência mínima é de 0,34MPa.

Para este cimento a resistência à compressão de acordo com o fabricante é de 32MPa para uma relação água/cimento de 0,54. Como todas as amostras aqui apresentam 60 e 70% em massa de água, ou seja relação a/c de 0,6 e 0,7, uma diminuição na resistência pode ocorrer, conforme foi explicado no capítulo 2.

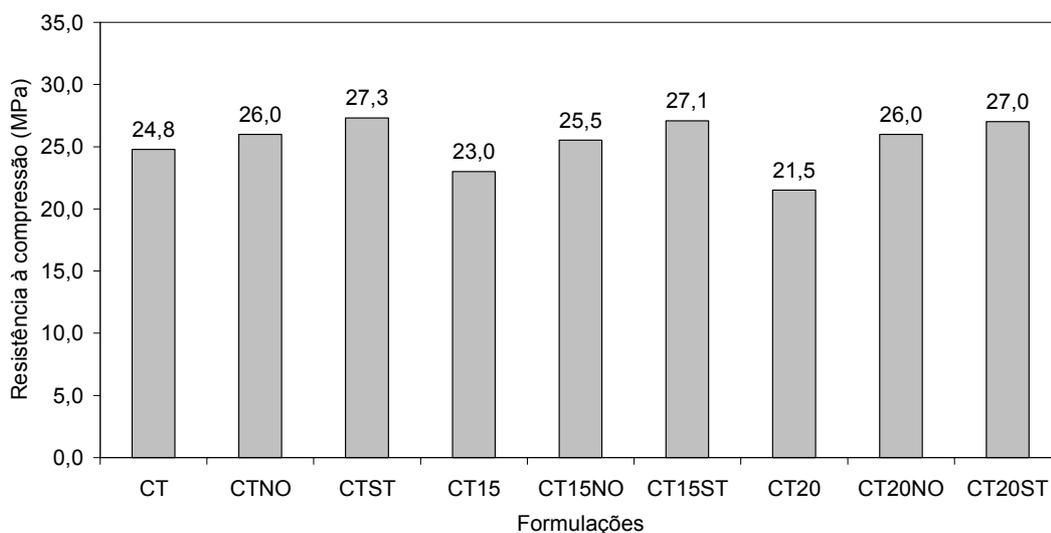


Figura 6.3 Resultados de resistência à compressão para amostras solidificadas contendo resíduo de curtume após 28 dias de hidratação do cimento.

A figura 6.3 mostra que as amostras contendo cimento e resíduo apenas apresentaram uma variação de 21,5 a 24,8MPa. Nota-se que o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência à compressão. Com o aumento de 10 para 15% a redução na resistência foi de 7% e de 15 para 20%, 6,5%. Essa redução ocorre devido à influência do cromo que reage com o cimento, conforme foi mostrado através da identificação dos compostos de hidratação formados, no capítulo de difração de raios X e pela presença de sulfato no resíduo que, como foi discutido no capítulo 2 os sulfatos podem reagir com aluminato tricálcico e com hidróxido de cálcio formando compostos expansivos com maior tendência a fissuras dentro da estrutura de cimento endurecida. Essas fissuras reduzem a resistência à compressão do material.

A presença das argilas brasileiras verde clara sódica e organofílica mostrou que a resistência não é significativamente afetada permanecendo por volta de 26MPa em todas as

formulações com variação na massa de resíduo. Já as amostras contendo as argilas comerciais apresentaram uma resistência à compressão praticamente igual de 27MPa nos três casos. Esse comportamento semelhante em todas as amostras contendo argila mostram que estas tentam evitar que o resíduo reaja com o cimento pela sua adsorção, e ao mesmo tempo a argila por si só auxilia na resistência, ocupando espaços vazios e entre os compostos de cimento hidratados.

Pelo ensaio realizado a presença da argila é essencial para a obtenção de melhores resultados do que com o resíduo apenas, havendo um aumento mínimo de 4% para as amostras contendo 10% de resíduo, chegando-se a 21% de aumento nas formulações contendo 20% de resíduo de curtume.

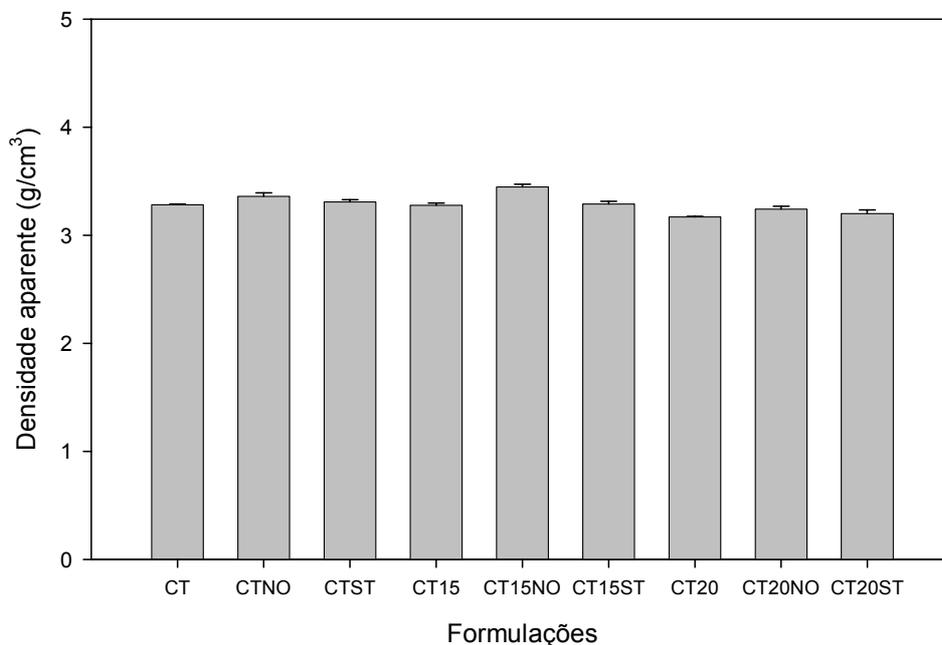


Figura 6.4 Resultados de densidade aparente das amostras solidificadas de cimento e resíduo.

A densidade aparente das amostras solidificadas também foi medida como mostra a figura 6.4. Todos os resultados encontraram-se acima de  $3\text{g/cm}^3$ . As diferenças entre as formulações podem ser consideradas não significantes.

### 6.1.2 Resíduo sólido de água de chuva de estrada solidificado

O método norte-americano de ensaio padrão de resistência à compressão de amostras de concreto cilíndricas utilizado foi ASTM C39-96. Um segundo método de ensaio de resistência à compressão é ASTM C 109/C 109M-02. As amostras foram preparadas conforme descritos no capítulo 3. O tempo de cura foi de 28 e 90 dias em câmara úmida a  $25^{\circ}\text{C}$  com 100% de

umidade. Após esse período as amostras foram removidas dos moldes e o ensaio de resistência realizado. Um cilindro de borracha foi colocado na superfície de cada amostra para garantir uma superfície lisa. O equipamento de ensaio consiste de um anel de compressão com 44,5 N e diâmetro de 19 cm, fornecido por Rainhart Company, com suporte de até 50 quilo-Newton calibrado de acordo com Instituto Nacional dos Estados Unidos de padrões e tecnologia (número de calibração 11J1802). A taxa de deformação foi de 1,27 mm/min e aplicada até a ruptura da amostra, com leituras a cada 30 segundos.

O resultados das leituras do ensaio de resistência à compressão estão apresentados em gráficos considerando resistência  $\times$  deformação. Todos os resultados foram normalizados para o tempo zero e o módulo de elasticidade foi calculado para cada amostra, conforme a equação:

$$E = \frac{\Delta \text{resistência}}{\Delta \text{deformação}} \quad (6.2)$$

A figura 6.5 mostra o desempenho das amostras de controle submetidas ao ensaio de resistência à compressão após 28 dias de tempo de cura. O cimento Portland solidificado apresentou a maior tensão de ruptura, 4,69MPa. Bentonita sódica e cal reduziram a resistência, sendo que para o corpo de prova contendo cal essa redução foi maior que para a argila e a ruptura ocorreu em um menor espaço de tempo. As amostras PCLSB apresentaram a menor resistência, 3,96MPa, que corresponde a 16% de redução aproximadamente comparado à amostra PC.

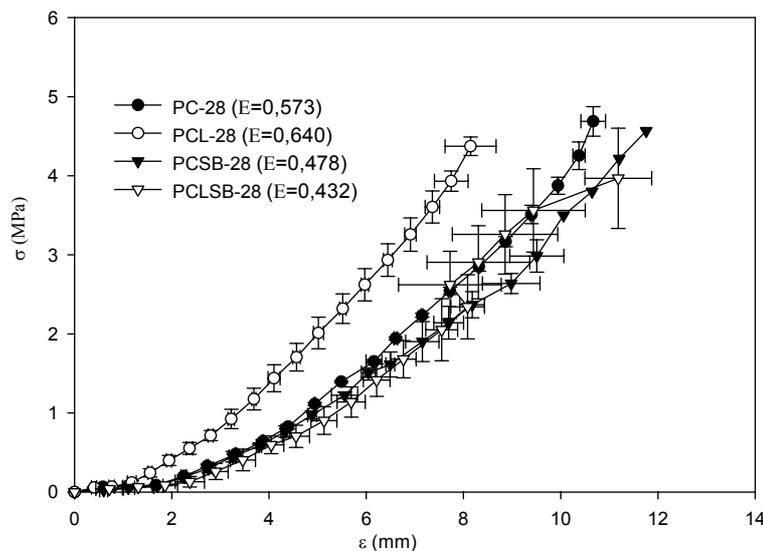
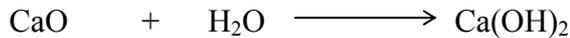


Figura 6.5 Resultados de resistência-deformação das amostras de controle com 28 dias de tempo cura.

Esta redução pode ser justificada por 2 fatores diferentes que afetam a hidratação do cimento, o primeiro é a adição de mais água ao sistema pela relação água/(cimento+aditivos) o que pode ter influenciado nas propriedades mecânicas do sistema.

O segundo fator é a presença da cal não hidratada que reage com água através da reação:



Esta reação exotérmica inicia-se nos primeiros minutos de adição da água, aumentando rapidamente a temperatura do sistema. O aumento da temperatura afeta na redução da resistência à compressão quando o sistema está a temperaturas acima de 40°C (Soroka, 1980). Neste caso, no estudo como mostrado por Pinto et al. (2004), a temperatura da amostra contendo cal (PCL) após 6 horas de hidratação chegou a 45°C, enquanto que o cimento Portland sozinho apresentou 35°C como temperatura máxima de hidratação.

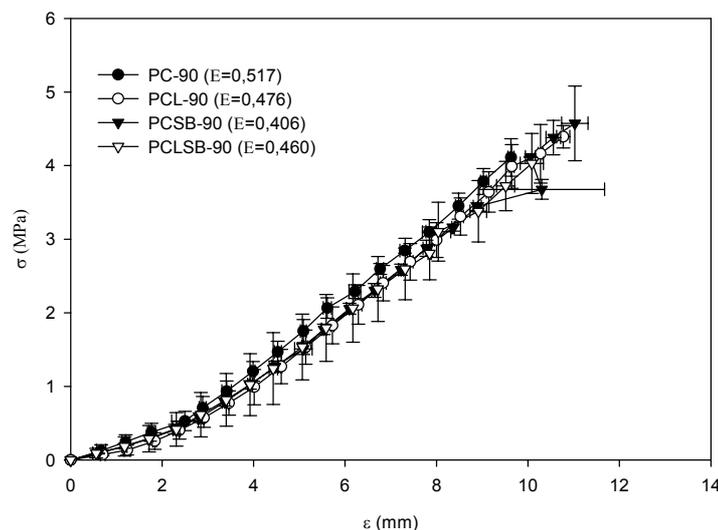


Figura 6.6 Resultados de resistência-deformação das amostras de controle com 90 dias de tempo cura.

Após 90 dias de tempo de cura, o mesmo comportamento de  $\sigma \times \epsilon$  foi observado, como mostra a figura 6.6. Todas as curvas apresentaram tensão de ruptura e deformação com valores muito próximos. É importante mostrar que a resistência à compressão quando se compara 28 e 90 dias praticamente não apresentou grandes alterações nos seus valores.

Gilliam e Wiles (1992) estudaram o comportamento da hidratação do cimento na presença de cádmio, cromo, mercúrio e chumbo. Os compostos utilizados foram:  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{HgCl}_2$  que foram misturados em um primeiro caso e  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{HgO}$  para o segundo caso. As concentrações usadas em ambos os casos foram 0,73% para Pb, 0,58% para Cd e Cr e 0,014% para Hg. Um terceiro caso foi analisado adicionando-se óxidos

de metais nas concentrações: 5% para PbO, 2% para CdO, 3% para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,05% para HgO. A relação água/cimento foi de 0,4. As análises de resistência à compressão para as amostras contendo cimento Portland tipo I mostraram que embora chumbo e cádmio apresentam um comportamento retardante durante o período inicial de hidratação, a resistência após 28 dias é diferente para cada amostra mas após 90 dias essa resistência foi igual em todos os casos, independentemente do metal presente. Seguindo esse raciocínio, a seguir estão apresentados os resultados para as amostras contendo resíduos de escoamento da água de chuva coletada em estradas.

Já no trabalho de Poletini e Poni (2003) foi estudado o comportamento de Cd, Cr (III), Cu, Pb e Zn em uma matriz de cimento Portland em termos de resistência à compressão. O zinco na sua forma Zn(NO)<sub>2</sub> retarda o processo de hidratação do cimento em cerca de 3 horas e há redução na resistência à compressão, sendo esta aumentada com o aumento do tempo de cura.

Os resultados de resistência à compressão para os resíduos de fração fina adicionados ao cimento após 28 dias de hidratação estão representados nas figuras 6.7 e 6.8. As amostras finas contendo 20% de cimento Portland apresentaram baixa resistência à compressão, todas abaixo de 0,6MPa. A amostra PC20FR-28, contendo cimento e resíduo apenas, apresentou o menor valor, 0,14MPa e PC20LFR teve a maior resistência nesse grupo, 0,48MPa.

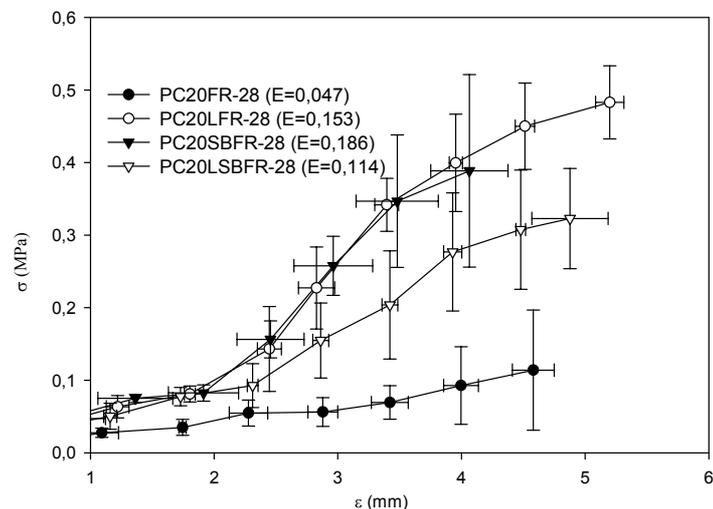


Figura 6.7 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura.

Como colocado anteriormente, de acordo com US EPA apud Barth e Percin (1990) a resistência à compressão mínima admitida para aplicação do processo de estabilização por solidificação é de 0,34 MPa. Neste caso, a amostra PC20FR foi o único sistema onde se

observou um valor abaixo do permitido. Como o composto presente em maior quantidade no sistema é o resíduo, este tem uma influência na hidratação do cimento e conseqüentemente na resistência. Os aditivos por sua vez também interferem mas em uma proporção menor quando comparada a do resíduo.

As amostras contendo 30% de cimento Portland apresentaram maiores resistências que com 20%, com uma variação de 0,72MPa (PC30LSBFR-28) a 0,99MPa (PC30FR-28). Esta observação foi mostrada também por Krielow (2004). As curvas mostraram uma uniformidade entre as amostras mas com diferentes resistências e deformações finais. O módulo de elasticidade também foi maior comparado às amostras com 20% de PC.

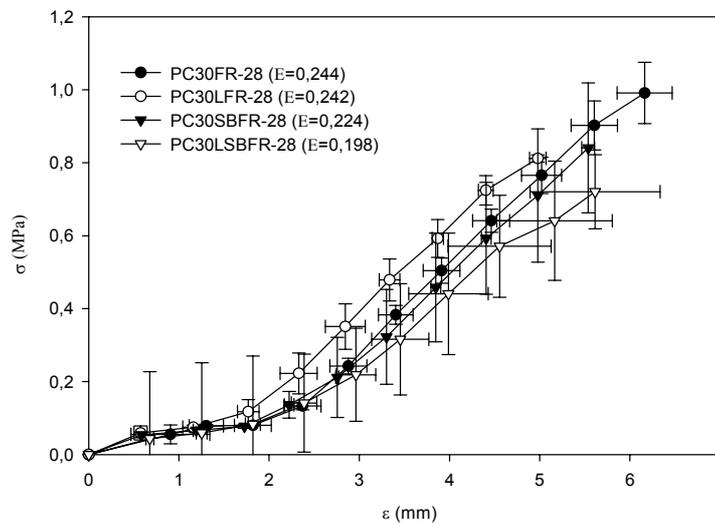


Figura 6.8 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura.

As figuras 6.9 e 6.10 apresentaram os resultados das amostras de fração fina após 90 dias de tempo de cura. Embora as amostras de 20% de PC tiveram um aspecto diferente nas curvas, a mesma ordem de resistência foi observada: PC20FR-90 > PC20LFR-90 > PC20SBFR-90 > PC20LSBFR-90, comparando às amostras com 30% de PC. A maior resistência à compressão foi observada para PC30FR-90 de 1,50MPa.

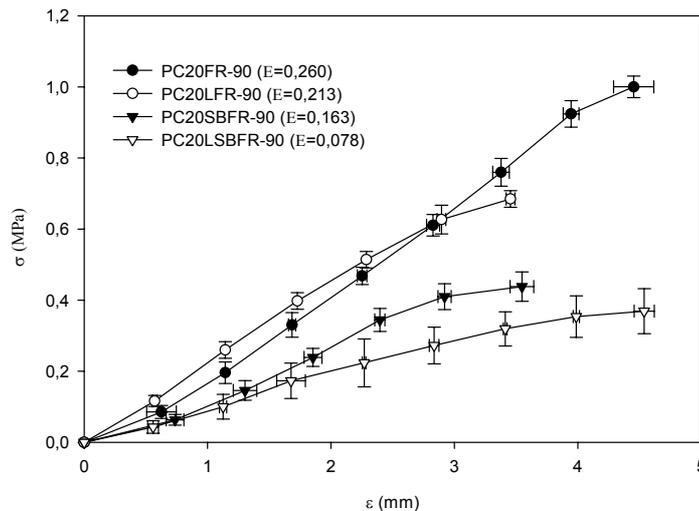


Figura 6.9 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura.

Os resíduos de fração fina solidificados apresentaram o mesmo comportamento na resistência à compressão. Amostras com tempo de cura de 90 dias tiveram maior resistência que a 28 dias. PC30FR apresentou a maior resistência, com um aumento de 51% de 28 para 90 dias. O aumento da massa de cimento aumentou a resistência das amostras. Novamente cal e bentonita sódica contribuíram na redução da resistência. Comparando PC30FR-90 e PC30LSBFR-90, esta redução foi de 47% aproximadamente.

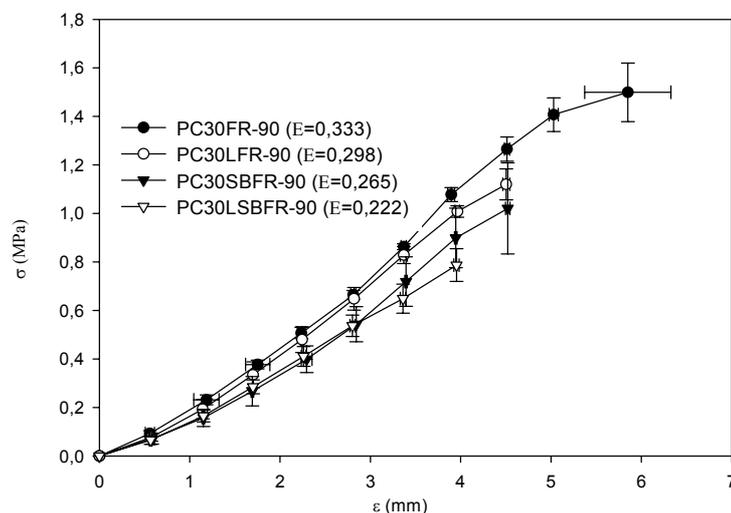


Figura 6.10 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura.

Os resultados da fração grossa para 28 dias de hidratação estão mostrados nas figuras 6.11 e 6.12. Esta fração apresentou um comportamento diferente das amostras com fração fina. Embora as formulações contendo PC e resíduos de fração grossa mantiveram a maior

resistência à compressão, bentonita sódica e cal reduziram seus valores mas neste caso a amostra contendo argila teve maior resistência que a cal.

A ordem de resistência obtida foi: PC20CR-28>PC20SBCR-28>PC20LSBCR-28>PC20LCR-28. A mesma seqüência foi observada para amostras com 30% de cimento Portland (PC). PC30CR-28 apresentou resistência de 2,09MPa, que corresponde a um aumento de 62% comparado a amostras com 20% de PC.

Um estudo desenvolvido por Minocha, Jain e Verma (2003) sobre a influência de Cu, Zn e Pb em diferentes materiais de ligação: cimento Portland, cinzas volantes e cimento + cal mostrou que a resistência à compressão diminuiu para as amostras que continham Zn. Dessa forma este pode ser um dos fatores de diminuição da resistência em nosso estudo, considerando-se que a quantidade de Zn na fração fina é maior que na grossa.

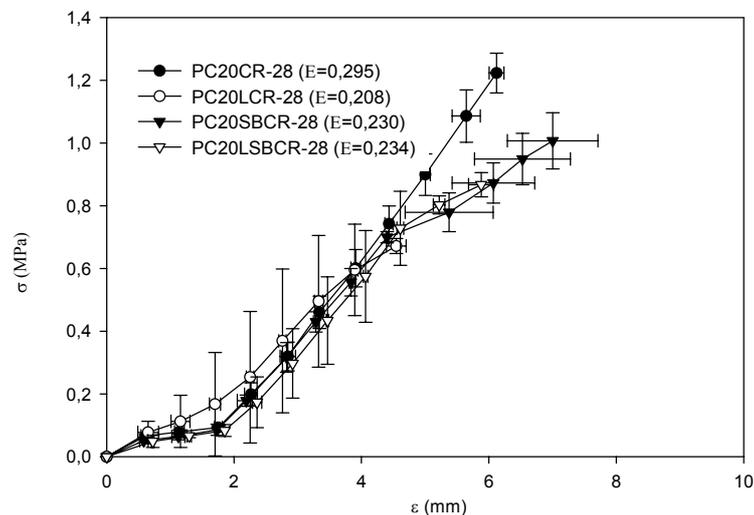


Figura 6.11 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura.

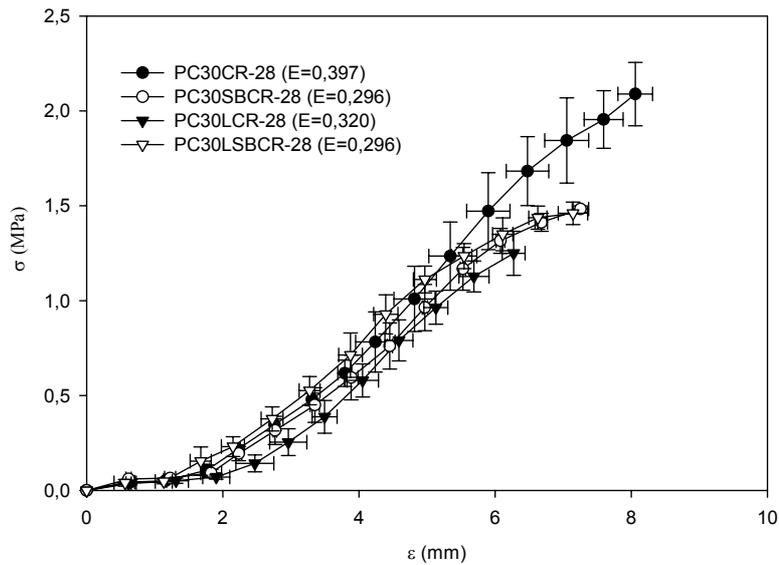


Figura 6.12 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura.

As amostras de fração grossa com 90 dias de tempo de cura estão representadas nas figuras 6.13 e 6.14. A mesma ordem de resistência à compressão observada para 28 dias foi notada para 90 dias, tanto para 20 quanto para 30% de PC. Os valores de resistência tiveram quase a mesma variação com 30% para 28 dias. PC20CR-90 apresentou um aumento de 63% comparada à mesma amostra com 28 dias de hidratação. Um aumento no módulo de elasticidade foi observado quando uma maior massa de cimento estava presente.

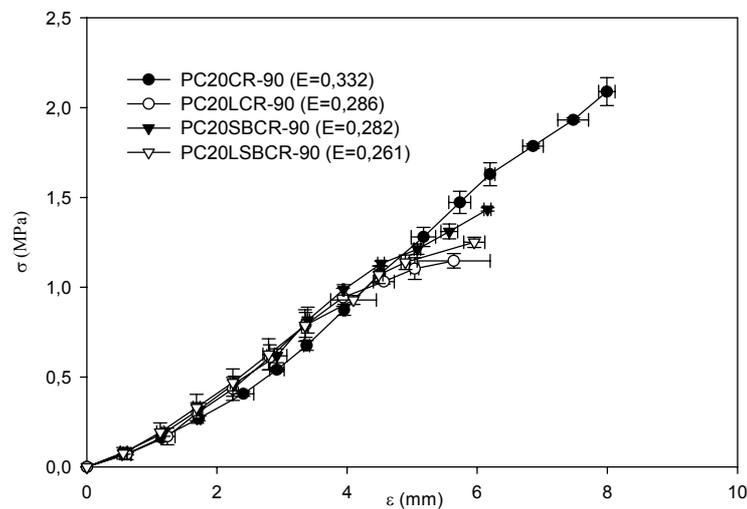


Figura 6.13 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura.

A resistência à compressão para a fração grossa foi maior em todos os casos, comparada à fração fina. Observou-se que quanto maior a quantidade de cimento adicionada, maior a resistência à compressão.

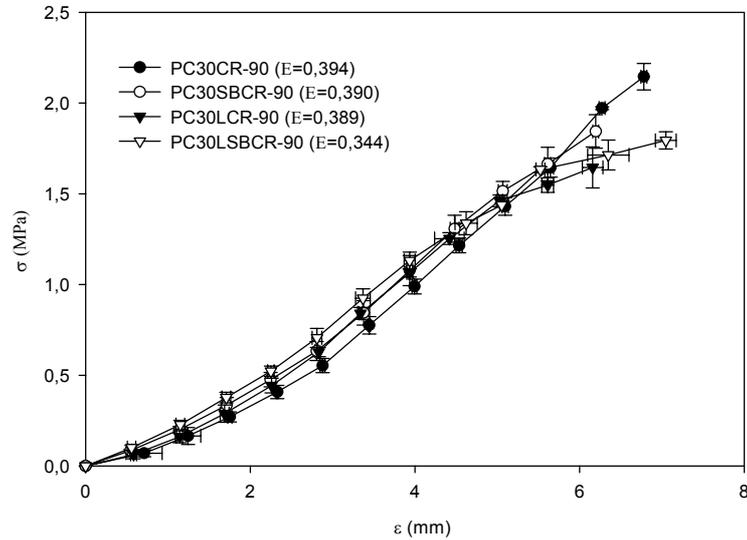


Figura 6.14 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura.

Amostras solidificadas com resíduos sem separação de tamanho de partícula estão representadas nas figuras 6.15 e 6.16. A ordem de resistência observada foi PC20TR-28>PC20SBTR-28>PC20LTR-28>PC20LSBTR-28, com o mesmo comportamento para amostras com 30% de PC. A variação da resistência para as amostras com 20% de PC foi de 1,05MPa (PC20LSBTR-28) a 1,30MPa (PC20SBTR-28).

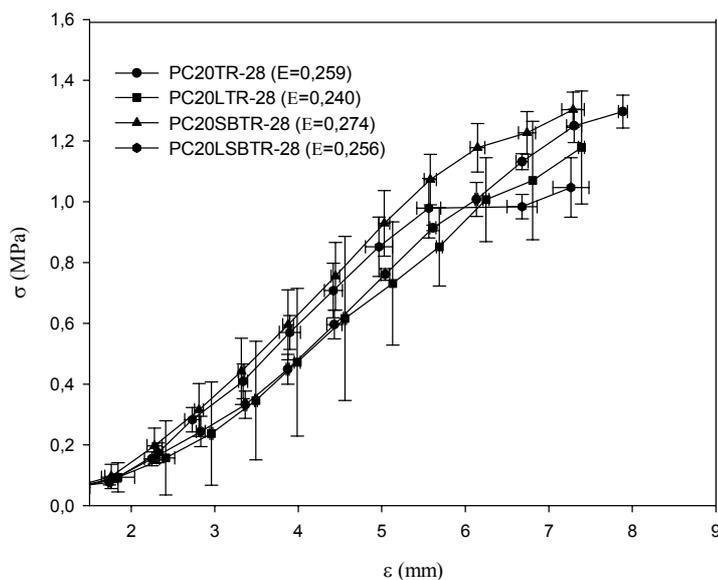


Figura 6.15 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 20% de PC com 28 dias de tempo de cura.

As amostras contendo 30% de PC tiveram resultados melhores e como para 20%, as amostras contendo somente cimento e resíduo e cimento, bentonita e resíduo tiveram valores próximos, com uma diferença de apenas 0,08%.

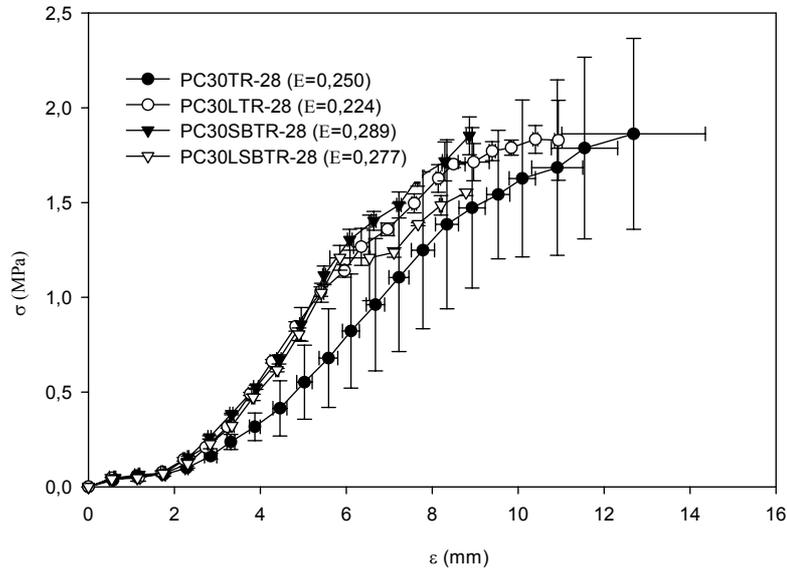


Figura 6.16 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 30% de PC com 28 dias de tempo de cura.

As figuras 6.17 e 6.18 apresentam os resultados das amostras com resíduos sem separação para 90 dias de hidratação. Todas as composições tiveram resultados maiores que em 28 dias, mas com a mesma seqüência de resistência.

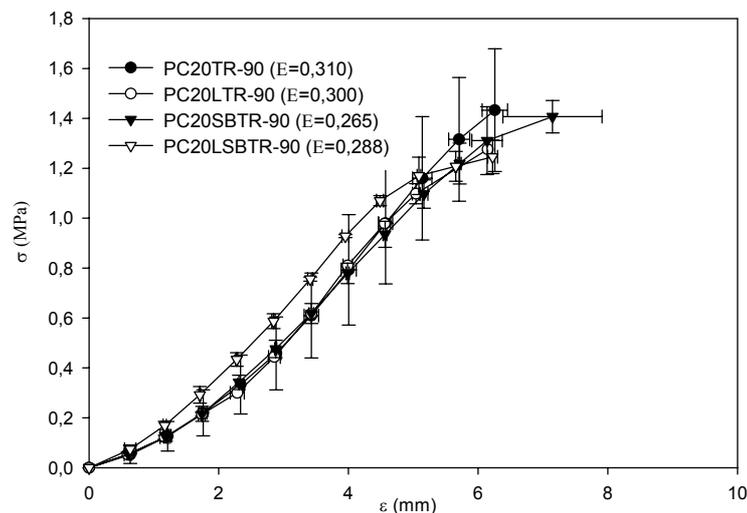


Figura 6.17 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 20% de PC com 90 dias de tempo de cura.

As amostras contendo 30% de PC tiveram uma variação de resistência à compressão entre 1,60MPa e 2,35MPa. A cal teve um menor desempenho comparado a bentonita. O

aumento de cimento aumentou a resistência em até 64% para a formulação contendo cimento e resíduo, mas para as amostras contendo bentonita e cal o aumento foi de 29%.

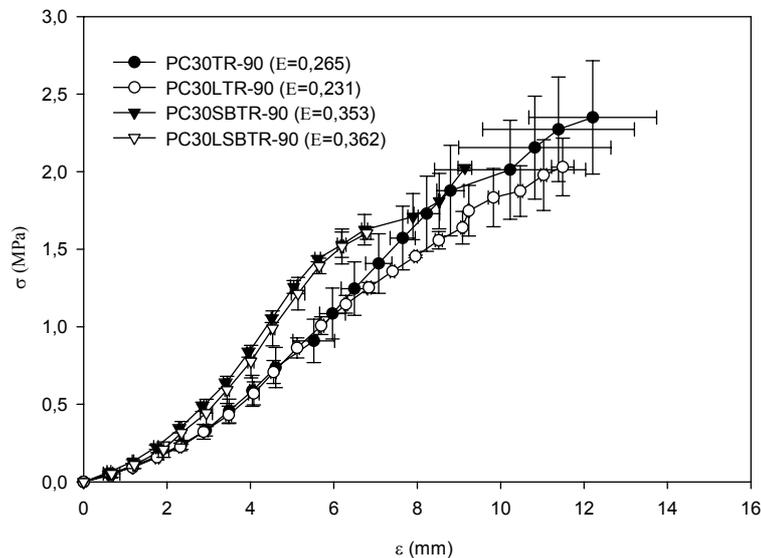


Figura 6.18 Resultados de resistência-deformação das amostras solidificadas sem separação de tamanho de resíduo em 30% de PC com 90 dias de tempo de cura.

## 6.2 Conclusões parciais

Neste estudo analisou-se mecanicamente a estabilização por solidificação dos resíduos sólidos em matrizes de cimento.

As amostras solidificadas em cimento contendo o resíduo de curtume mostraram por ensaio de resistência à compressão que o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência à compressão. Essa redução ocorre devido à influência do cromo que reage com o cimento e pela presença de sulfato no resíduo que podem reagir com aluminato tricálcico e com hidróxido de cálcio formando compostos expansivos com maior tendência a fissuras dentro da estrutura de cimento endurecida. Essas fissuras reduzem a resistência à compressão do material.

A presença das argilas brasileiras verde clara sódica e organofílica e as comerciais mostrou que a resistência não é significativamente afetada. Esse comportamento semelhante em todas as amostras contendo argila mostra que estas evitam que o resíduo reaja com o cimento e ao mesmo tempo a argila por si só auxilia na resistência, ocupando espaços vazios e absorvendo parte da água livre, característica da própria argila bentonítica sódica. Pelo ensaio realizado a presença da argila é essencial para a obtenção de melhores resultados do que com o resíduo apenas.

No caso das amostras do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estradas, a separação do resíduo em grupos de tamanho de partículas permitiu analisar a influência do tamanho de resíduo na resistência à compressão de cimento Portland considerando-se também os diferentes tempos de cura, 28 e 90 dias. Somente as amostras de controle não apresentaram diferenças significativas na resistência de 28 para 90 dias.

A influência do tamanho de partícula do resíduo foi pronunciada especialmente na fração fina, ou seja, resíduos com diâmetros menores que  $75\mu\text{m}$ , a qual diminui a resistência à compressão. Neste caso tanto a composição química como o tamanho da partícula interferem pois, de acordo com o capítulo 4 a fração fina apresentou maiores quantidades de cobre, cádmio, zinco e chumbo e estes reagem com o cimento formando complexos hidratados e ainda, por possuir uma granulometria menor que a fração grossa, facilita mais a penetração do resíduo no cimento.

Outros dois fatores importantes são a influência do tempo de cura e a quantidade de cimento adicionada. Para tempos de cura de 90 dias maiores resistências à compressão foram observadas do que para 28 dias, devido ao retardamento na hidratação do cimento provocada principalmente pelo resíduo (uma outra discussão sobre esse retardamento é abordada no capítulo 9). A variação na quantidade de cimento de 20 e 30% também alterou a resistência sendo para esta última maior.

As amostras com resíduos sem separação por tamanho de partícula após 90 dias de hidratação apresentaram as maiores resistências à compressão.

Quando houve adição de argila no caso do resíduo de curtume elas favoreceram a uma maior resistência à compressão e no caso do resíduo do escoamento da água de chuva ocorreu um efeito não favorecedor, pois no cálculo da quantidade de água adicionada ao sistema considerou-se uma relação de água/bentonita de 0,5 ou seja, mais água foi misturada comparada à amostra com cimento e resíduo, o que não ocorreu nos compostos com resíduo de curtume. Assim, no primeiro caso há uma absorção de parte da água livre, que é característica própria da argila bentonítica e assim reduz a água disponível para a hidratação do cimento, aumentando a propriedade mecânica do mesmo.

Portanto, do ponto de vista do desempenho mecânico das amostras o melhor comportamento do resíduo na matriz de cimento ocorre quando não há separação do tamanho de partícula, e devido ao retardamento da hidratação do cimento pela presença do resíduo, maiores resistências são obtidas para maiores tempos de cura.

## 7 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido é um método de análise importante no estudo químico de resíduos perigosos solidificados. Ela pode ser aplicada na análise de diversos compostos contendo átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  e  $^{95}\text{Mo}$ , etc, visando entre outros o estudo de proteínas, lipídios, organometálicos, vidros, cerâmicas, materiais condutores, cimentos, argilas e polímeros (Ortego et al., 1991; Janusa et al., 1993).

O objetivo das análises de RMN é determinar as mudanças que ocorrem quando há separação de níveis de energia para diferentes ambientes. De uma forma simplificada o experimento consiste de três partes, a preparação do sistema de rotação nuclear pela colocação de um campo magnético externo; aplicação de radiação por pulso e a detecção do fenômeno quando a perturbação provocada pela radiação é removida. (Mackenzie e Smith, 2002).

O princípio da ressonância magnética nuclear no estado sólido foi descrito por Denney apud Hanna (1996). A diferença de energia entre duas configurações nucleares corresponde a uma frequência eletromagnética característica. Dependendo do meio químico em que se encontra o núcleo, a frequência é deslocada. Esse deslocamento ocorre entre os picos de absorção da amostra e o de um padrão de referência. Os deslocamentos são expressos em Hertz ou ppm. A técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) tem sido aplicada a espectros recentes de alta resolução para remover interações dipolares e deslocamentos anisotrópicos através da rotação rápida da amostra sobre um eixo inclinado de  $54,74^\circ$  em relação ao campo magnético.

De acordo com Lambert e Mazzola (2004) a RMN utiliza as propriedades magnéticas do núcleo para fornecer informações da estrutura molecular do material analisado. As frequências da ressonância medidas através de RMN normalmente são apresentadas como deslocamento químico relativo ao composto externo padrão. As transformações de Fourier é o processo matemático que converte a função de tempo de domínio (FID) numa função de domínio de frequência (o espectro).

Neste estudo, tratando-se de resíduos estabilizados em cimento, a análise foi feita por RMN pelo silício.

A tabela 7.1 mostra resumidamente a forma de abreviação para análise de RMN  $^{29}\text{Si}$ .

Tabela 7.1 Variação das posições químicas do  $^{29}\text{Si}$  em silicatos sólidos.

Estrutura	Notação	Posição química (ppm em relação a TMS)
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\text{Q}^0$	-66 a -74
$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	$\text{Q}^1$	-77 a -83
$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	$\text{Q}^2$	-86 a -88
$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O}^- \end{array}$	$\text{Q}^3$	-90 a -100
$\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad ^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O}^- \end{array}$	$\text{Q}^4$	-100 a -110

Fonte: Akhter, 1990.

As estruturas de silicato de acordo com Mackenzie e Smith (2002), podem ser representadas como unidades tetraédricas com diversos graus de polimerização. Em análises de Ressonância Magnética Nuclear, pode-se descrever com a notação “Q”, que significa um átomo de silício e 4 de oxigênio ligados a ele. O número sobrescrito pode variar de 0 a 4 e cada número corresponde a um grau específico de polimerização. A notação  $\text{Q}^4$  por exemplo representa 1 silício ligado a 4 oxigênios e cada um destes está ligado a 1 silício, que contém outros 3 oxigênios.

Os resultados de ensaios de RMN-MAS no estado sólido para materiais contendo sílica mostram a gama de informações estruturais que não podem ser obtidas através de outros ensaios (Mason, 1987; Harris e Mann, 1978).

O silício em materiais inorgânicos normalmente encontra-se ligado a oxigênios. O deslocamento químico de  $^{29}\text{Si}$  de unidade de Si-O é sensível ao número de coordenação com uma variação entre  $-60$  to  $-120\text{ppm}$ , com relação ao tetrametilsilano (TMS), padrão de referência de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , que é a posição química 0 ppm para sílica em espectros. As estruturas de silicatos são formadas por unidades tetraédricas com diversos graus de polimerização (Oliveira, 1998).

O cimento Portland é composto basicamente de 25% de  $\beta$ -silicato dicálcico ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) e 50% de silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ) com aluminatos de cálcio e de ferro. A hidratação do cimento apresenta diferentes graus de reatividade com água, de acordo com os compostos presentes mas a atividade mais significativa está associada ao  $\text{C}_3\text{S}$  que forma uma mistura de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com água.

A estrutura e mecanismo de formação de C-S-H pelo silicato tricálcico pode ser analisada por  $^{29}\text{Si}$  RMN. Quando a hidratação ocorre, a polimerização da sílica é observada como sendo correspondente ao deslocamento químico  $Q^0$  durante o tempo de indução inicial e esta polimerização vai aumentando durante o processo de hidratação (Mackenzie e Smith, 2002 e Lin et al., 1997). A estrutura  $Q^0$  em cimento representa o silicato anidro ( $\text{C}_3\text{S}$ ),  $Q^1$  e  $Q^2$  correspondem ao silicato hidratado (C-S-H) (Bénard et al., 2003).

Ortego et al. (1991) afirmaram que a hidratação da sílica no cimento ocorre pela formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e a reação com ortossilicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) também forma hidroxilas. O pH por volta de 12-13 é o responsável pelo grau de polimerização.

Fitzgerald (1999) afirma que os espectros de RMN no estado sólido podem ser extremamente complexos devido a interações e características das amostras como tempo de relaxação, deslocamento químico e efeitos quadripolares.

Várias pesquisas estudaram o processo de estabilização por solidificação através da espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear por  $^{29}\text{Si}$ . Akhter (1990) estudou diversos resíduos, orgânicos e inorgânicos estabilizados em cimento através dessa técnica. De acordo com o autor, alguns compostos diferentes podem ser formados quando o resíduo é adicionado à matriz de cimento, alterando a composição química e a concentração de alguns produtos da hidratação. Quando um metal é adicionado ao cimento, espécies polinucleares podem ser

formadas dependendo do pH do sistema. Essas alterações na estrutura hidratada afetam por exemplo as propriedades de resistência do composto C-S-H.

Neste trabalho o uso da técnica para análise de sílica auxilia na interpretação molecular dos compostos solidificados em cimento, analisando-se através do grau de polimerização da sílica no cimento.

As amostras dos resíduos solidificados em cimento contendo ou não aditivos foram estudadas por  $^{29}\text{Si}$  NMR-MAS, utilizando um aparelho Bruker BZH 400/89, 9.39Tesla, Oxford Instruments. Inicialmente as amostras foram moídas e compactadas em porta-amostras rotores de zircônia. Uma coluna no estado sólido Chemagnetics CMX Infinity foi utilizada para rotacionar a amostra a 3,5 kHz. A frequência do espectro foi de 79,4793 MHz, com largura de pulso de 5,50  $\mu\text{s}$ , tempo de relaxação entre leituras foi de 2s, largura do espectro de 50 kHz e fator da largura de linha de 50 Hz. Os resultados foram apresentados em ppm com relação o tetrametilsilano externo.

Os cimentos Portland tipo I e II não hidratados foram analisados. Nas amostras solidificadas foi utilizado cimento branco (WC), sem ferro e a identificação das amostras foi substituída de C e PC por WC. O cimento Portland branco além de ser fabricado sob condições especiais como resfriamento e moagem, apresenta baixos teores de óxidos de ferro e manganês (ABCP, 1994).

De acordo com Nestle et al. (2000) a presença de ferro pode causar menores tempos de relaxação da água presente. A dificuldade de análise de amostras de cimento solidificadas contendo ferro foi também comentada por Mc Donald et al. (2001).

## **7.1 Resultados e Discussão**

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN foram realizados para as matérias-primas (mostradas no capítulo 4), amostras de controle e de resíduo solidificadas. As intensidades para cada pico foram calculadas através da área do pico. Para a interpretação gráfica utilizou-se o software Mestre-C, fornecido por Jardina et al. ([www.mestrec.com](http://www.mestrec.com)).

## **7.2 Amostras solidificadas contendo resíduo de curtume**

Os espectros de RMN das amostras no estudo da estabilização/solidificação de resíduos de curtume são mostrados nas figuras de 7.1 a 7.12 e as intensidades com relação aos picos de átomo de silício estão mostrados nas tabelas de 7.2 a 7.5.

Tabela 7.2 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as matérias-primas

Matérias-primas	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
PC II-não hidratado	$Q^0$	100
VC-n	$Q^3$	100
Na	$Q^3$	100
O	$Q^3$	100
S	$Q^3$	76,7
	$Q^4$	23,3
Ti	$Q^3$	100

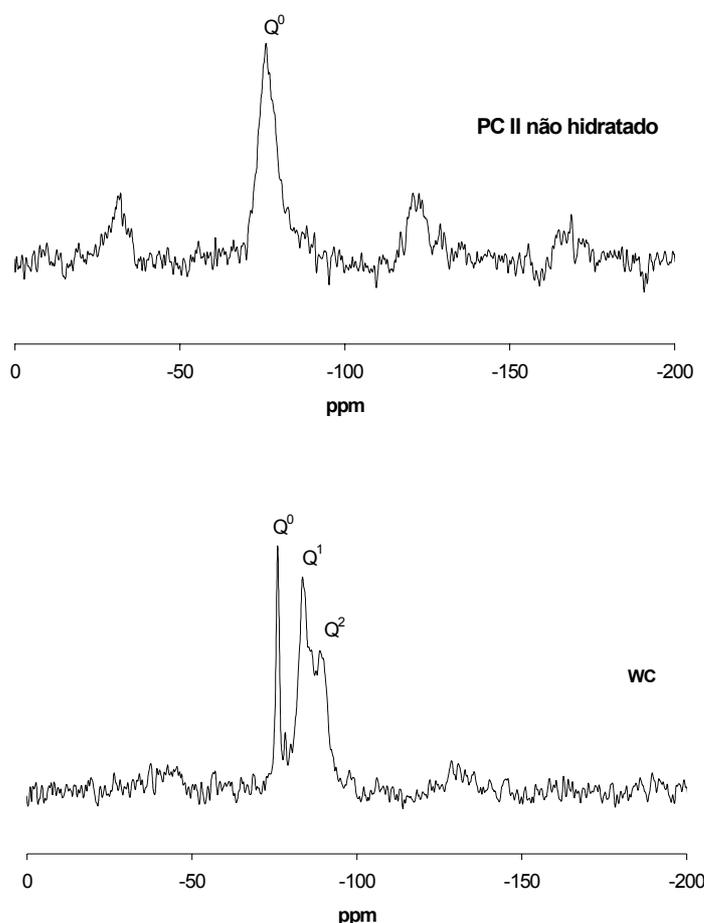


Figura 7.1 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de cimento Portland tipo II não hidratado e do cimento branco (WC) após 28 dias de hidratação, com relação água/cimento de 0,6.

Cimento Portland não hidratado apresentou picos de sílica de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , que são relacionados a  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  não hidratados. A argila verde-clara natural, ou seja da forma como recebida, apresentou 100% de intensidade para  $\text{SiO}(\text{OSi})_3$ ,  $Q^3$ , e a mesma intensidade foi observada para esta argila após ser modificada em laboratório pela troca catiônica por sódio (Na) e a troca catiônica pelo sal quaternário de amônio (O). A bentonita sódica comercial

apresentou um desempenho diferente, pela presença do pico de  $Q^4$ , com uma intensidade menor comparada a  $Q^3$ . A argila organofílica comercial apresentou somente  $Q^3$ . O resíduo de curtume também foi analisado mas não apresentou nenhum pico de sílica.

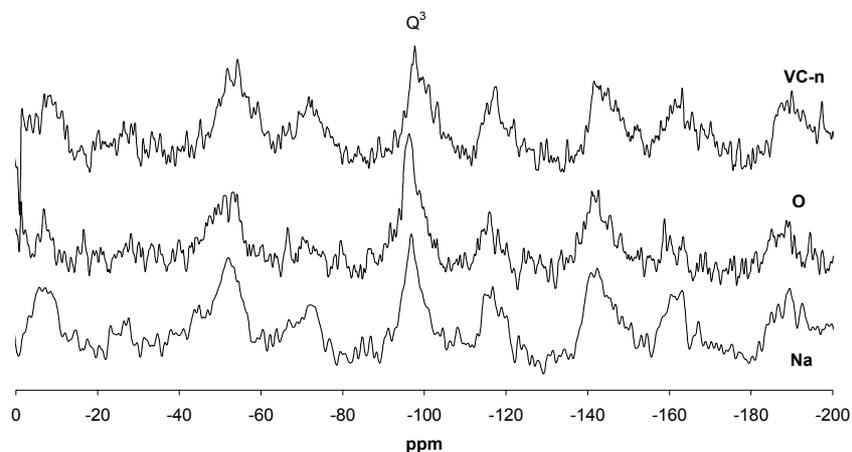


Figura 7.2 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN da argila verde-clara natural e das argilas bentoníticas modificadas em laboratório: sódica (Na) e organofílica (O).

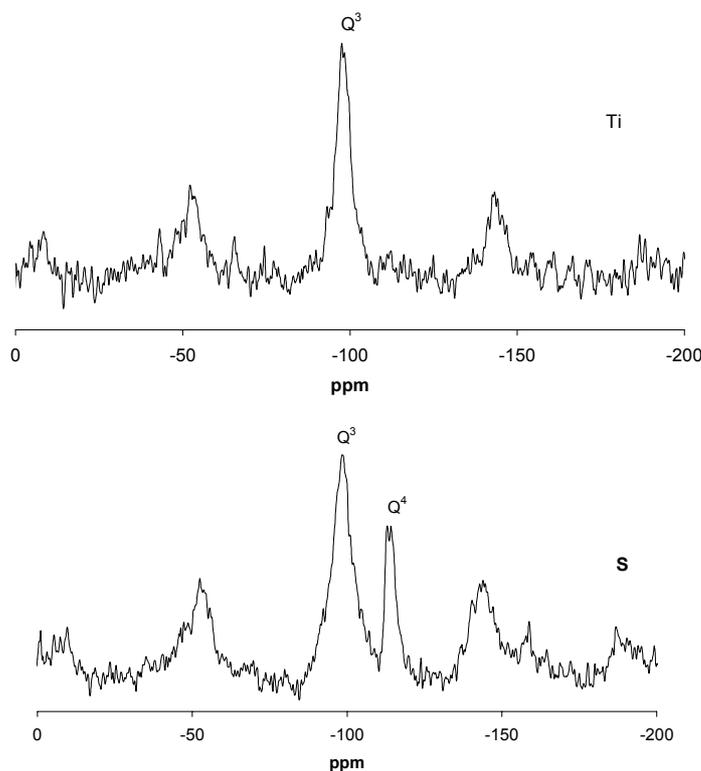


Figura 7.3 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN das argilas comerciais organofílica (Ti) e bentonítica sódica (S).

Tabela 7.3 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras de controle solidificadas com 28 dias de tempo de cura.

Amostras de controle	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC	$Q^0$	2,3
	$Q^1$	56,6
	$Q^2$	41,2
WCNaO	$Q^0$	18,9
	$Q^1$	70,5
	$Q^2$	10,6
WCSTi	$Q^0$	23,8
	$Q^1$	59,8
	$Q^2$	16,4

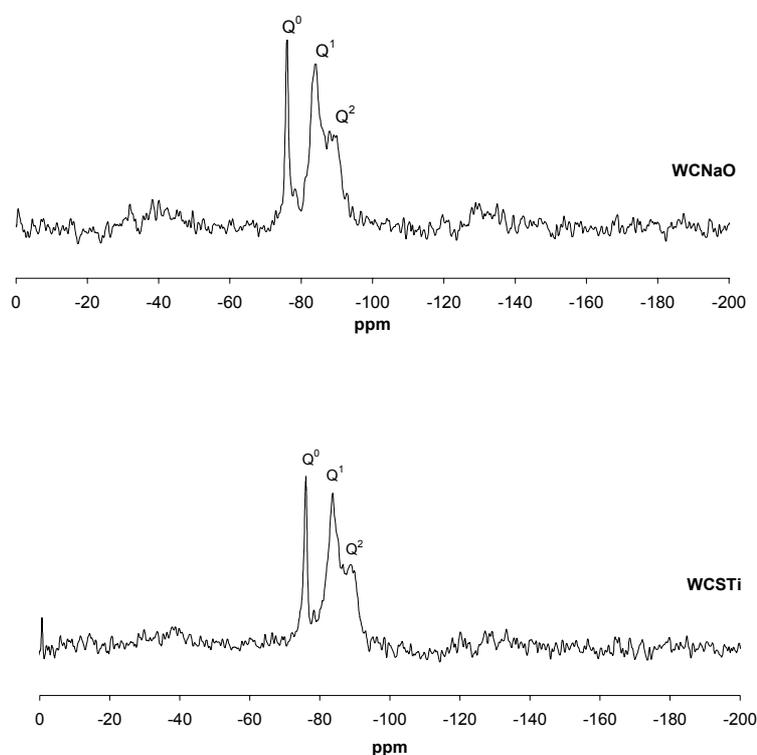


Figura 7.4 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo cimento branco e argilas modificadas em laboratório e argilas comerciais após 28 dias de hidratação.

De acordo com Butler et al. apud Spence (1992) em uma amostra de cimento a diminuição de unidades  $Q^0$  em função do tempo é a medida da hidratação do cimento. Pastas de cimento sem a adição de resíduos metálicos contêm principalmente unidades de  $Q^1$ , com uma menor proporção de  $Q^2$  e pequenas quantidade ou nenhum de  $Q^3$  ou  $Q^4$ .

As amostras de controle apresentaram os mesmos deslocamentos químicos de sílica,  $Q^0$ ,  $Q^1$  e  $Q^2$ . A presença das argilas no cimento em 5% em massa provocou uma modificação nas

intensidades dos picos, inicialmente devido a própria sílica presente nas argilas. Como a hidratação do cimento pode ser avaliada pela diminuição do pico de  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $Q^0$ , e aumento das unidades  $\text{SiO}_3(\text{OSi})$  ( $Q^1$ ) e  $\text{SiO}_3(\text{OSi})_2$  ( $Q^2$ ), a baixa intensidade de  $Q^0$  para o cimento branco mostra que após 28 dias de tempo de cura o processo de hidratação inicial está finalizado, apresentando um pico maior de  $\text{SiO}_3(\text{OSi})$  seguido de  $\text{SiO}_2(\text{OSi})_2$ .

O aparecimento de  $Q^0$  nas amostras de controle contendo argilas é maior que no cimento apenas hidratado. Além disso o pico de  $\text{SiO}_2(\text{OSi})_2$  ( $Q^2$ ) está presente em menor intensidade, mostrando assim que a presença das argilas retarda o processo de hidratação do cimento.

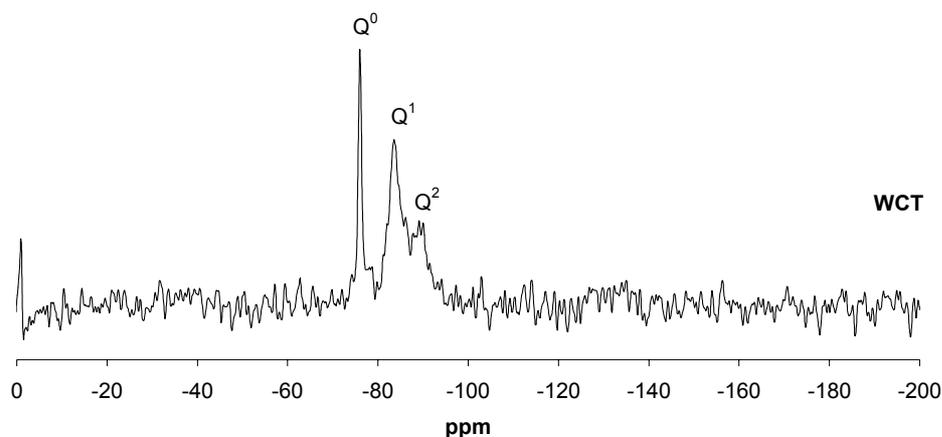


Figura 7.5 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo cimento branco e 10% de resíduo de curtime contendo cromo após 28 dias de hidratação.

Tabela 7.4 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras solidificadas contendo 10% de resíduo de curtime com 28 dias de tempo de cura.

Amostras	Unidades de deslocamento	Intensidades
	químico	(%)
WCT	$Q^0$	24,5
	$Q^1$	60,5
	$Q^2$	15,0
WCTNa	$Q^0$	29,0
	$Q^1$	47,1
	$Q^2$	23,9
WCTO	$Q^0$	21,0
	$Q^1$	58,7
	$Q^2$	20,3
WCTNaO	$Q^0$	32,8
	$Q^1$	43,2
	$Q^2$	15,7
	$Q^3$	8,3

Amostras	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WCTS	Q <sup>0</sup>	30,8
	Q <sup>1</sup>	57,4
	Q <sup>2</sup>	11,8
WCTTi	Q <sup>0</sup>	30,5
	Q <sup>1</sup>	60,3
	Q <sup>2</sup>	9,2
WCTSTi	Q <sup>0</sup>	36,7
	Q <sup>1</sup>	54,1
	Q <sup>2</sup>	9,2

As amostras solidificadas contendo os resíduos foram analisadas de acordo com a quantidade de resíduo adicionada à matriz de cimento, 10, 15 e 20%. As amostras contendo 10% de resíduo apresentaram os picos Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup> com intensidades diferentes. A hidratação do cimento pode ser observada em todas as amostras pela presença das unidades Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup> e a redução do deslocamento químico da sílica, Q<sup>0</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

A presença do resíduo na amostra CT provocou um retardamento nas reações do cimento, observado pela intensidade de 24,5% para Q<sup>0</sup>, maior do que na amostra de cimento hidratado apenas.

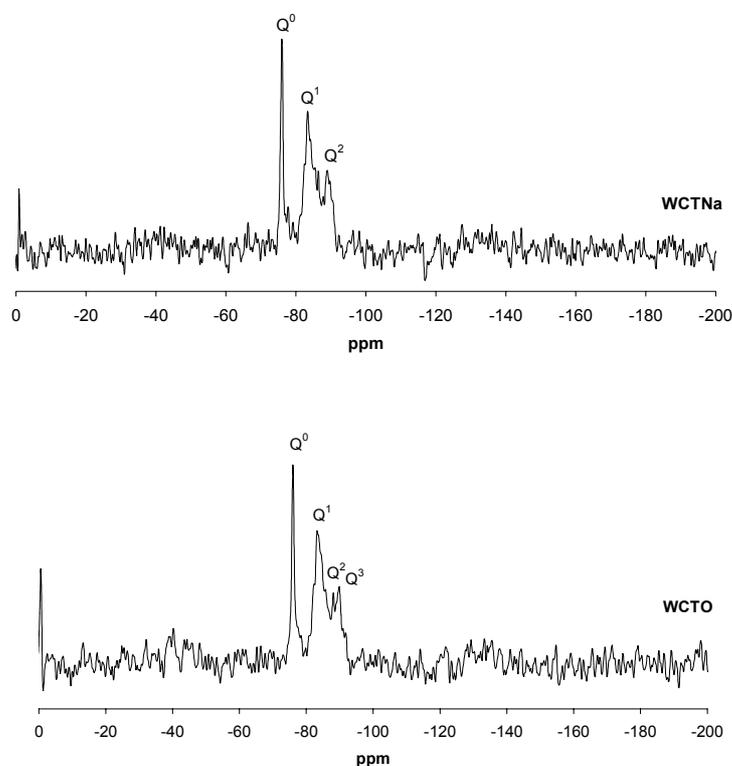


Figura 7.6 Espectro <sup>29</sup>Si RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e organofílica modificadas em laboratório analisadas separadamente após 28 dias de hidratação.

Quando as amostras contendo 10% de resíduo e argilas são estudadas, observa-se que a presença das argilas comerciais, quando analisadas separadamente apresenta uma intensidade maior de  $Q^0$  comparada às argilas modificadas em laboratório, Na e O. Conseqüentemente as argilas comerciais apresentaram menor intensidade para o pico de  $SiO_2(OSi)_2$ . A bentonita sódica pode competir com o cimento pela água, considerando que seja uma argila hidrofílica. A argila organofílica por sua vez pode encapsular alguns compostos do cimento como hidróxido de cálcio e obstruir a hidratação completa de cimento (Nzengung et al, 1997).

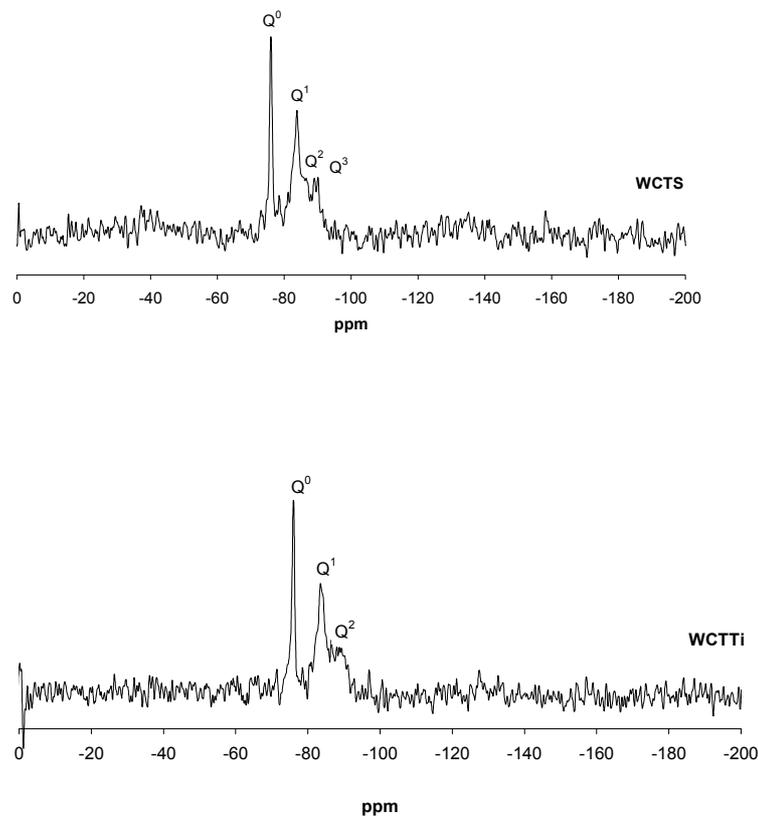


Figura 7.7 Espectro  $^{29}Si$  RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e organofílica comerciais analisadas separadamente após 28 dias de hidratação.

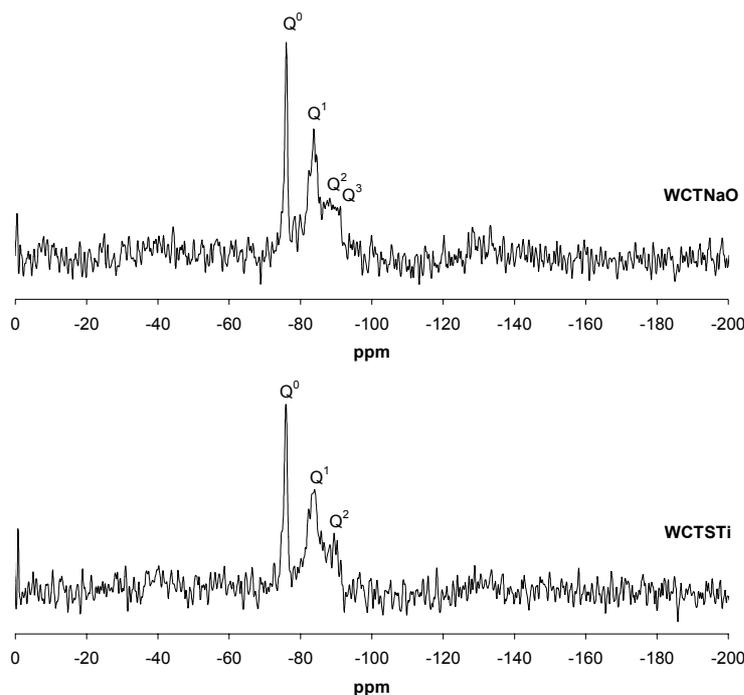


Figura 7.8 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo cimento branco, 10% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação.

Tabela 7.5 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo de curtume com 28 dias de tempo de cura.

Amostras	Unidades de deslocamento	Intensidades
	químico	(%)
WCT15	$Q^0$	28,5
	$Q^1$	52,9
	$Q^2$	18,6
WCT15NaO	$Q^0$	36,5
	$Q^1$	51,3
	$Q^2$	12,1
WCT15STi	$Q^0$	36,1
	$Q^1$	41,9
	$Q^2$	22,0
WCT20	$Q^0$	28,2
	$Q^1$	52,7
	$Q^2$	19,1
WCT20NaO	$Q^0$	33,9
	$Q^1$	49,3
	$Q^2$	16,7
WCT20STi	$Q^0$	25,9
	$Q^1$	58,3
	$Q^2$	15,8

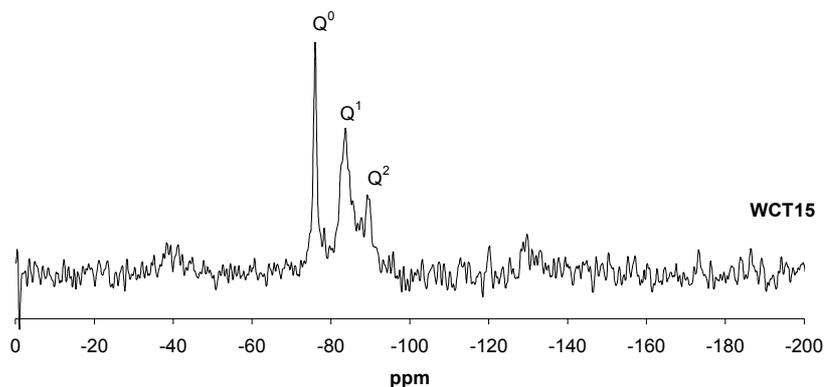


Figura 7.9 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo cimento branco e 15% de resíduo de curtume contendo cromo após 28 dias de hidratação.

As formulações contendo 15 e 20% de resíduo apresentaram os mesmos deslocamentos químicos que as amostras anteriores. Em todos os casos a intensidade da unidade  $\text{Q}^0$ , que foi de aproximadamente 28%, foi maior que para as amostras contendo 10% de resíduo, mostrando que o aumento da massa de resíduo adicionada ao sistema com cimento reduz a velocidade de hidratação do cimento.

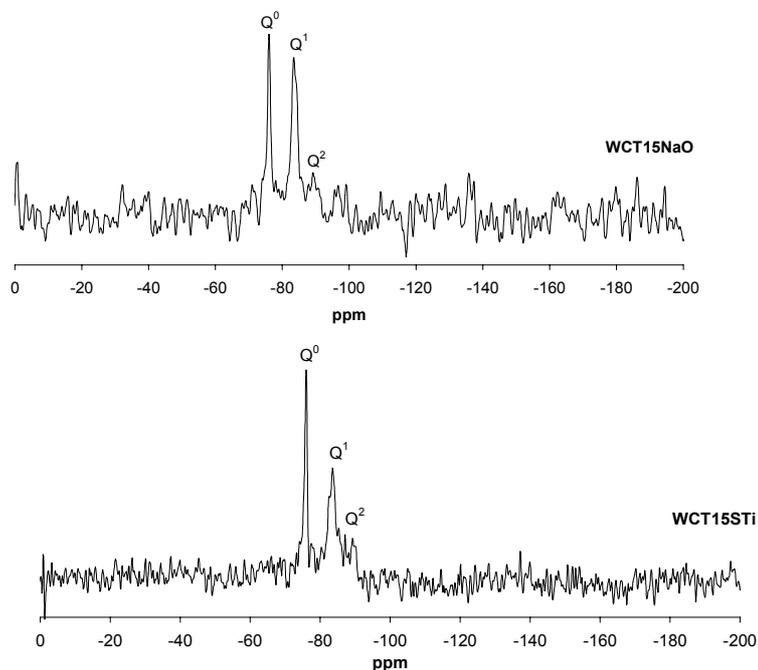


Figura 7.10 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo cimento branco, 15% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação.

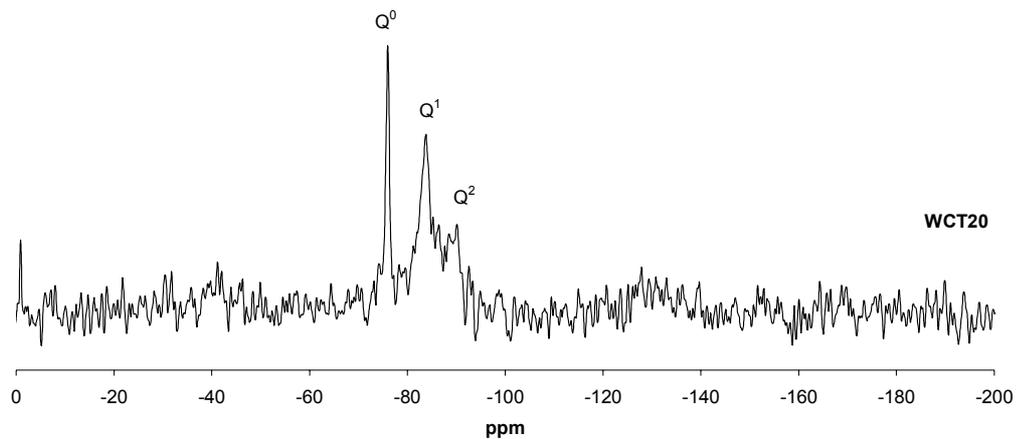


Figura 7.11 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo cimento branco e 20% de resíduo de curtume contendo cromo após 28 dias de hidratação.

Comparando-se as amostras solidificadas com 15 e 20% de resíduo em cimento pode-se observar que aparentemente não há diferença nas intensidades dos deslocamentos químicos. Esta diferença pode ser observada apenas quando as argilas são adicionadas às formulações. Neste caso, o valor de  $Q^0$  é aumentado, com exceção apenas para a formulação CT20STi.

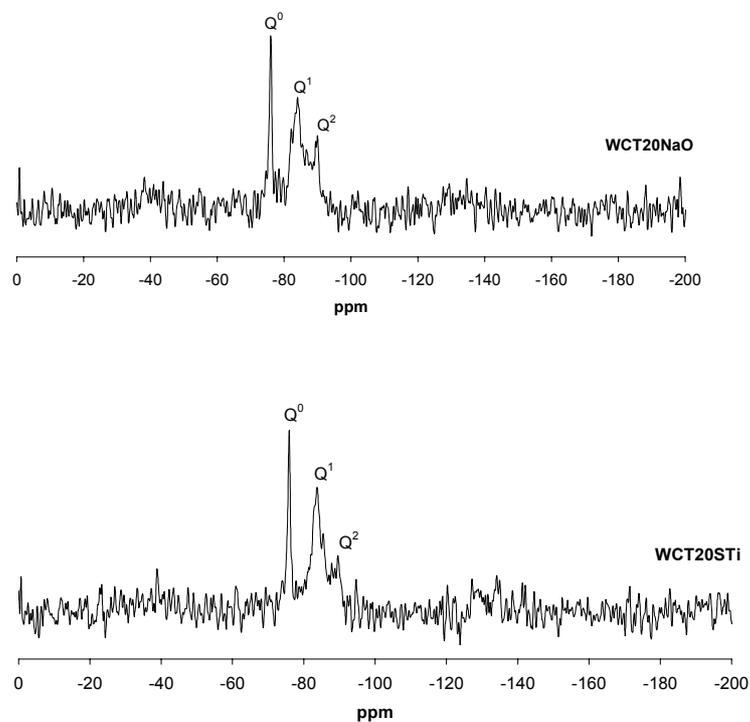


Figura 7.12 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo cimento branco, 20% de resíduo de curtume contendo cromo e bentonita sódica e argila organofílica modificadas e comerciais após 28 dias de hidratação.

7.2.1 Amostras solidificadas contendo resíduo sólido do escoamento de água de chuva de estrada.

A tabela a seguir apresenta os deslocamentos químicos das matérias-primas pela análise de ressonância magnética nuclear no estado sólido para silício. Os valores para fração fina, grossa e resíduo sem separação de tamanho de partícula foram novamente aqui colocados para efeito de comparação. Os gráficos correspondentes estão mostrados nas figuras 7.13 a 7.15.

Tabela 7.6 Deslocamentos químicos e intensidades para as matérias-primas por  $^{29}\text{Si}$  RMN.

Amostra	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
FR	$Q^0$	16,3
	$Q^3$	16,0
	$Q^4$	67,7
CR	$Q^0$	28,9
	$Q^3$	12,3
	$Q^4$	50,3
	$Q^4(\text{OAl})$	8,5
TR	$Q^0$	15,1
	$Q^4$	84,9
SB	$Q^3$	84,0
	$Q^4$	16,0

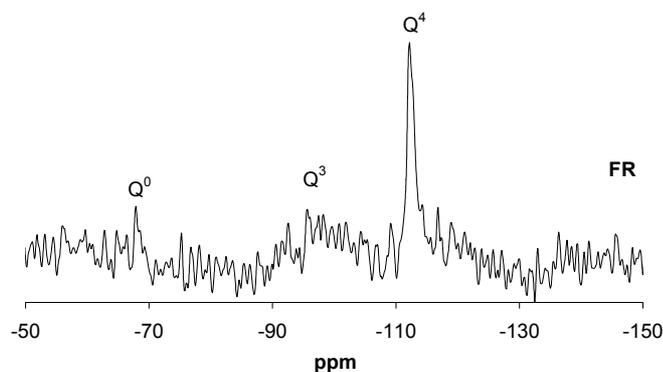


Figura 7.13 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN da fração fina do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada.

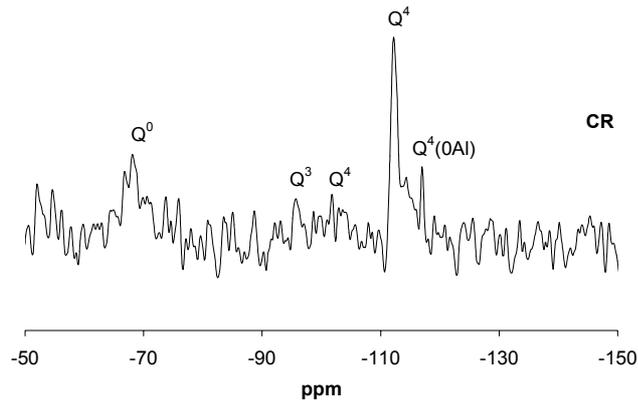


Figura 7.14 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN da fração grossa do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada.

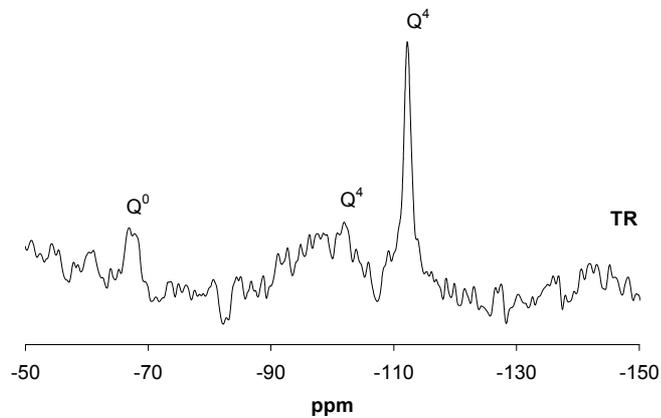


Figura 7.15 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN do resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada sem separação por tamanho de partícula.

Os resíduos com frações fina (FR) e grossa (CR) apresentaram unidades  $Q^0$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ . A fração grossa apresentou maior intensidade para  $Q^0$ . A fração total (TR) aparentemente não apresentou  $Q^3$ . Bentonita sódica (SB) apresentou deslocamentos químicos em  $Q^3$  e  $Q^4$ , com uma maior intensidade para  $Q^3$ . Cimento Portland tipo I apresentou 100% de intensidade para  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $Q^0$ , correspondente a  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  não hidratados. A cal não apresentou silício na análise.

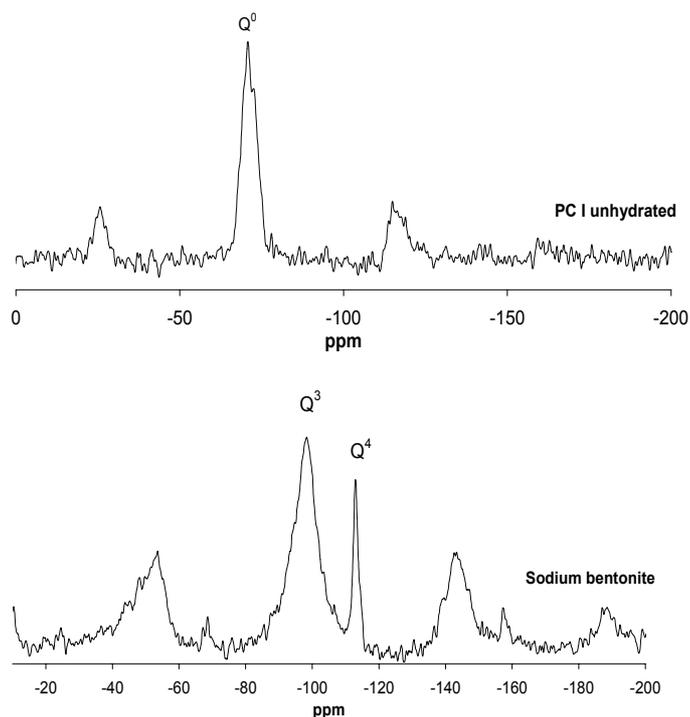


Figura 7.16 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de cimento Portland tipo I não hidratado e da bentonita sódica.

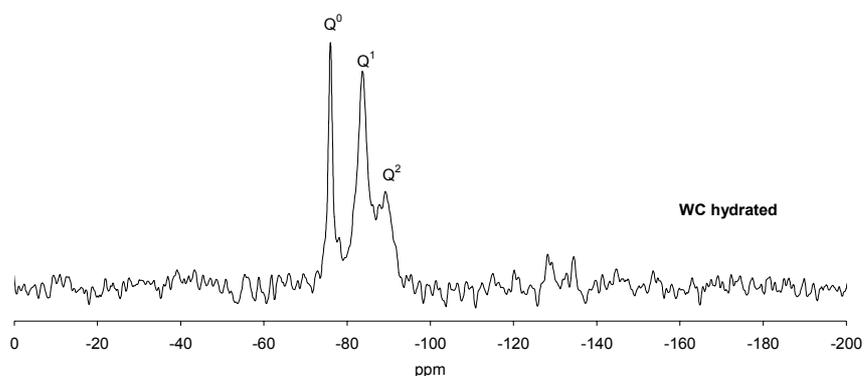


Figura 7.17 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de cimento branco hidratado com relação água/cimento de 0,5.

As amostras de controle, cujos espectros estão representados nas figuras 7.17, 7.18 e 7.19 apresentaram os mesmos deslocamentos químicos,  $Q^0$ ,  $Q^1$  e  $Q^2$ . A amostra contendo bentonita sódica não apresenta os picos  $Q^3$  e  $Q^4$ , presentes na SB sozinha, provavelmente devido a adição de apenas 10% em massa de SB ao sistema com cimento branco. A amostra WCL apresentou um maior pico de  $Q^1$  do que a amostra WC.

Tabela 7.7 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras de controle após 28 dias de hidratação.

Amostras de controle	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC hidratado	$Q^0$	23,0
	$Q^1$	52,5
	$Q^2$	24,5
WCL	$Q^0$	22,7
	$Q^1$	57,6
	$Q^2$	19,7
WCSB	$Q^0$	19,1
	$Q^1$	51,8
	$Q^2$	29,1
WCLSB	$Q^0$	22,1
	$Q^1$	66,5
	$Q^2$	11,4

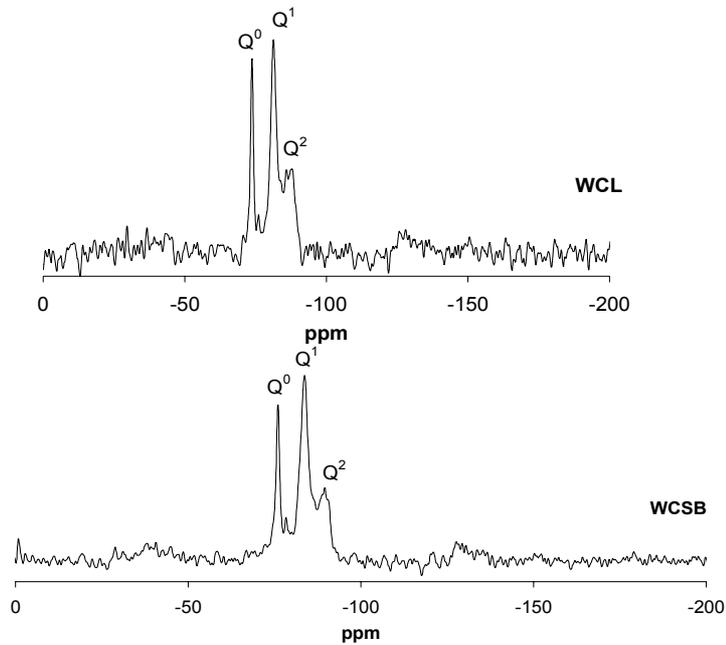


Figura 7.18 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN da amostra contendo cimento branco e 10% de cal (WCL) e cimento com 10% de bentonita comercial (WCSB) após 28 dias de hidratação.

Quando a cal e a bentonita foram adicionadas, um pico maior de  $Q^1$  foi observado. Resultado semelhante foi observado por Akhter (1990).

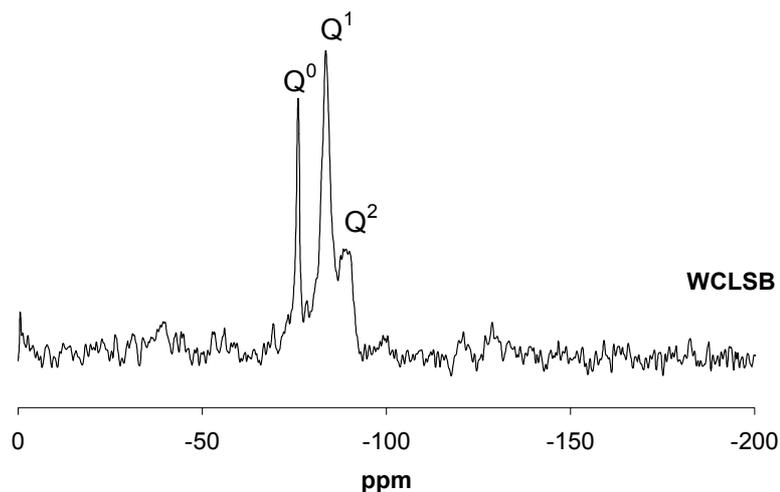


Figura 7.19 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo cimento branco, 10% de cal e 10% de bentonita comercial após 28 dias de hidratação.

Tabela 7.8 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras com resíduo de fração fina após 28 dias de tempo de cura.

Amostras	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC20FR	Q <sup>1</sup>	61,0
	Q <sup>4</sup>	39,0
WC20LSBFR	Q <sup>1</sup>	46,9
	Q <sup>4</sup>	53,1
WC30FR	Q <sup>1</sup>	70,3
	Q <sup>4</sup>	29,7
WC30LFR	Q <sup>1</sup>	43,7
	Q <sup>4</sup>	56,3
WC30SBFR	Q <sup>1</sup>	35,1
	Q <sup>3</sup>	23,0
	Q <sup>4</sup>	41,9
WC30LSBFR	Q <sup>1</sup>	31,9
	Q <sup>2</sup>	9,7
	Q <sup>3</sup>	15,2
	Q <sup>4</sup>	43,2

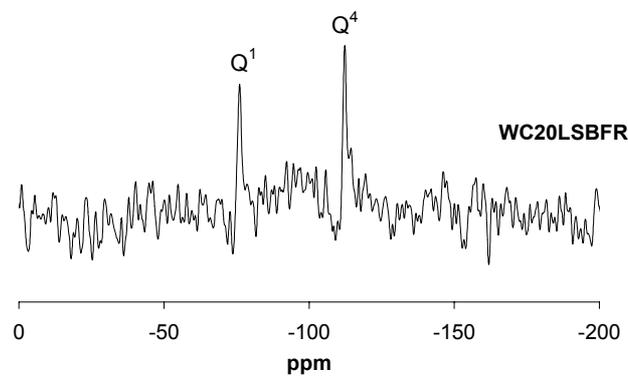
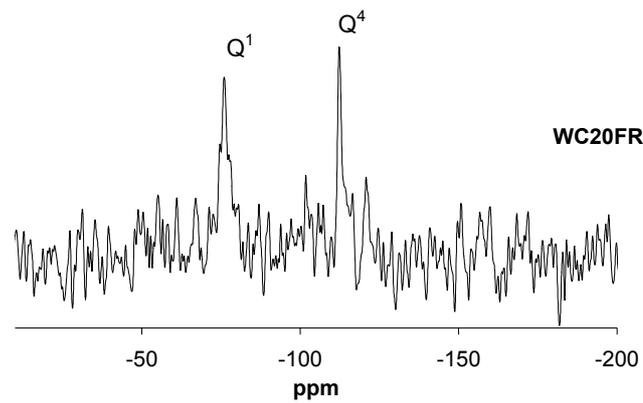


Figura 7.20 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo cimento branco a 20% em massa e resíduo de fração fina (WC20FR) e com 10% de L e SB cada (WC20LSBFR) após 28 dias de hidratação.

Todas as amostras contendo resíduos com fração fina apresentaram picos  $\text{Q}^4$  provavelmente do resíduo apenas.  $\text{Q}^1$  está presente com grande intensidade, mostrando que parte dos produtos da hidratação foi formada. Na amostra WC30SBFR houve a formação de  $\text{SiO}(\text{OSi})_3$ . A formulação WC30LSBFR, contendo cal, bentonita e 30% de cimento também teve a unidade  $\text{Q}^2$ , presente com baixa intensidade. Sua formação é devido a influência dos aditivos utilizados.

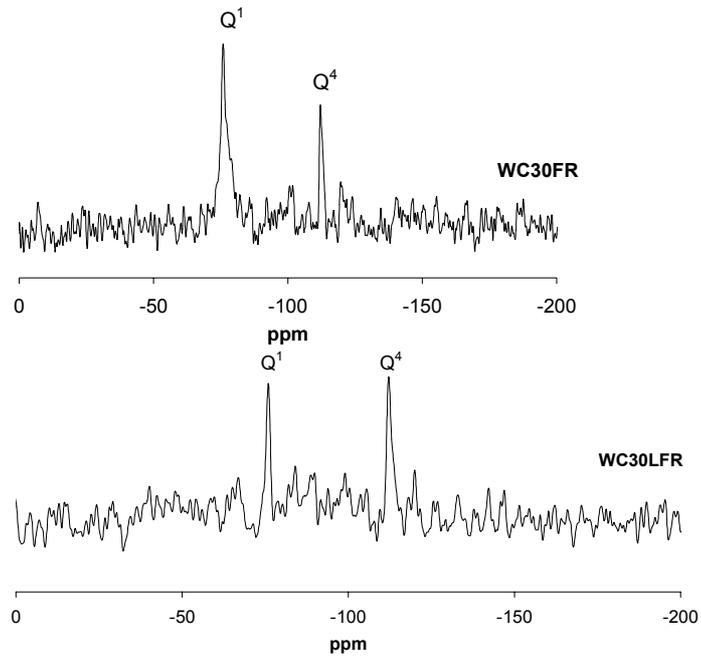


Figura 7.21 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo fração fina (WC30FR) e contendo 10% de cal (WC30LFR) após 28 dias de hidratação.

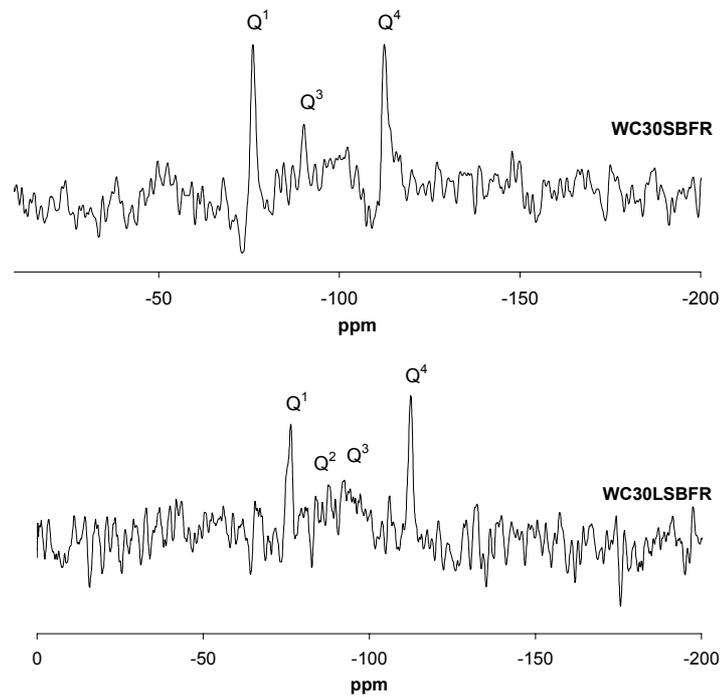


Figura 7.22 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo 30% de WC, 10% de SB e resíduo fração fina (WC30SBFR) e com cal e bentonita (WC30LSBFR) após 28 dias de hidratação.

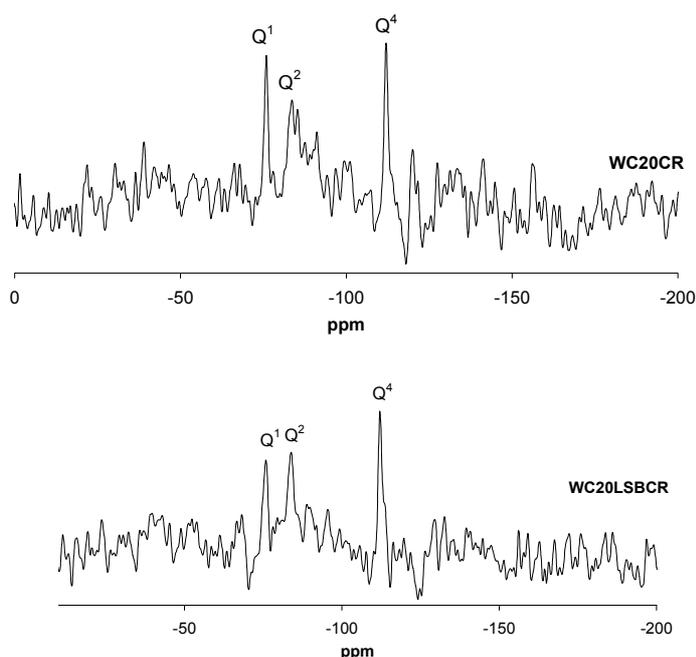


Figura 7.23 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo 20% de WC e resíduo de fração grossa (WC20CR) e com 10% de cal e bentonita sódica cada (WC20LSBCR) após 28 dias de hidratação.

Tabela 7.9 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras com resíduo de fração grossa após 28 dias de tempo de cura.

Amostras	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC20CR	Q <sup>1</sup>	30,1
	Q <sup>2</sup>	39,4
	Q <sup>4</sup>	30,4
WC20LSBCR	Q <sup>1</sup>	30,6
	Q <sup>2</sup>	40,9
	Q <sup>4</sup>	28,6
WC30CR	Q <sup>1</sup>	27,6
	Q <sup>2</sup>	46,1
	Q <sup>3</sup>	14,5
	Q <sup>4</sup>	11,8
WC30LCR	Q <sup>1</sup>	32,3
	Q <sup>2</sup>	25,7
	Q <sup>3</sup>	22,4
	Q <sup>4</sup>	19,6
WC30SBCR	Q <sup>1</sup>	15,2
	Q <sup>2</sup>	33,0
	Q <sup>3</sup>	32,6
	Q <sup>4</sup>	19,2
WC30LSBCR	Q <sup>1</sup>	25,5
	Q <sup>2</sup>	20,7
	Q <sup>3</sup>	37,7
	Q <sup>4</sup>	16,1

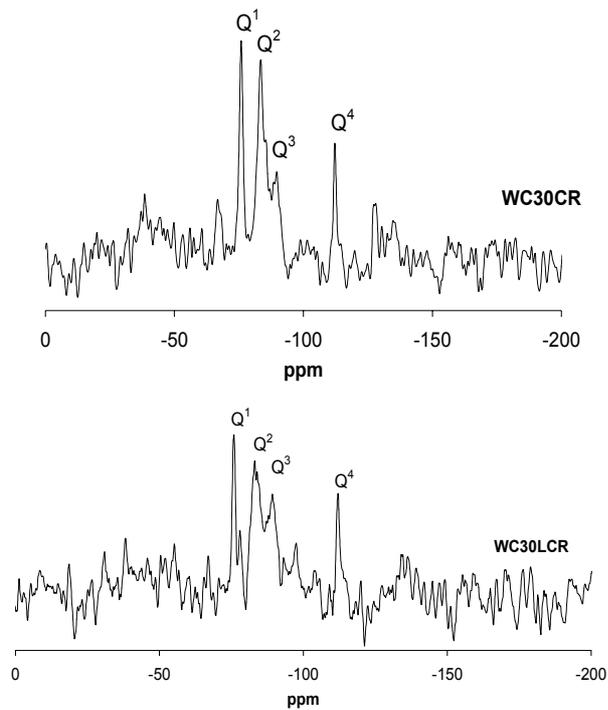


Figura 7.24 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo de fração grossa (WC30CR) e com cal (WC30LCR) após 28 dias de hidratação.

As amostras contendo os resíduos em fração grossa apresentaram em todas as composições unidades de  $\text{Q}^2$ , diferentemente das amostras com fração fina. Mais uma vez o deslocamento químico  $\text{Q}^4$  foi detectado devido a presença do resíduo. Todas as amostras contendo 30% de cimento branco apresentaram também unidades de  $\text{Q}^3$ , com uma menor intensidade para WC30CR.

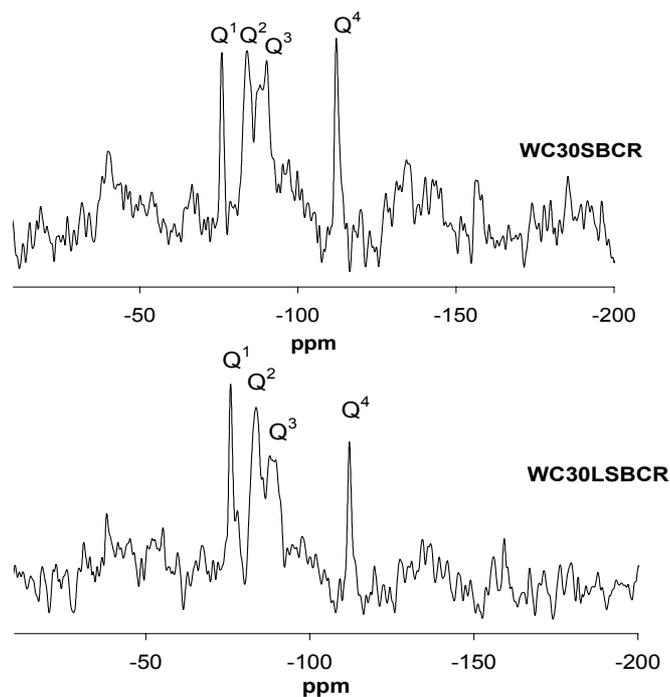


Figura 7.25 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostras contendo 30% de WC, 10%SB e resíduo de fração grossa (WC30SBCR) e com L e SB (WC30LSBCR) após 28 dias de hidratação.

Comparando-se a hidratação do cimento entre as formulações com resíduos nas frações finas e grossas pode-se observar que nas frações grossas a hidratação mostrou ser mais acelerada. Isso devido às intensidades de  $Q^2$  e  $Q^3$  que foram maiores que de  $Q^1$ . Neste caso a presença da cal e da bentonita sódica aceleraram as reações de hidratação. A amostra WC30SBCR teve uma maior intensidade para  $Q^3$  e menor para  $Q^1$ .

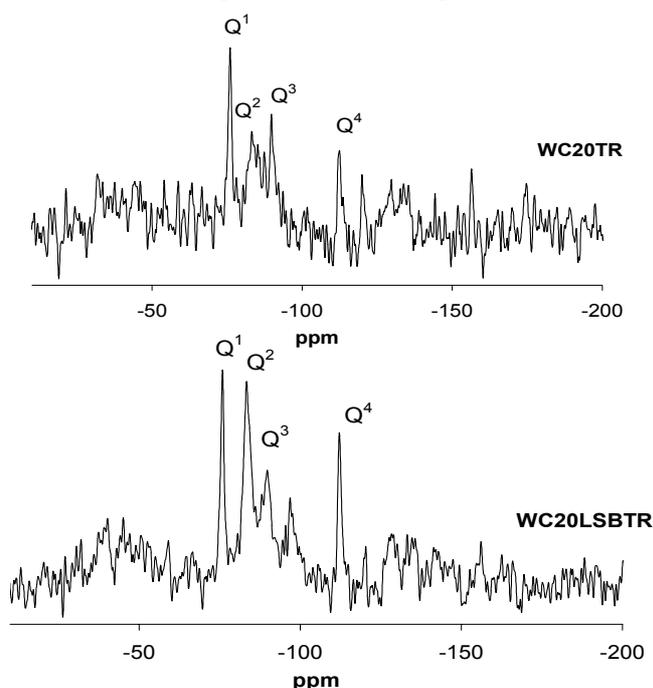


Figura 7.26 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo 20% de WC e resíduo sem separação (WC20TR) e com cal e bentonita (WC20LSBTR) após 28 dias de hidratação.

Tabela 7.10 Deslocamentos químicos e intensidades por  $^{29}\text{Si}$  RMN para as amostras com resíduo de fração total, após 28 dias de tempo de cura.

Amostras	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC20TR	$Q^1$	27,7
	$Q^2$	35,5
	$Q^3$	25,0
	$Q^4$	11,8
WC20LSBTR	$Q^1$	19,7
	$Q^2$	42,3
	$Q^3$	22,8
	$Q^4$	15,2
WC30TR	$Q^1$	42,0
	$Q^2$	15,1
	$Q^3$	25,2
	$Q^4$	17,8

Amostras	Unidades de deslocamento químico	Intensidades (%)
WC30LTR	Q <sup>1</sup>	25,1
	Q <sup>2</sup>	42,5
	Q <sup>3</sup>	24,7
	Q <sup>4</sup>	7,7
WC30SBTR	Q <sup>1</sup>	16,2
	Q <sup>2</sup>	65,1
	Q <sup>3</sup>	10,9
	Q <sup>4</sup>	7,8
WC30LSBTR	Q <sup>1</sup>	20,5
	Q <sup>2</sup>	45,2
	Q <sup>3</sup>	26,0
	Q <sup>4</sup>	8,2

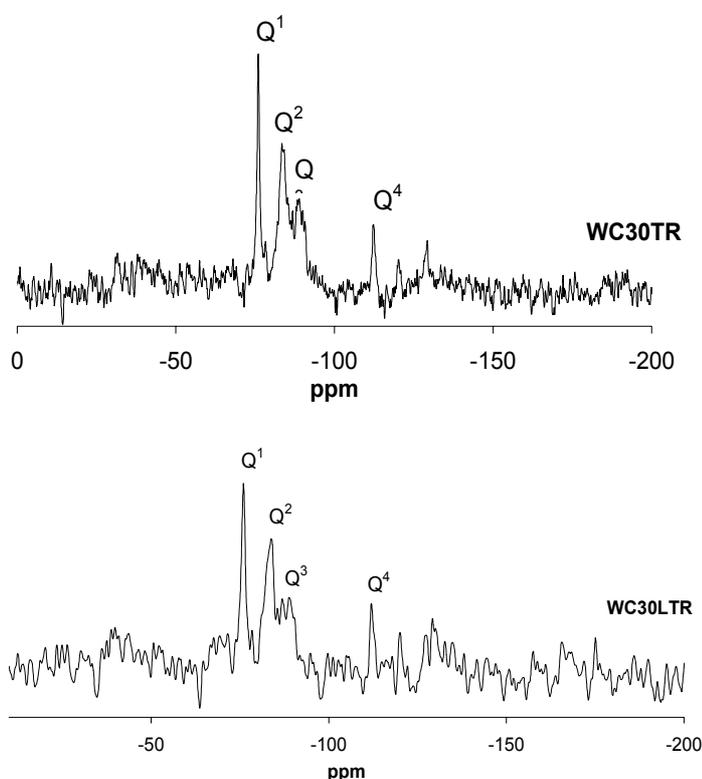


Figura 7.27 Espectro <sup>29</sup>Si RMN de amostras contendo 30% de WC e resíduo sem separação (WC30TR) e com cal (WC30LTR) após 28 dias de hidratação.

Analisando-se as amostras solidificadas contendo resíduos sem separação granulométrica, observa-se que todas apresentaram os mesmos deslocamentos químicos mas com intensidades diferentes. Comparando-se WC20TR com WC20LSBTR, uma diminuição do deslocamento químico de Q<sup>1</sup> e conseqüente aumento de Q<sup>2</sup> foi observado para a amostra contendo cal e bentonita sódica. Para a composição WC30TR um pico elevado de Q<sup>1</sup> ainda pode ser notado, que provavelmente é devido a presença da fração fina de resíduo que retarda

a hidratação do cimento. Mas esse efeito é reduzido quando a bentonita sódica é adicionada. Em todas as amostras contendo 30% de cimento branco, o deslocamento químico  $Q^2$  esteve presente com maior intensidade comparado a  $Q^1$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ .

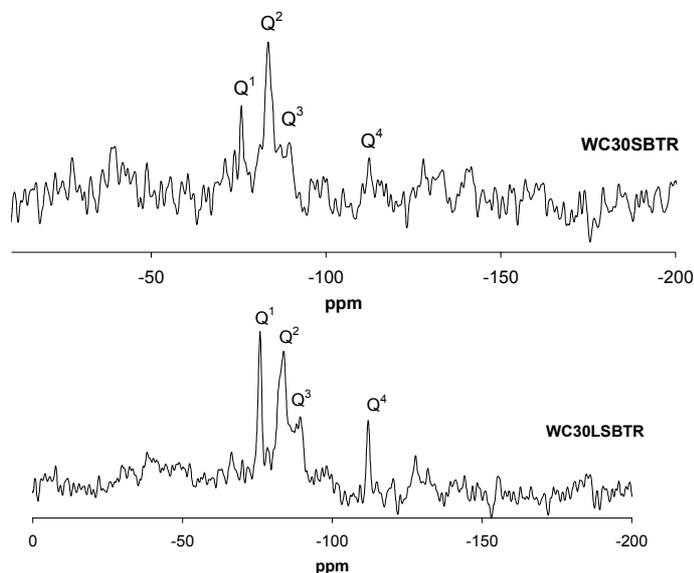


Figura 7.28 Espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN de amostra contendo 30% de WC, 10% de SB e resíduo sólido da coleta de água de chuva de estrada sem separação (WC30SBTR) e com cal e bentonita (WC30LSBTR) após 28 dias de hidratação.

Em relação às formulações solidificadas observou-se a ausência da unidade  $Q^0$  para todos os casos. A fração fina de resíduo tem uma maior influência durante a hidratação do cimento comparado à fração grossa. Um motivo para esse retardamento na hidratação é a presença de zinco. De acordo com Ortego et al. (1991), o zinco em uma mistura com cimento inibe a água de reagir com o clínquer na formação dos produtos conhecidos da hidratação e o mesmo acontece na presença de chumbo mas de uma forma não tão pronunciada.

O cádmio presente em misturas contendo cimento, segundo Cartledge et al. (1990) provoca a formação rápida de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , insolúvel, promovendo a formação de locais de nucleação para precipitação de C-S-H e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como recobrimento do cádmio.

Um estudo anterior sobre estabilização por solidificação em cimento Portland de resíduo contendo chumbo e cromo foi realizado por análise em RMN. De acordo com os autores o chumbo promove a hidratação dos ânions de silicato mas para tempos de hidratação acima de 28 dias, havendo um aumento no aparecimento de unidades de  $Q^2$ . O chumbo retarda a hidratação nos estágios mais cedo, anteriores a 28 dias. O cromo também apresenta essa característica retardante por inibição da hidratação do ortossilicato ( $Q^0$ ) (Butler et al. apud Spence, 1992).

Em um outro trabalho, Hanna et al. (1995) estudou através de espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  o processo de estabilização/solidificação de resíduos industriais contendo metais como Zn, Fe e Cr, adicionado em até 30% em peso e materiais orgânicos em cimento Portland. De acordo com os autores a presença de metais retarda a polimerização da sílica.

### 7.3 Conclusões parciais

As análises das amostras estudadas através de Ressonância Magnética Nuclear  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido mostraram que através da polimerização da sílica pode-se estudar a influência do resíduo na hidratação do cimento branco no processo de estabilização por solidificação. A hidratação do cimento pode ser analisada pela diminuição do deslocamento químico de  $Q^0$  e aumento dos deslocamentos subseqüentes,  $\text{SiO}_3(\text{OSi})$  ( $Q^1$ ) e  $\text{SiO}_3(\text{OSi})_2$  ( $Q^2$ ) e assim por diante.

Quando o cimento branco hidratado foi analisado separadamente, observou-se um menor pico de  $Q^0$ , mostrando que após 28 dias de tempo de cura as reações iniciais de hidratação do cimento ocorreram, apresentando picos mais elevados de  $\text{SiO}_3(\text{OSi})$  seguido de  $\text{SiO}_2(\text{OSi})_2$ .

As amostras de controle analisadas para o estudo do processo de estabilização/solidificação em cimento de resíduo de curtume contendo cromo mostraram que a presença das argilas retardou a hidratação do cimento, pelo aparecimento de unidades de  $Q^0$  na análise.

O resíduo de curtume reduz o processo de hidratação do cimento até 28 dias de tempo de cura. Quando 10% de resíduo é adicionado, como foi mostrado no capítulo de difração de raios X das amostras solidificadas, há a formação de compostos pela reação do cromo com o cimento, provocando as alterações nos picos de sílica nas análises de ressonância magnética nuclear. Um retardamento ainda maior foi observado nas formulações de cimento contendo 15 e 10% de resíduo.

A presença das argilas também resultou em uma redução da velocidade de hidratação do cimento, pela maior presença do pico de deslocamento químico  $Q^0$ . As argilas brasileiras modificadas em laboratório, Na e O, quando adicionadas separadamente às formulações contendo 10% de resíduo não foi observada qualquer interferência na hidratação do cimento mas o mesmo não ocorreu com as argilas comerciais, apresentando estas menores intensidades  $\text{SiO}_2(\text{OSi})_2$ .

A influência do resíduo contendo cromo e dos aditivos utilizados (argilas) foi observada em todas as formulações. O aumento na massa de resíduo adicionada reduziu as intensidades de alguns picos de sílica que estão relacionados à hidratação do sistema.

No estudo do resíduo sólido do escoamento da água de chuva em estradas estabilizados em cimento, pode-se analisar a influência não apenas do resíduo mas dos aditivos utilizados (cal e bentonita sódica).

Analisando-se o fator tamanho de partícula separadamente, a fração fina apresenta uma interferência maior na hidratação do cimento do que a fração grossa observado pela formação de  $Q^1$  enquanto que o deslocamento químico  $Q^2$  não apareceu em alguns casos. Isso pode ser devido a presença do zinco em maior quantidade e pela interação que ocorre entre o resíduo e o cimento por haver um maior contato entre os compostos. A presença de cádmio e chumbo, segundo estudos anteriores podem não influenciar da mesma forma que zinco.

As amostras contendo fração grossa de resíduos apresentaram o deslocamento químico  $SiO_2(OSi)_2$ . Dessa forma, pode-se concluir que o resíduo não apresenta uma interferência grande na hidratação do cimento comparada à fração fina, após 28 dias de tempo de cura e as amostras contendo 30% de cimento branco apresentaram também o deslocamento químico  $Q^3$  com estrutura  $SiO(OSi)_3$ .

Os resíduos de fração total solidificados em cimento apresentaram os deslocamentos químicos  $Q^1$  e  $Q^2$  da hidratação do cimento. A cal e bentonita sódica aumentaram a intensidade de formação de  $SiO_2(OSi)_2$  com uma maior influência da argila.

Não foram encontrados deslocamentos  $Q^0$  em qualquer formulação solidificada, mostrando que a hidratação ocorreu mas com graus de intensidades diferentes, dependendo do tamanho da partícula do resíduo, da quantidade de cimento adicionada e a presença de cal e bentonita sódica.

O estudo mais preciso sobre retardamento e aceleração do processo de hidratação do cimento está mostrado no capítulo 9.

## 8 ANÁLISE DE LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLIDIFICADAS

De acordo com a U.S. EPA (1992) o ensaio de lixiviação consiste em determinar a mobilidade de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no líquido, sólido ou em resíduos de várias fases. A lixiviação de íons metálicos é controlada pela solubilidade, difusão e transporte advectivo (Conner apud Cheeseman, Asavapisit e Knight, 1998).

A lixiviação é um índice dado a um fenômeno no qual determinados compostos são removidos de um sistema. Este índice normalmente é expresso em termos de concentração desses compostos no lixiviado e dessa forma pode-se estudar seus efeitos nos organismos vivos, especialmente humanos (Conner apud Spence, 1992).

O estudo do comportamento de metais submetidos à lixiviação em processos de E/S traz informações importantes sobre as características do metal na matriz de cimento e seus possíveis riscos ao meio ambiente (Lin et al. 2001).

O ensaio consiste em manter o material em estudo numa solução ácida, de forma que os hidróxidos tornem-se solúveis e a quantidade do material lixiviado que fica em solução dependerá da quantidade de metal original na amostra.

Assim, o cálcio, na sua forma de hidróxido também pode ser lixiviado, mas assume-se que o material, mesmo após esse ataque ácido manterá seu tempo de vida até que essa dissolução remova grande parte do material.

O período inicial de lixiviação é conhecido como “lavagem” por ser uma lixiviação muito acelerada devido às diferenças entre as características do lixiviador e do lixiviado havendo uma difusão no sistema. De acordo com o mesmo autor o ensaio de lixiviação não deve ocorrer com tempos de cura menores que 28 dias, pois o material não está adequado à submissão ao ataque ácido.

Essa observação também foi apresentada por Jang e Kim (2000) que estudaram através do ensaio de lixiviação a aplicação de 5 a 10% de resíduo contendo Pb, Zn, Cd e Cu em cimento. Segundo o estudo, o aumento no tempo de cura de 3 para 28 dias reduziu consideravelmente a concentração desses metais no lixiviado como também aumentou a resistência à compressão.

O ensaio de lixiviação pode ser influenciado pelo pH da mistura durante o ensaio. O aumento na alcalinidade do sistema aumenta a mobilidade de zinco, por exemplo, obtendo uma maior concentração desse composto na solução de extração (Ruiz e Irabien, 2004; Van der Sloot, 2002; Islam et al., 2004).

O método utilizado para o ensaio de lixiviação neste trabalho foi Método 1311-U.S. EPA-SW-846.

As amostras quando preparadas foram colocadas em moldes plásticos cilíndricos, conforme especificado no item 3.2. As amostras foram colocadas em câmara úmida por 28 e 90 dias de hidratação.

Após este período os corpos de prova foram retirados dos moldes e uma pequena quantidade de amostra foi utilizada para determinar o fluido de extração apropriado ao experimento, segundo método 1311-U.S. EPA. Para a determinação do fluido de extração pesou-se 5g de amostra e misturou-se com 96,5mL de água por 5 minutos. A mistura ocorreu com um misturador magnético. O pH medido foi 11, assim 3,5mL de HCl foram adicionados e o sistema aquecido a 50°C. Nesta temperatura deixou-se a solução por 10 minutos. Após o resfriamento o pH foi medido e encontrou-se acima de 5. O fluido de extração escolhido portanto foi de número 2, contendo solução de ácido acético a pH 2,88±0,05. O pH foi medido antes do início de cada experimento. Todas as amostras foram quebradas a tamanhos de partículas menores que 1cm como requer o ensaio de lixiviação. As amostras solidificadas foram preparadas em triplicatas e 100g de cada amostra foi pesada. A massa do fluido de extração utilizada foi calculada de acordo com a equação 8.1.

$$W_E = \frac{20 \cdot P_S \cdot W_w}{100} \quad (8.1)$$

$W_E$ : Massa do fluido de extração(g);  $P_S$ : Porcentagem de sólidos da amostra (%);

$W_w$ : Massa da amostra (g)

Considerando que todas as amostras eram 100% sólidas e utilizando-se 100g de amostra, a massa do fluido de extração foi de 2000g. O sistema contendo as amostras solidificadas e o fluido de extração foram colocados em frascos de polipropileno tampados. A agitação rotacional foi realizada por 20 horas ininterruptas, rotacionando a aproximadamente 30rpm a temperatura ambiente. Após esse período as soluções de extração foram filtradas em filtro metálico. O pH foi medido antes e após a filtração. O papel de filtro utilizado foi de 0,7 µm de diâmetro. Antes de cada filtração, o filtro foi lavado com solução de ácido nítrico. Coletou-se 150mL de solução de extração. Mediu-se o pH novamente e adicionou-se ácido nítrico até a solução atingir um pH abaixo de 2. Todas as amostras foram colocadas em refrigerador a 4°C até a análise.

As soluções de extração foram submetidas à digestão de metais para análise de metais de acordo com a norma EPA-SW-846 Método 3015. Ácidos nítrico (9mL) e clorídrico (3mL)

foram utilizados e misturados com 50mL da solução de extração em Erlenmeyer tampado com vidro de relógio apropriado. O sistema foi aquecido em chapa quente a 150°C por 1,5 hora e a 175°C por 30 minutos. Em seguida foram adicionados 10mL de água deionizada no frasco. Utilizou-se papel de filtro número 4 lavado com ácido nítrico. Da solução filtrada retirou-se 10mL para tubos para centrífuga (apropriados para a análise química) e a solução foi analisada em espectrômetro de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS), Perkin-Elmer Elan 9000. Algumas diluições com ácido nítrico foram necessárias para algumas amostras.

Elementos como Na, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb foram analisados mas neste trabalho serão enfatizados os metais Cr, Cd, Cu, Pb e Zn. A concentração de metais pode ser calculada de acordo com a equação:

$$C_m = C_e \times 10^{-3} \times V_f \times V_s^{-1} \times DF \quad (8.2)$$

Onde:  $C_m$  – concentração do metal (mg/L);  $C_e$  – concentração do metal medida (ppb);  $V_f$  – volume de filtrado (L);  $V_s$  – volume da amostra usada (mL);  $DF$  – fator de diluição (%).

A norma ABNT – NBR 10004:2004 – Resíduos sólidos – Classificação, apresenta os limites máximos dos metais no extrato obtidos no teste de lixiviação aqui estudados, Cr, Cd, Cu, Zn e Pb. Esses valores encontram-se tabelados a seguir.

Tabela 8.1 Concentração máxima de metais pesados no lixiviado.

<b>Poluente</b>	<b>Limite máximo no lixiviado (mg/L)</b>
Cromo	5,0
Cádmio	1,0
Chumbo	5,0
Cobre	1,0
Zinco	5,0

Fonte: ABNT, 2004.

## 8.1 Resultados e discussão

### 8.1.1 Resíduo de curtume solidificado

A tabela 8.2 mostra a análise elementar química das matérias-primas utilizada neste estudo.

Tabela 8.2 Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de matéria-prima em mg/g.

Elemento	C	T	VC-n	Na	B	O	Ti
Na	0,39	28,50	1,48	12,80	7,08	0,10	1,28
Mg	0,01	8,52	5,50	5,26	1,80	4,26	1,34
Al	19,80	0,51	18,20	14,60	5,82	12,70	3,96
Ca	315,00	51,80	2,11	2,35	5,90	1,66	3,25
Cr	0,04	200,00	0,06	0,32	0,03	0,06	0,01
Mn	2,02	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,09
Fe	16,50	1,67	27,80	21,50	3,15	16,50	2,45
Ni	0,11	0,02	0,20	0,16	0,03	0,12	0,03
Cu	0,01	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01
Zn	0,04	0,24	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04
As	0,029	0,002	0,001	0,001	0,011	0,001	0,002
Cd	0,000	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Pb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01

\* O Si não foi determinado por estar em concentração acima do limite permitido para a amostra de argila.

Os resultados do ensaio de lixiviação encontram-se nas figuras de 8.1 a 8.4. A concentração do cromo no resíduo, é de 200mg/g. O cimento Portland apresentou 0,04mg/g de Cr e todas as outras amostras continham entre 0,01 e 0,06mg/g.

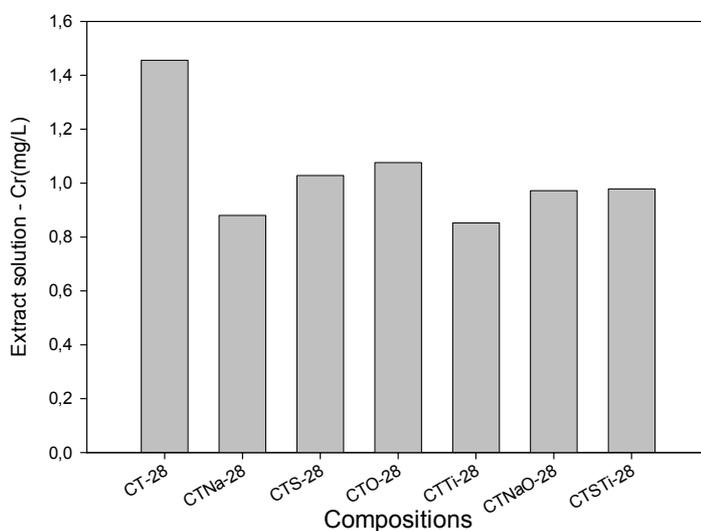


Figura 8.1 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 10% de resíduo por ensaio de lixiviação após 28 dias de hidratação.

Analisando-se os resultados de cromo lixiviado das matrizes solidificadas, observou-se que dentre as amostras após 28 dias de tempo de cura contendo 10% de resíduo de curtume, a que apresentou uma maior concentração de cromo na solução de extração foi a amostra contendo o resíduo e cimento apenas, cerca de 1,45mg/L. A amostra solidificada contendo argila modificada com sódio (CTNa-28) reduziu em 39% o cromo lixiviado, enquanto que a

bentonita sódica comercial (CTS-28) reduziu em 29%. As argilas organofílicas apresentaram também uma redução na concentração de Cr, 26% aproximadamente para a argila organofílica modificada em laboratório (CTO-28) e 41% para a argila organofílica comercial (CTTi-28). Quando ambas argilas foram adicionadas, valores intermediários foram encontrados, 0,97mg/L para CTNaO-28 e 0,98mg/L para CTSTi-28, que correspondem a 33% e 32% respectivamente de diminuição do cromo lixiviado. A presença de argilas reduziu a concentração de cromo na solução.

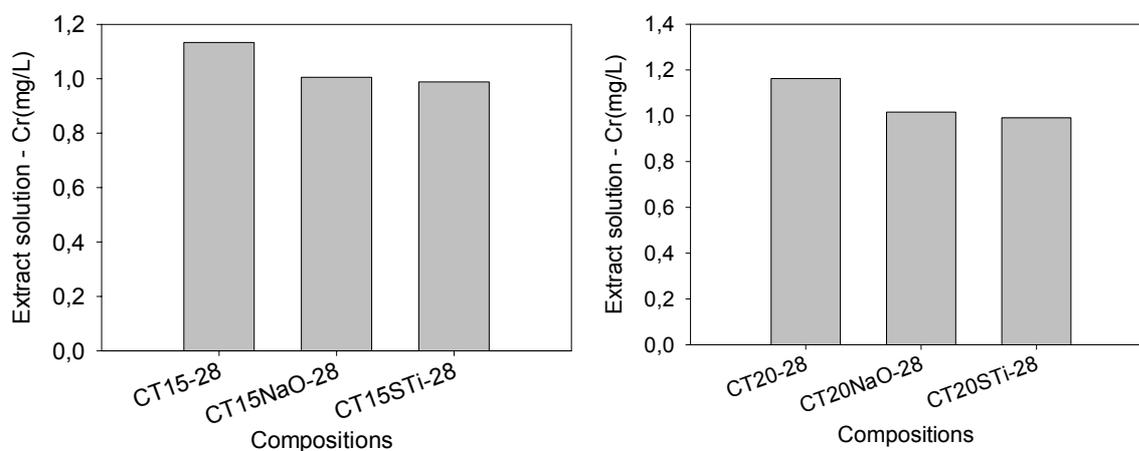


Figura 8.2 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo respectivamente por ensaio de lixiviação após 28 dias de hidratação.

A figura 8.2 mostra a concentração de cromo lixiviada das amostras contendo 15 e 20% de resíduo de curtume. As amostras com 15% de resíduo contendo ambas argilas apresentaram 11 e 12,5% de redução de cromo para CT15NaO-28 e CT15STi-28 respectivamente. As amostras com 20% apresentaram um comportamento semelhante ao caso anterior, com uma redução de 13 e 15% na concentração de cromo nas soluções de extração para as composições CT20NaO-28 e CT20STi-28.

Amostras com 90 dias de tempo de cura foram analisadas e seus resultados estão representados nas figuras 8.3 e 8.4. A Figura 8.3 mostra os resultados para as amostras contendo 10% de resíduo de curtume. A diminuição de cromo comparado a amostras de 28 dias foi observada. A amostra solidificada contendo bentonita sódica modificada em laboratório (CTNa-90) aparentemente não apresentou uma diferença significativa comparado à amostra contendo resíduo apenas (CT-90), com uma redução de 2% na quantidade de cromo lixiviada. A bentonita sódica comercial (CTS-90) diminuiu a concentração de cromo em 20%. As argilas organofílicas e comercial apresentaram a mesma concentração de cromo no

lixiviado, 0,596mg/L, que corresponde a uma redução de 25% aproximadamente. Quando ambas argilas, sódica e organofílica foram aplicadas à matriz de cimento, nos dois casos, CTNaO-90 e CTSTi-90 apresentaram os mesmos valores 0,66mg/L, com uma diminuição de 17% na concentração de cromo na solução de extração.

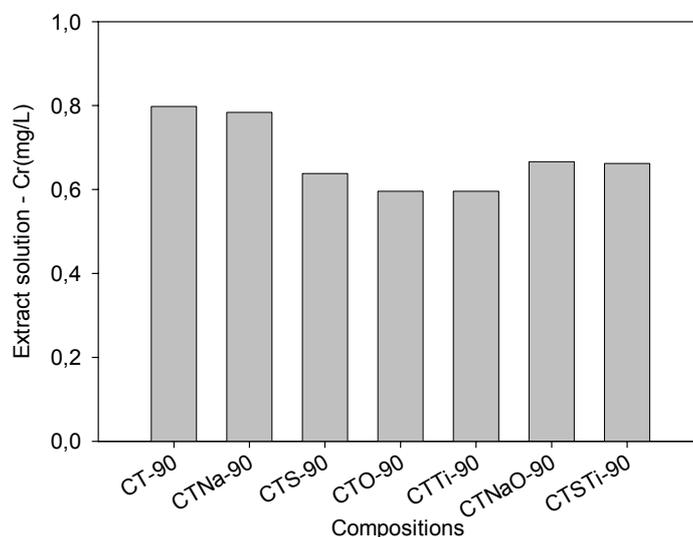


Figura 8.3 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 10% de resíduo por ensaio de lixiviação após 90 dias de hidratação.

A Figura 8.4 mostra os resultados para as amostras com 15 e 20% de resíduo no sistema. Pode-se observar um aumento na quantidade de cromo na solução comparada às amostras com 10% de resíduo. A formulação CT15NaO-90 apresentou 0,878mg/L de cromo, que corresponde a 26,7% abaixo da formulação com resíduo apenas CT15-90, 1,2mg/L. A presença das argilas comerciais (CT15STi-90) reduziu em 16% aproximadamente a concentração de cromo no lixiviado.

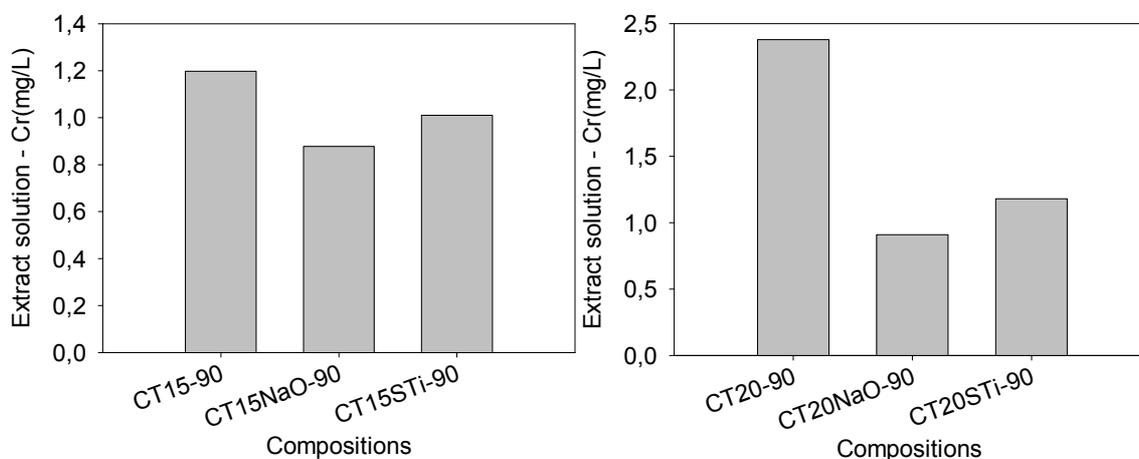


Figura 8.4 Concentração de Cr nas soluções de extração de amostras solidificadas contendo 15 e 20% de resíduo respectivamente por ensaio de lixiviação após 90 dias de hidratação.

As amostras contendo 20% de resíduo de curtume tiveram um comportamento semelhante às de 15%. Argilas modificadas (CT20NaO-90) reduziram em 61% a quantidade de cromo na solução de extração, enquanto que as argilas comerciais reduziram essa concentração em 50%.

Zhang, Akhter e Cartledge (1997) estudaram o comportamento de alguns metais, inclusive cromo, em diferentes tipos de matrizes de cimento. De acordo com os resultados encontrados pelos autores, o cromo é imobilizado quando misturado com cimento Portland. Essa observação pode ser feita em base aos resultados de lixiviação.

### 8.1.2 Resíduo do escoamento de água de chuva em estrada

A tabela 8.3 mostra a análise elementar química das matérias-primas utilizadas juntamente com o resíduo do escoamento da água de chuva.

Tabela 8.3 Concentração dos elementos químicos nas amostras de matéria-prima em mg/g.

<b>Elemento</b>	<b>PC</b>	<b>L</b>	<b>SB</b>
Na	8,9	1,4	73,1
Mg	57,9	39,2	21,7
Al	150,0	14,4	68,9
Cr	1,8	0,8	0,3
Mn	2,8	0,4	30,9
Fe	240,0	28,9	84,3
Ni	1,8	0,1	0,7
Cu	0,2	0,01	0,02
Zn	0,6	0,2	0,7
As	0,23	0,19	0,11
Cd	0,01	0,03	0,001
Pb	0,01	0,01	0,38

\* O Si não foi determinado por estar em concentração acima do limite permitido para a amostra de argila.

Os metais pesados cádmio, cobre, chumbo e zinco foram analisados nas amostras de controle solidificadas cujos resultados encontram-se na figura 8.5. Analisando-se as concentrações de Cu e Pb observou-se que aparentemente ambos os metais apresentaram concentrações próximas para as amostras com cimento hidratado apenas. Quando a cal foi adicionada uma redução nesses valores foi observada para o zinco. A bentonita sódica comercial apresentou o mesmo comportamento, apresentando 0,093mg/L de Cu e 0,0109mg/L de Pb. Com a aplicação de ambos aditivos ao cimento, o cobre diminuiu sua concentração para 0,075mg/L no lixiviado e o chumbo não apresentou diferenças significativas comparadas à formulação contendo bentonita sódica apenas, cujo valor foi de 0,0108mg/L.

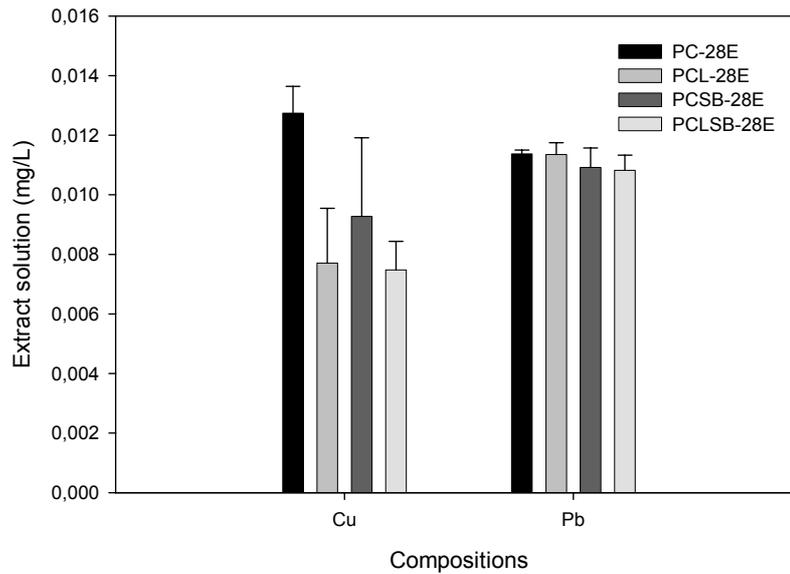


Figura 8.5 Concentrações de cobre e chumbo nas amostras de controle com 28 dias de hidratação.

Os resultados das concentrações de zinco e cádmio nas soluções de extração das amostras de controle após 28 dias de hidratação encontram-se na Figura 8.6. A amostra contendo cimento e água apresentou dentre as outras amostras de controle a maior concentração de zinco 0,145mg/L sendo essa concentração reduzida para 0,118 mg/L para PCLSB-28. Cádmio teve o mesmo comportamento que zinco, com uma concentração para a amostra PC-28 de  $5,21 \times 10^{-4}$  mg/L e valores próximos para as formulações contendo os aditivos cal e bentonita.



Figura 8.6 Concentrações de zinco e cádmio nas amostras de controle com 28 dias de hidratação.

Amostras com 90 dias de hidratação apresentaram valores menores de metais pesados quando comparadas às amostras de 28 dias. A maior concentração para zinco foi encontrada na formulação PCL-90 (contendo cimento e cal). Cobre apresentou resultados próximos com um valor mínimo para PCSB de  $5,6 \times 10^{-3}$  mg/L e máximo para PCL de  $7,5 \times 10^{-3}$  mg/L. Cádmio e chumbo mostraram comportamentos diferentes para cada formulação.

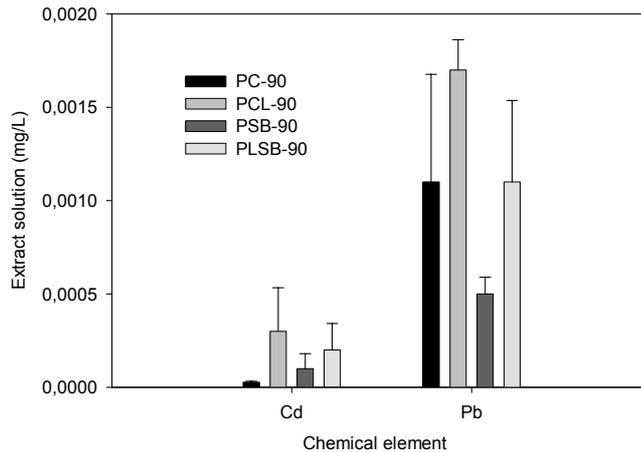


Figura 8.7 Concentrações de cádmio e chumbo nas amostras de controle com 90 dias de hidratação.

Durante o processo de hidratação o zinco pode reagir com  $\text{Ca(OH)}_2$  e formar  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$  e o Cd também pode reagir e se imobilizar no gel C-S-H como  $\text{Cd(OH)}_2$  (Murat e Sorrentino, 1996; Roy et al., 1992; Cartledge et al., 1990).

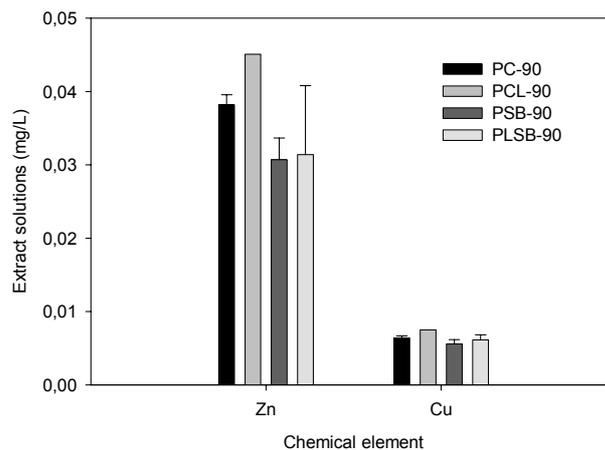


Figura 8.8 Concentrações de zinco e cobre nas amostras de controle com 90 dias de hidratação.

As figuras de 8.9 a 8.14 mostram os resultados de lixiviação para as amostras contendo resíduo em diferentes tamanhos de partícula. Os gráficos foram separados por metal pesado para uma melhor interpretação dos resultados. A fração fina de 28 dias de tempo de cura está separada em 2 grupos, o primeiro, chamado PC20F-28 contém as amostras com 20% de cimento Portland e o segundo grupo (PC30F-28) contém 30% de cimento Portland. Em cada grupo há 4 diferentes composições considerando cimento; cimento e cal; cimento e bentonita e a última contendo cimento, cal e bentonita sódica. O mesmo tipo de grupos foi formado para as frações grossa e sem separação de tamanho de partícula.

A figura 8.9 apresenta os resultados de lixiviação de Cu para amostras com 28 dias de hidratação. A fração fina apresentou maiores concentrações de metais pesados nas soluções de extração comparada à fração grossa e ao resíduo sem separação. Quando a fração fina é analisada, as amostras contendo 20% de cimento Portland apresentaram concentrações de cobre no lixiviado maiores que as de 30%. A composição contendo 20% de PC teve 0,71mg/L de Cu e este valor diminuiu para 0,42mg/L quando 30%PC foi utilizado. Cal e bentonita sódica não apresentaram mudanças significativas entre eles.

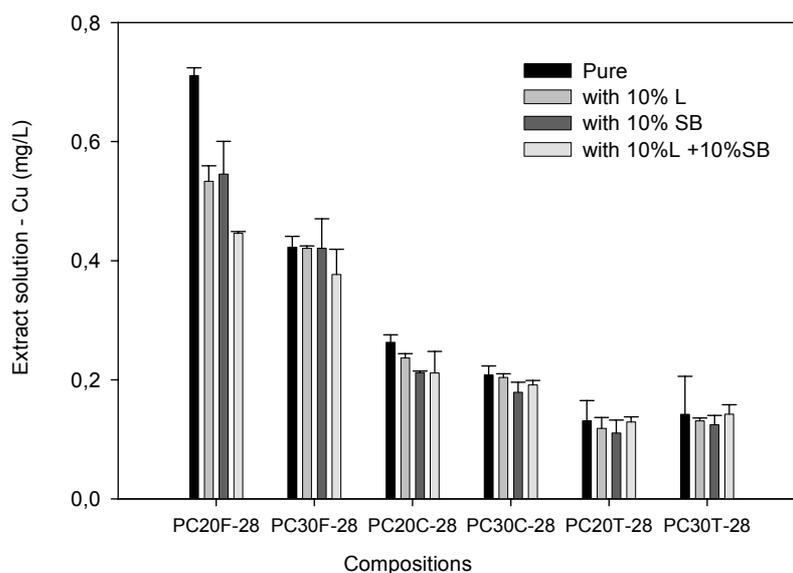


Figura 8.9 Concentração de Cu na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.

A redução nas concentrações de cobre entre as amostras PC20FR-28 e PC30FR-28 foi de 41% aproximadamente. As formulações contendo bentonita sódica com 20 e 30% de PC, tiveram uma diferença de 22%. Neste caso um aumento na quantidade de cimento mostrou uma maior estabilização do cobre no sistema, reduzindo assim sua concentração no lixiviado. A fração grossa apresentou valores mais baixos de cobre e novamente as amostras contendo 30% de cimento Portland tiveram menores concentrações de cobre do que as de 20% de PC. A redução da concentração de cobre no lixiviado da composição PC20CR-28 para PC30CR-28 foi de 19% e entre PC20LSBCR-28 e PC30LSBCR-28 a redução foi de 9,5%. Essa redução novamente ocorreu pelo aumento da quantidade de cimento adicionada.

As amostras sem separação de tamanho de partícula do resíduo apresentaram menores valores de cobre em suas composições. Aparentemente houve pequenas diferenças entre as composições dos grupos contendo 20 e 30% de cimento Portland. O aumento da quantidade

de cimento não afetou significativamente as concentrações de cobre no lixiviado para o resíduo sem separação de tamanho de partícula.

Analisando-se as amostras com 90 dias de hidratação, estas apresentaram resultados com o mesmo comportamento que as de 28 dias. As frações do resíduo tiveram a seguinte seqüência de diminuição da concentração de cobre na solução de extração: 20FR>30FR>20CR>30CR>20TR>30TR. As composições contendo a fração fina de resíduo e cimento reduziu em 19,5% o cobre lixiviado comparadas às de 28 dias. A bentonita sódica não teve uma redução significativa quando comparada com as formulações PC20FR-90 e PC30FR-90, mas entre essas duas últimas a redução foi de 16%.

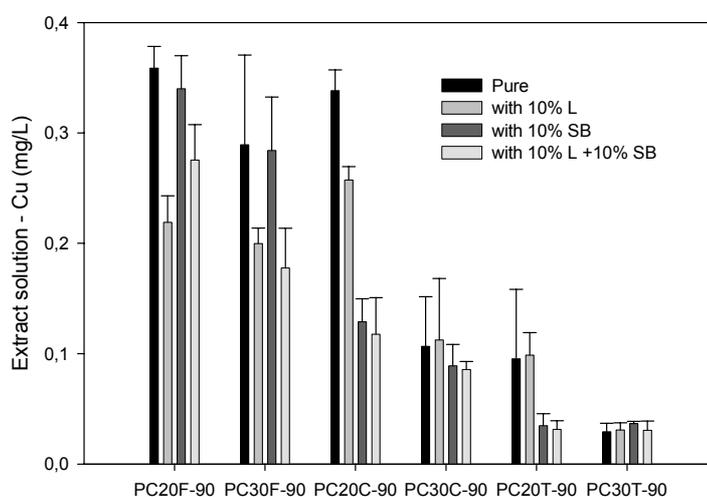


Figura 8.10 Concentração de Cu na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.

A fração de resíduos grossa teve uma redução maior de cobre lixiviado entre as formulações contendo 20 e 30% de PC somente. O aumento na quantidade de cimento utilizado reduziu em 66,8% aproximadamente a concentração de Cu na solução de extração. As composições contendo cal reduziu em 56%, bentonita sódica diminuiu em 31% e as amostras contendo ambos, cal e bentonita sódica reduziram em 27% a quantidade de cobre no lixiviado quando se comparou as amostras com 20 e 30% de cimento Portland. Tanto a cal quanto a argila contribuíram no encapsulamento de cobre no cimento.

As composições com resíduo sem separação de tamanho de partícula tiveram uma diminuição no cobre lixiviado quando comparadas às frações fina e grossa de resíduo separadamente. A fração total contendo 30% de cimento Portland apresentou um comportamento parecido entre todas as formulações (cimento, cal e bentonita sódica). O

aumento na quantidade de cimento adicionada reduziu a quantidade de cobre em 69% (entre as amostras PC20TR-90 e PC30TR-90).

As figuras 8.11 e 8.12 apresentam as concentrações de zinco nas soluções de extração. As amostras com 28 dias de hidratação variaram suas concentrações de 0,023 a 0,065mg/L. Em todos os grupos de amostras contendo cal, a concentração de zinco foi maior. A fração residual fina solidificada teve valores aproximados entre as composições com 20 e 30% de cimento com esta última apresentando menores valores. A amostra PC20FR-28 apresentou 0,039mg/L de Zn. A cal adicionada ao cimento aumentou em 56% o zinco lixiviado comparado à amostra contendo cimento apenas. A adição de bentonita sódica reduziu a concentração de Zn na solução em 23% aproximadamente. Quando cal e bentonita foram utilizadas juntas a concentração de zinco aumentou para 0,048mg/L no lixiviado. As amostras com 30% de cimento diminuíram o zinco lixiviado com o mesmo comportamento que as amostras com 20%. Quando as amostras com baixas concentrações de zinco nas soluções são comparadas, nota-se que as amostras PC30SBFR-28 tiveram uma redução de Zn em 21%, chegando a 0,023mg/L com relação às amostras PC20SBFR-28.

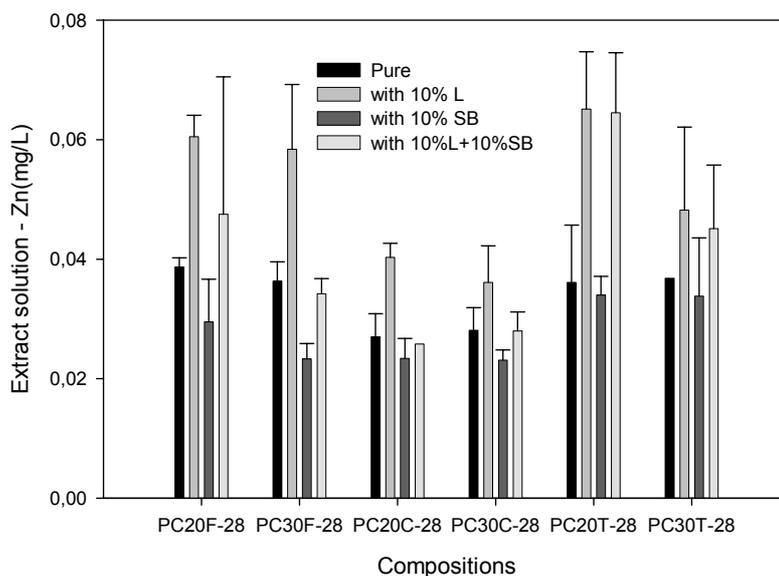


Figura 8.11 Concentração de Zn na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.

A fração de resíduos grossa apresentou valores mais baixos de Zn no lixiviado que as amostras com fração fina, o que representa 49% menor que a fração fina, como mostra a figura 8.11. Os resultados foram quase os mesmos comparando as composições com 20 e 30% de cimento. Neste caso o aumento de cimento não apresentou uma interferência significativa na concentração de Zn nas soluções de extração. Amostras de fração total

tiveram concentrações maiores que as de fração residual grossa. A comparação entre amostras com 20 e 30% de cimento mostrou que não houve grandes variações entre os resultados. As composições PC20TR-28 tiveram 0,036mg/L de Zn lixiviado. A presença da cal aumentou essa concentração. A redução de Zn quando se compara PC20TR-28 com PC20SBTR-28 foi de aproximadamente 6%. Amostras com 30% de cimento reduziram entre as formulações PC30TR-28 e PC30SBTR-28 em 9% o Zn.

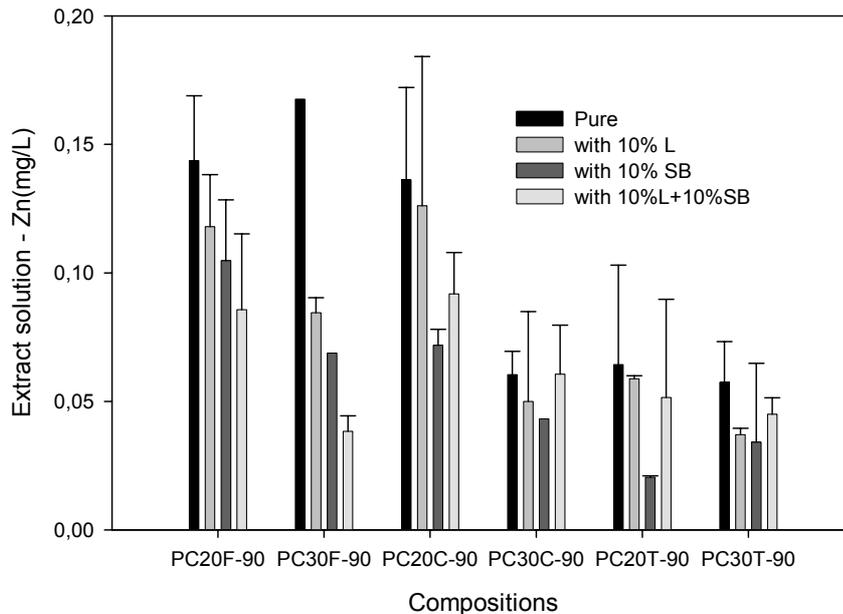


Figura 8.12 Concentração de Zn na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.

A concentração de zinco nas amostras com 90 dias de tempo de cura está representada na figura 8.12. Uma diminuição na concentração pode ser observada com relação às amostras com 28 dias. Essa diferença é mais acentuada nas amostras que contêm cal. Para as amostras com cimento apenas e cimento + bentonita, estes resultados foram aproximadamente os mesmos. As amostras com fração de resíduo fina contendo 20% de cimento apresentaram uma diminuição de 5% na concentração de Zn comparando a amostra PC20FR-90 e PC20LFR-90. Outro resultado significativo foi a redução em 25% de Zn nas amostras PC30SBFR-90 comparadas às PC30FR-90.

A fração grossa de resíduo teve um comportamento semelhante que a anterior. Não foram observadas diferenças significativas. A diminuição nas concentrações de zinco tanto para 28 dias quanto para 90 dias podem ser analisadas pela seguinte seqüência: PCLCR>PCCR>PCLSBCR>PCSBCR, contendo 20 ou 30% de cimento Portland.

As concentrações de cádmio lixiviado estão representadas nas figuras 8.13 e 8.14. Os resultados das amostras com fração fina mostraram que a cal aumentou a quantidade de Cd na solução. Aparentemente não houve diferenças significativas nos resultados entre amostras com 20 e 30% de cimento para as frações grossa e sem separação de tamanho de partícula. As amostras contendo 20% de cimento com a fração fina de resíduo apresentaram um aumento de 41% de Cd quando se adicionou cal à matriz de cimento. Ao contrário deste a presença da bentonita sódica reduziu em 47% o Cd lixiviado comparado à amostra PC20FR-28. A adição de ambos aditivos ao sistema (PC20LSBFR-28) reduziu em 41% o Cd na solução. Este aumento de concentrações entre as duas últimas amostras analisadas é devido a presença de cal que apresentou um efeito negativo ao estudo do cádmio.

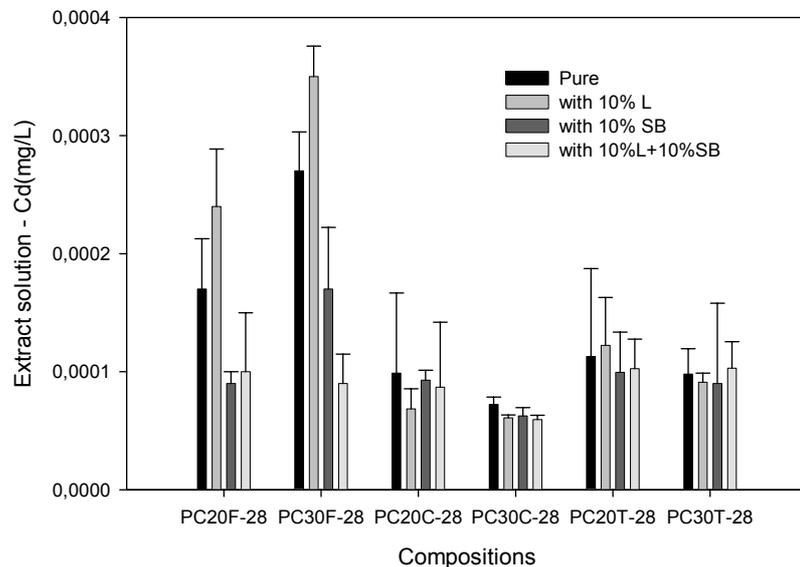


Figura 8.13 Concentração de Cd na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.

A fração grossa apresentou menores concentrações do que a fração fina, provavelmente devido a maior concentração de cádmio presente nos finos (FR). Dentre as amostras com 20% de cimento a que apresentou maior concentração de Cd foi PC20CR-28, mas a redução quando se compara as outras formulações foi menor com relação às amostras de fração fina. Um exemplo é a comparação entre PC20CR-28 e PC20SBCR-28 que reduziu em 25% o Cd lixiviado. As formulações contendo 30% de cimento tiveram uma diminuição nos valores de Cd, mostrando que o aumento de cimento auxiliou a estabilização do metal na matriz. Esta redução foi de 26% comparando PC20CR-28 e PC30CR-28. Cal e bentonita apresentaram uma redução da concentração de Cd mas não significativa. A diminuição de Cd no extrato foi de 17% quando ambos aditivos foram utilizados.

A fração de resíduos total solidificadas apresentou valores intermediários entre frações fina e grossa. As amostras contendo 30% de cimento tiveram uma redução na concentração de Cd com relação às de 20%. As concentrações observadas para 30% não apresentaram grandes diferenças entre elas e a menor concentração de Cd foi observada na amostra com bentonita, apresentando  $9 \times 10^{-4}$  mg/L de Cd.

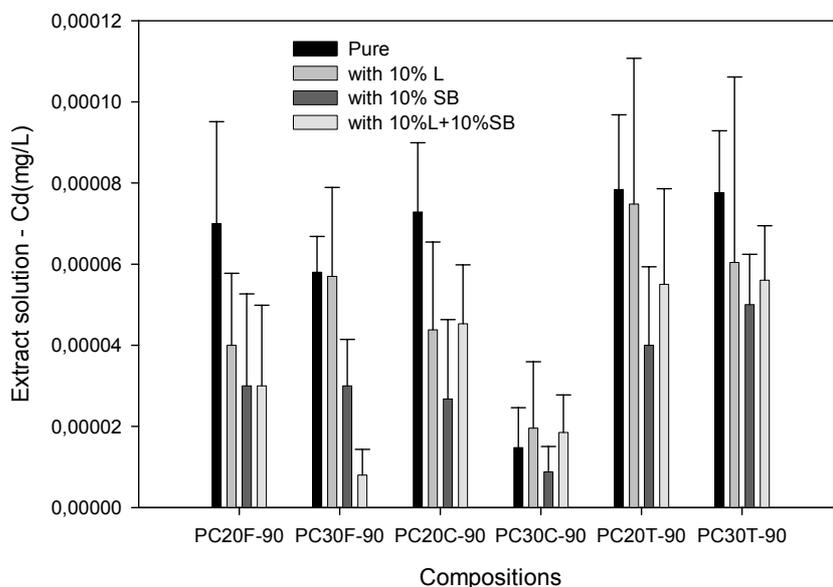


Figura 8.14 Concentração de Cd na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.

As concentrações de cádmio para amostras de 90 dias foram menores que de 28. As amostras com resíduo de fração fina mostraram que a cal e a bentonita reduziram o Cd lixiviado. Comparando PC20FR-90 com amostra com cal, a redução de Cd foi de 42% e com bentonita essa redução foi de 57%. Cal e bentonita quando usadas juntas reduziram em 56% a concentração de Cd. As formulações com 30% de cimento para fração fina tiveram o mesmo desempenho mas com menores concentrações de Cd. A cal presente juntamente com o cimento teve uma pequena redução de Cd na solução, enquanto que a bentonita reduziu em 77%. A mesma redução foi observada para a amostra PC30LSBFR-90.

A fração grossa de resíduo apresentou uma diminuição na concentração de Cd em todas as formulações quando as amostras com 20 e 30% de cimento são comparadas. A bentonita sódica reduziu em 67% a concentração de PC20SBFR-90 e PC30SBFR-90, apresentando dessa forma a menor concentração de Cd para essa fração de resíduo. Cal e bentonita sódica quando usadas juntas com o cimento apresentaram  $4,53 \times 10^{-5}$  mg/L e  $1,85 \times 10^{-5}$  mg/L de Cd para PC20LSBCR-90 e PC30LSBCR-90.

A fração total de resíduos teve um comportamento semelhante às frações fina e grossa mas com diferentes valores. Amostras com cimento apenas e resíduo apresentaram concentrações por volta de  $7,8 \times 10^{-5}$  mg/L com 20% de cimento e uma pequena redução para 30%. A cal diminuiu em 4% o Cd mas a bentonita teve uma redução maior, de 48% aproximadamente. Amostras contendo ambas cal e bentonita tiveram uma concentração de Cd intermediária, de  $5 \times 10^{-5}$  mg/L. As amostras com 30% de cimento tiveram o mesmo desempenho que as de 20% não havendo diferenças significativas entre as mesmas formulações com variação na massa de cimento.

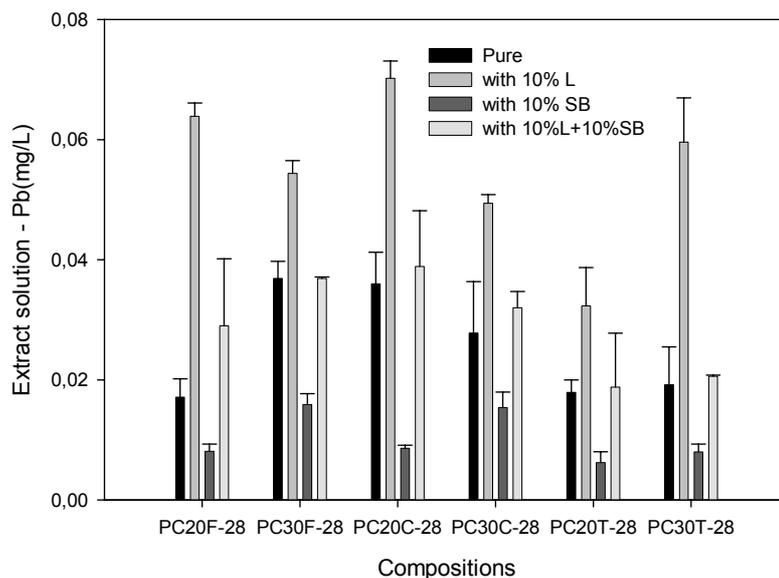


Figura 8.15 Concentração de Pb na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 28 dias de hidratação.

As concentrações de chumbo no lixiviado estão mostradas nas figuras 8.15 e 8.16. As amostras de 28 dias apresentaram uma redução considerável de Pb nas soluções. A presença de cal aumentou sua concentração na solução. A fração de resíduo fina teve valores mais baixos comparada à fração grossa devido a maior quantidade de chumbo presente no resíduo de fração grossa (CR). A análise dos corpos de prova contendo fração fina com 20% de cimento mostrou que a presença de cimento apenas apresentou 0,017mg/L de Pb e quando 10% em massa de argila foi adicionada esse valor diminuiu para 0,064mg/L. A bentonita sódica reduziu a concentração de chumbo em 48%. PC20LSBFR-28 apresentou 0,029mg/L de Pb. As amostras FR com 30% de PC tiveram valores similares aos de 20%.

Os resíduos de fração grossa após 28 dias de hidratação apresentaram comportamento semelhante que a fração fina com relação à concentração de chumbo no lixiviado. PC20CR-28 teve 0,036mg/L de Pb e com a cal adicionada essa concentração aumentou para

0,070mg/L. A presença da bentonita sódica na matriz de cimento diminuiu em 76% o Pb no extrato quando comparada às amostras com apenas cimento. Os resíduos sem separação de tamanho apresentaram resultados intermediários, entre as de fração fina e grossa. O comportamento das amostras contendo 20 e 30 % de cimento foi parecido. A amostra PC30TR-28 apresentou 0,019mg/L de Pb e a bentonita sódica diminuiu essa concentração para 0,008mg/L, que corresponde a uma redução de 52%. A formulação PC30LSBTR-28 teve uma concentração de chumbo na solução de extração de 0,021mg/L.

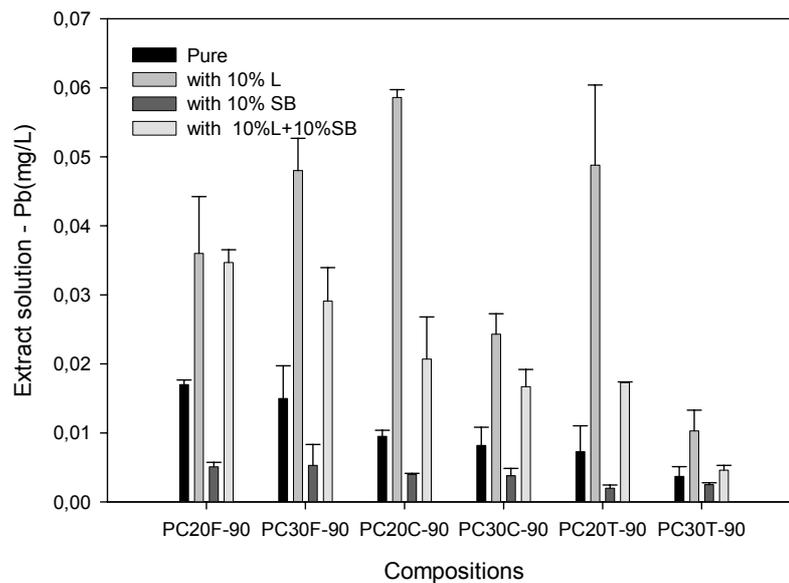


Figura 8.16 Concentração de Pb na solução de extração por lixiviação das amostras solidificadas após 90 dias de hidratação.

As amostras com fração de resíduos fina analisadas após 90 dias de hidratação apresentaram o mesmo comportamento que as de 28 dias mas com menores concentrações de chumbo. Os corpos de prova com 20% de cimento Portland apenas com resíduo tiveram uma variação na concentração de chumbo no lixiviado de  $5,1 \times 10^{-3}$  mg/L a 0,015mg/L. PC20FR-90 teve 0,017mg/L de Pb e a formulação contendo cal aumentou para 0,04mg/L. A redução de Pb com a adição de bentonita foi de 47% mas juntamente com a cal as concentrações aumentaram para 0,034mg/L. Amostras com 30% de cimento tiveram o mesmo comportamento.

A fração grossa apresentou níveis mais altos de Pb nas amostras com 20% de cimento. Para as amostras com 30% de cimento as que contêm cal tiveram maiores concentrações, como PC30LCR-90 com 0,024mg/L. A formulação PC30SBCR-90 teve uma redução de 53% de Pb lixiviado comparada a PC30CR-90.

Os resíduos sem separação de tamanho seguiram o mesmo desempenho mostrado para FR e CR. As amostras contendo 30% de PC mostraram uma redução nas concentrações de chumbo. As composições com cimento e bentonita tiveram os menores resultados,  $3,0 \times 10^{-3}$  mg/L para PC20SBTR-90 e  $2,5 \times 10^{-3}$  mg/L para PC30SBTR-90, sendo que esta última corresponde a uma redução de 32% com relação à formulação PC30TR-90.

A bentonita sódica sempre apresentou resultados similares nas concentrações de chumbo nas soluções de extração, independentemente do tamanho de partícula estudado. As seqüências das composições de redução da concentração de Pb podem ser simplificadas da seguinte forma: PCLX>PCLSBX>PCX>PCSBX onde X é a fração de resíduo.

Leist, Casey e Caridi (2003) estudaram a lixiviação de alguns compostos, incluindo o inseticida de arsenato de chumbo em concentrações variadas no estudo da imobilização desses compostos em uma matriz de cimento, com relação água/cimento de 0,5, utilizando cal hidratada e sulfato ferroso como aditivos ao sistema. Segundo os autores, a concentração de chumbo na solução de extração variou de acordo com o tamanho de partícula do composto de chumbo. O tamanho de partícula do resíduo controla a superfície de contato entre o resíduo e o meio lixiviante e ainda entre o meio lixiviante e compostos, como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que pode se dissolver e influenciar no pH do lixiviado.

Em um outro trabalho, desenvolvido por Olmo, Chacón e Irabien (2003) estudou-se o comportamento dos óxidos de metais ZnO, PbO e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quando encapsulados em cimento Portland. Segundo os autores o pH do sistema é um fator importante na imobilização desses metais, sendo que em todos os casos, para pH abaixo de 9, maior foi a concentração dos metais no lixiviado e dentre os três metais, o cromo foi o melhor encapsulado.

## **8.2 Conclusões parciais**

O ensaio de lixiviação trouxe diversas informações sobre a estabilidade dos resíduos nas matrizes de cimento. Para as amostras contendo resíduo de curtume, a presença das argilas mostrou-se eficaz na adsorção do resíduo de cromo diminuindo assim sua concentração no lixiviado. A bentonita sódica e a argila organofílica contribuíram na redução de cromo lixiviado

As amostras de curtume após 90 dias de hidratação reduziram o Cr em todos os casos comparados às amostras de 28 dias. Quando ambas argilas, bentonítica e organofílica, foram adicionadas ao sistema, não foram observadas mudanças significativas entre as amostras com 10% de resíduo. Para as amostras com 15 e 20% de resíduo notou-se o mesmo

comportamento entre elas. Analisando-se as argilas comerciais e as modificadas em laboratório, observou-se que o comportamento das argilas modificadas foi melhor que as comerciais.

Os resultados mostraram que em todos os casos a concentração de cromo no lixiviado esteve abaixo de 5mg/L que é o limite máximo de concentração permitida de acordo com a norma Brasileira da ABNT, NBR 10004-Classificação de resíduos. A presença das argilas auxiliou o cimento na estabilização do resíduo mesmo em concentrações de resíduo de 20% em massa. Desta forma é possível aumentar a quantidade de resíduo na matriz (acima de 20%).

As análises com resíduo sólido do escoamento de água de chuva em estrada lixiviado da matriz de cimento concentraram-se no estudo dos metais Cu, Cd, Pb e Zn. Foram analisados 2 períodos de hidratação, 28 e 90 dias de onde se observou que quanto maior o período de hidratação menor a concentração desses metais nas soluções de extração. O cimento Portland apresenta traços dos metais em quantidades baixas quando comparado ao resíduo. O resíduo por sua vez apresentou concentrações altas de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA), acima dos limites de qualidade de água em rios, o que necessita de tratamento.

Analisando-se o cobre nas diferentes formulações para 28 dias de hidratação, observou-se que a fração de resíduo fina apresentou maiores concentrações nas soluções de extração quando comparado às frações grossa e sem separação de tamanho de partícula, sendo que esta última apresentou as menores concentrações no lixiviado devido à maior quantidade de cobre presente no resíduo de granulometria menor que 75 $\mu$ m. A cal e a bentonita sódica adicionadas ao sistema tiveram pequenas diferenças nos resultados. Além disso observou-se também que para as frações fina e grossa o aumento da massa de cimento aumentou a estabilização do cobre no sistema, reduzindo seu lixiviado. As amostras de 90 dias tiveram um comportamento similar às de 28 dias. Tanto a cal quanto a bentonita contribuíram com o encapsulamento do cobre no cimento.

O estudo do zinco mostrou que todas as amostras contendo cal tiveram maiores concentrações de zinco no lixiviado. O resíduo de fração fina mostrou que tanto para 20 quanto para 30% de cimento adicionado não houve diferenças no comportamento do metal. O resíduo de fração grossa apresentou valores mais baixos que a fração fina enquanto que o resíduo sem separação de tamanho de partícula teve concentrações acima da fração grossa. A

presença da bentonita sódica diminuiu a quantidade de cobre lixiviada. Uma diminuição nas concentrações de zinco foi observada entre as amostras de 28 e 90 dias.

Na análise do cádmio presente no resíduo e solidificado em cimento observou-se que para a fração fina a presença de cal aumentou a quantidade de sua concentração no lixiviado. Aparentemente não foram notadas grandes diferenças entre as formulações contendo 20 e 30% de cimento mas o aumento na quantidade de cimento adicionada melhorou a estabilização do cádmio no cimento. O resíduo sem separação apresentou valores intermediários entre as frações fina e grossa. A presença da bentonita sódica reduziu as concentrações do metal nas soluções de extração. As amostras de 90 dias de hidratação apresentaram valores menores de cádmio que para 28 dias. Os resíduos sem separação tiveram um comportamento similar às frações fina e grossa. A cal e a bentonita diminuíram a quantidade de Cd no lixiviado.

O chumbo mostrou comportamentos diferentes de concentrações dependendo das formulações estudadas. A cal aumentou a sua concentração na matriz de cimento. A fração fina teve valores mais baixos de Pb quando comparada à grossa devido a sua presença em menor quantidade em FR que em CR. A argila por sua vez reduziu a concentração de chumbo nas soluções. O aumento na massa de cimento não mostrou uma redução significativa de Pb. Os resultados de lixiviação para o resíduo sem separação estiveram entre os de frações fina e grossa. As amostras com 90 dias de tempo de cura apresentaram o mesmo comportamento que para 28 dias com relação à concentração de chumbo. A formulação contendo cimento e bentonita teve o melhor resultado. O comportamento da argila em todas as formulações, independentemente do tamanho de partícula foi o mesmo, reduzindo as concentrações de chumbo nas soluções de extração.

Dessa forma o estudo dos metais lixiviados para o sistema contendo resíduo de escoamento de água em estradas mostrou que a estabilização/solidificação pode ser aplicada sem haver separação do tamanho de partícula. Um melhor resultado foi obtido para as formulações com 30% de cimento e utilizando argila bentonítica como aditivos que comprovadamente retém o metal pesado na matriz de cimento, evitando a lixiviação do mesmo. O estudo realizado sobre a estabilização por solidificação em cimento dos resíduos de curtume contendo cromo e do escoamento da água de chuva de estrada mostrou que a redução na quantidade de metais pesados foi significativa obtendo valores reduzidos de lixiviação que caracterizam a potencialidade do processo. O uso de argilas como adsorventes desses metais mostraram-se eficazes auxiliando na retenção desses metais na matriz de cimento.

## 9 ESTUDO POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL NÃO CONVENCIONAL DO PROCESSO DE E/S

O estudo do comportamento de determinados materiais ao serem incorporados à matrizes de cimento Portland foi realizado através da Análise Térmica Diferencial não convencional (NCDTA). O método consiste de analisar a hidratação do cimento Portland tipo II com a adição de diversos compostos, através da variação da temperatura em função do tempo. Desta forma analisa-se o comportamento inicial da matriz nas primeiras horas de hidratação do cimento podendo observar efeitos aceleradores ou retardantes dos compostos adicionados ou até verificar a existência de ocorrência de novas reações promovidas por estes compostos.

A técnica apresenta o mesmo princípio básico da Análise Térmica Diferencial (DTA) mas difere no fato que não há uma fonte de aquecimento ou de resfriamento como no caso de DTA. É medida a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, que consiste de uma amostra de cimento já solidificada, em função do tempo. O aumento da temperatura é devido a reações exotérmicas que ocorrem à temperatura do meio que está sendo analisado, em geral próxima à ambiente. Se o material contiver maior teor mássico de inerte, menor será essa diferença de temperaturas ( $T_s - T_r$ ) para o mesmo calor total gerado. Dessa forma, o calor total envolvido até um tempo  $t$ , em base de cimento, foi estimado multiplicando-se a integral da curva de NCDTA de  $t=0$  a  $t=t$  pela relação entre a massa total da pasta e a massa de cimento, obtendo-se assim uma estimativa em unidades arbitrárias, do calor gerado total até o tempo  $t$ , por massa de cimento presente.

A figura 1 mostra um esquema do sistema de NCDTA montado. O método utilizado para o estudo foi desenvolvido pelo Prof. Dr. Jo Dweck, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e maiores detalhes dos fundamentos e operação estão publicados em Dweck et al. (2003). Como mostra a figura, o sistema é formado por um copo de polipropileno, dentro do qual é colocada a amostra em um copo de poliestireno expandido com tampa. Termopares são inseridos nas amostras através das tampas dos copos. Existem 3 unidades de amostras e uma na qual é colocada a referência. Uma interface Vernier Lab Pro conecta os termopares ao computador que processa os dados da temperatura. As matérias-primas foram pesadas e permaneceram ao lado do equipamento 24 horas antes do início do experimento para que todo o material se encontrasse à mesma temperatura.

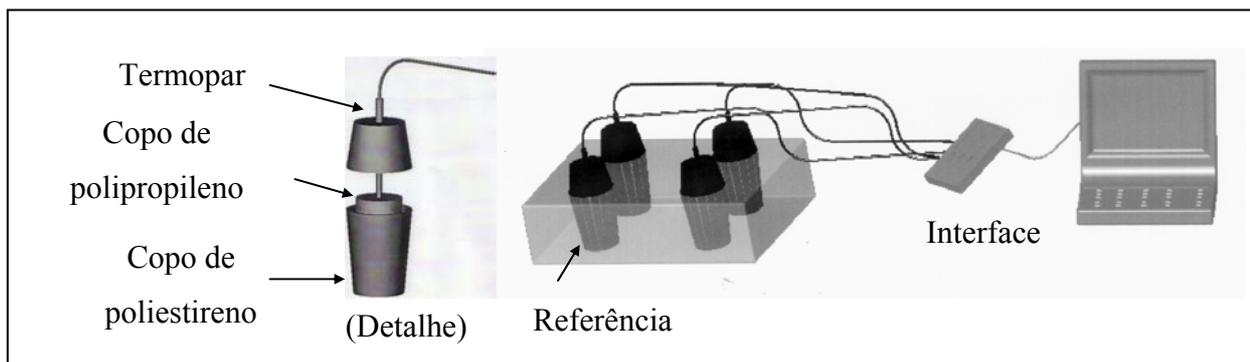


Figura 9.1 Sistema NCDTA.

## 9.1 Resultados e discussão

### 9.1.1 Resíduo de curtume solidificado em cimento

Para o estudo específico da influência do resíduo de curtume na hidratação do aluminato tricálcico, analisou-se a formulação AT, contendo aluminato comercial e o resíduo pelo mesmo experimento. O aluminato utilizado é comercial, seco em pó, comercialmente chamado Secar 51, cuja especificação e composição dadas pelo fabricante está na Tabela 9.1.

Tabela 9.1 Composição química do aluminato tricálcico.

Característica	Valor garantido (%)	Valor do Lote (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>50	52,6
CaO	<40,0	37,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<2	1,5

As formulações utilizadas para o estudo do comportamento do resíduo na hidratação do aluminato tricálcico encontram-se na Tabela 9.2.

Tabela 9.2 Formulações do sistema aluminato tricálcico comercial com água e resíduo analisadas.

Formulação	Água Destilada (g)	Aluminato tricálcico comercial (g)	Resíduo de curtume contendo cromo (g)
Alum	60	100	-
AT	60	100	15

A figura 9.2 apresenta as curvas NCDTA das amostras Alum e AT, contendo aluminato tricálcico e resíduo.

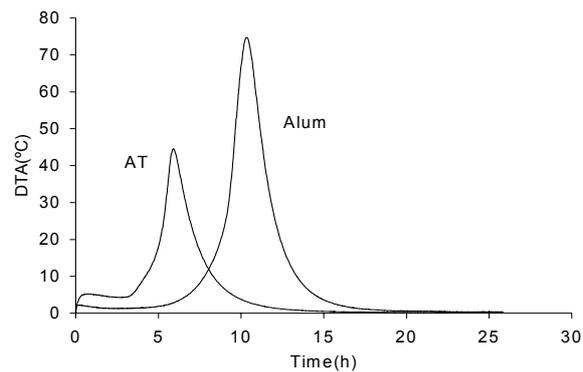


Figura 9.2 Curvas NCDTA de amostras de aluminato tricálcico com água (Alum) e com resíduo de curtume (AT).

De acordo com a Figura 9.2, a comparação do comportamento do resíduo com o aluminato tricálcico quando misturado com água pode ser realizada, indicando que a presença do resíduo acelera a hidratação do aluminato tricálcico. O pico da amostra de aluminato puro ocorre após 11 horas da mistura com água. Quando o resíduo é adicionado ao sistema, esse mesmo pico vai para 6 horas. Outra observação importante é que a presença do resíduo diminui a temperatura máxima de reação de hidratação chegando-se a praticamente metade da temperatura máxima da amostra pura.

Observa-se dessa forma que o resíduo, no estudo da hidratação do aluminato tricálcico, que é um dos componentes do cimento, acelera a reação liberando mais calor até às 10 horas de hidratação que se igualam ao final de 16 horas. Muito provavelmente esta aceleração se deve à presença de sulfato de cálcio no resíduo, que participa da formação de mais etringita. Após as análises preliminares, inicialmente estudou-se o comportamento das argilas na matriz de cimento sem o resíduo, cujas formulações estão descritas na Tabela 3.3.

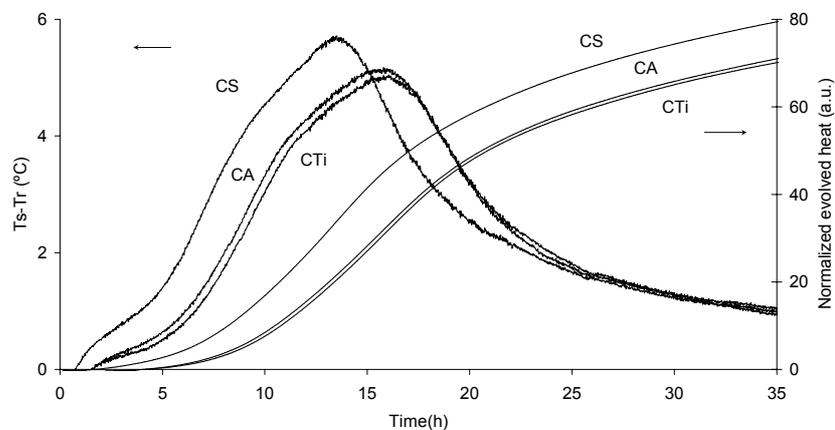


Figura 9.3 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo normalizados pela massa de cimento das pastas de cimento (CA) e de cimento com as argilas comerciais: bentonita sódica (CS) e organofílica (CTi).

A hidratação do cimento Portland ocorre com uma série de reações químicas, como já foi observado anteriormente, devido a presença da água no sistema. Nos primeiros 10 minutos de hidratação, aparece um pico exotérmico pelas reações de formação de C-S-H e etringita, principalmente deste último produto que provoca o recobrimento de partículas de cimento não hidratadas. Após algumas horas, há uma rápida hidratação do silicato tricálcico, formando tobermorita e hidróxido de cálcio, com um pico máximo após 10 horas. Em seguida a taxa de calor gerada no processo vai diminuindo gradualmente (Swaddiwudhipong, Chen e Zhang, 2002).

O gráfico de análise do comportamento das argilas comerciais no processo de hidratação do cimento mostra que há uma influência maior da argila bentonítica. Ela acelera as reações de hidratação apresentando um pico máximo de diferença de temperatura após 14 horas de hidratação aproximadamente, enquanto que o cimento hidratado tem esse pico a 16 horas do tempo de cura. A presença da argila organofílica gera um pequeno retardamento na hidratação em cerca de 30 minutos com relação a CA. Esse efeito foi observado também no estudo de Dweck et al. (2003). Os resultados de calor acumulado normalizado mostram que o calor gerado pela formulação CS é superior às outras pelo fato desta formulação gerar uma maior diferença de temperatura entre a amostra e referência, de quase 1°C de diferença com relação a CA e CTi para um mesmo período de hidratação.

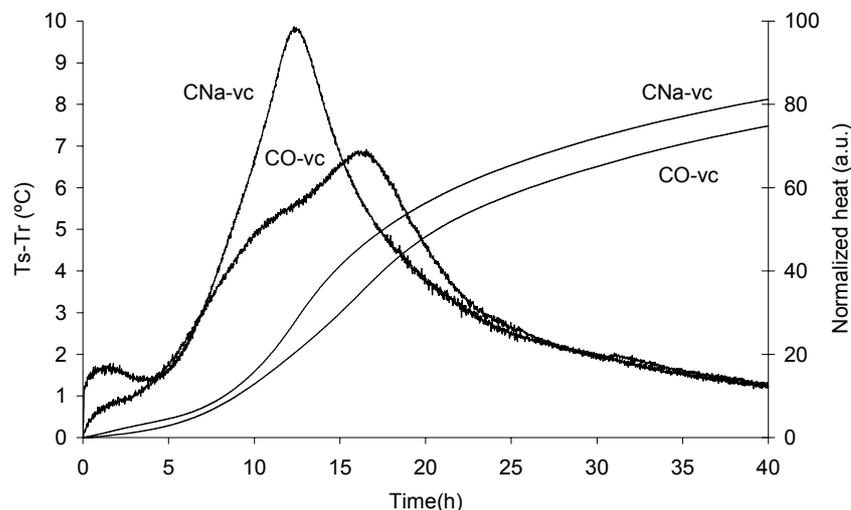


Figura 9.4 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas modificadas CNa-vc e CO-vc.

No caso das argilas modificadas o mesmo comportamento foi observado. A bentonita sódica (CNa-vc) apresentou um maior desprendimento de calor com relação a organofílica

(CO-vc) e com um pico máximo após 11 horas de hidratação, enquanto que a argila CO-vc manteve-se com comportamento similar à amostra apenas de cimento (CA).

A bentonita sódica consome parte da água de hidratação do cimento pela sua característica hidrofílica. Como essa absorção envolve liberação de calor, o aumento de temperatura conseqüente acelera as reações de hidratação do cimento. Quanto maior a quantidade de água no sistema, maiores são os poros capilares formados e mais facilmente ocorre a transferência de calor na matriz solidificada. Assim quando isto acontece, o calor gerado torna-se mais intenso e é liberado mais rapidamente, conforme explica Spence (1992).

Segundo Andriolo (1984) a hidratação dos compostos de cimento liberam calor imediatamente após o contato da água com os mesmos. A hidratação do aluminato tricálcico também deveria ocorrer dessa forma, mas devido à presença de sulfato de cálcio no cimento, a reação é retardada. Spence (1992) mostrou os calores liberados de hidratação, onde as reações de  $C_3A$  e de  $CaO$  com água liberam acima de 200cal/g enquanto que  $C_3S$  e  $C_2S$  liberam 12 e 62 cal/g. Este calor liberado pode ser observado logo nas primeiras horas de hidratação. O pequeno pico que aparece logo na primeira hora de hidratação corresponde às reações iniciais do  $C_3A$  na formação de etringita. Esse calor em seguida é reduzido pela presença do sulfato e o segundo pico ocorre devido às reações de  $C_3S$  na formação de tobermorita e dos aluminatos formando mais etringita (Mehta e Monteiro, 1994).

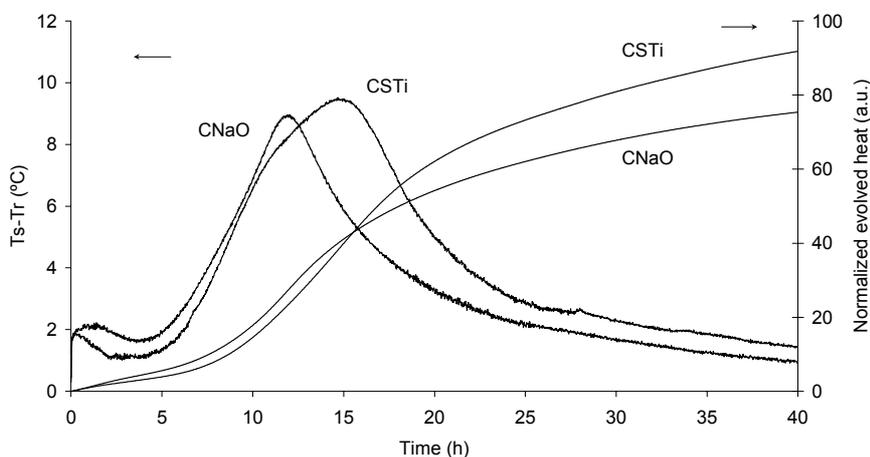


Figura 9.5 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas comerciais (CSTi) e modificadas (CNaO).

A Figura 9.5 apresenta as curvas NCDTA e de calor liberado durante a hidratação do cimento nas composições contendo as argilas comerciais e as modificadas em laboratório. Observa-se que ambas aceleram a hidratação do cimento logo nos primeiros minutos de

hidratação e no decorrer do tempo a aceleração da amostra CNaO é mantida, havendo um pico máximo de  $T_s - T_r$  após 11 horas. Já para CSTi essa aceleração inicial é reduzida, ocorrendo o pico máximo às 15,5 horas. O gráfico do calor liberado nas reações mostra que a amostra com argilas comerciais até 15,5 horas, libera-se um calor de hidratação ligeiramente menor do que o caso com argilas modificadas. Após esse período, seu calor liberado torna-se maior que para CNaO, mostrando que a taxa das reações de hidratação do cimento na amostra CSTi é maior, permanecendo mesmo a 40 horas de hidratação, acima da taxa de hidratação da amostra contendo argilas modificadas.

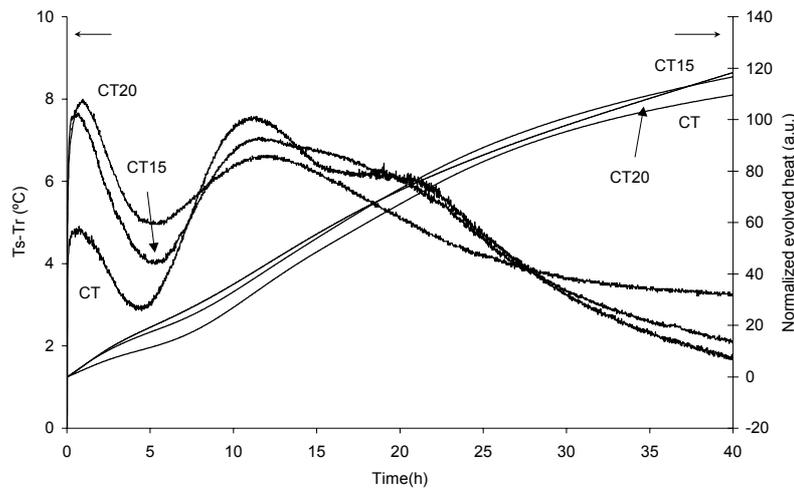


Figura 9.6 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas CT, CT15 e CT20 contendo 10, 15 e 20% de resíduo de curtume respectivamente.

Observando-se a Figura 9.6, é nítida a influência do resíduo de curtume na hidratação do cimento. O resíduo promove uma maior temperatura de reação no início do processo. De acordo com o estudo no capítulo 5 de análise de Difração de Raios X das amostras solidificadas, foram identificados compostos que comprovaram a reação do resíduo contendo cromo com os compostos de cimento, tanto com cálcio, quanto com alumínio e silício.

Quanto maior a quantidade de resíduo adicionada, maior o pico inicial, que ocorre nas primeiras horas de mistura do sistema com água, provavelmente devido ao aumento na quantidade de sulfato de cálcio hidratado presente no resíduo, aumentando a formação de etringita a partir da reação de hidratação do aluminato tricálcico com o sulfato de cálcio, logo nas primeiras horas analisadas. No segundo pico, referente à hidratação do silicato de cálcio, ocorre o inverso, havendo um pico maior para a formulação contendo menos resíduo, 10%. Provavelmente isso ocorre porque uma maior quantidade de água foi utilizada inicialmente

nas reações de hidratação do  $C_3A$  nas composições contendo mais resíduo e dessa forma, a reação de hidratação de  $C_3S$  pode ter sido reduzida por haver menor disponibilidade de água.

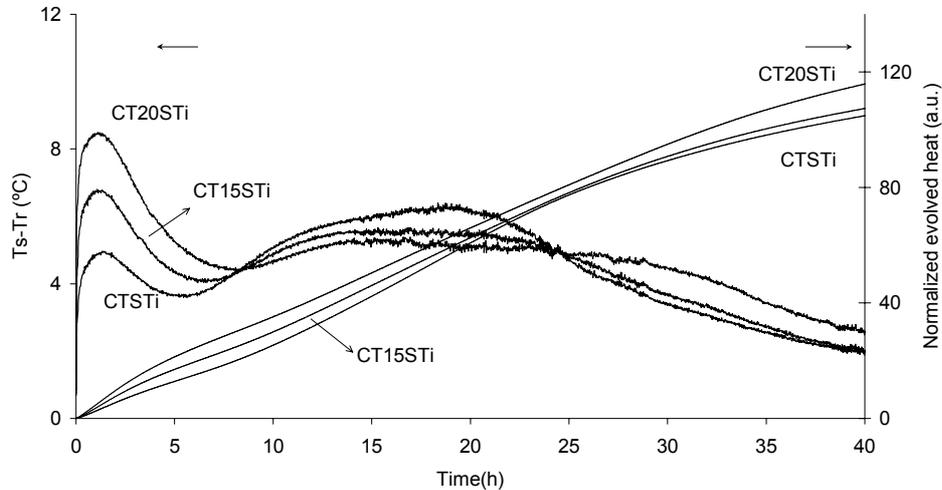


Figura 9.7 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas comerciais e resíduo de curtume, em porcentagens de 10, 15 e 20%.

No estudo da influência do sistema completo contendo resíduo e argilas observa-se que a influência do resíduo permanece. Quanto maior a sua quantidade aplicada, maior o calor liberado. O segundo pico, que se inicia após 5 horas ocorreu primeiramente com a amostra com 10% de resíduo, o que mostra que a massa do mesmo utilizada interfere nas reações de  $C_3S$  e  $C_3A$  esta provavelmente devido a presença de sulfato de cálcio no resíduo que retarda esta reação, formando etringita.

Esse resultado foi observado também no capítulo 5 de difração de raios X onde a etringita aparece em maior proporção quando o resíduo está presente com relação à amostra de cimento solidificada. Além disso, essa reação ocorre bem lentamente até aproximadamente 25 horas após o início da pega do cimento.

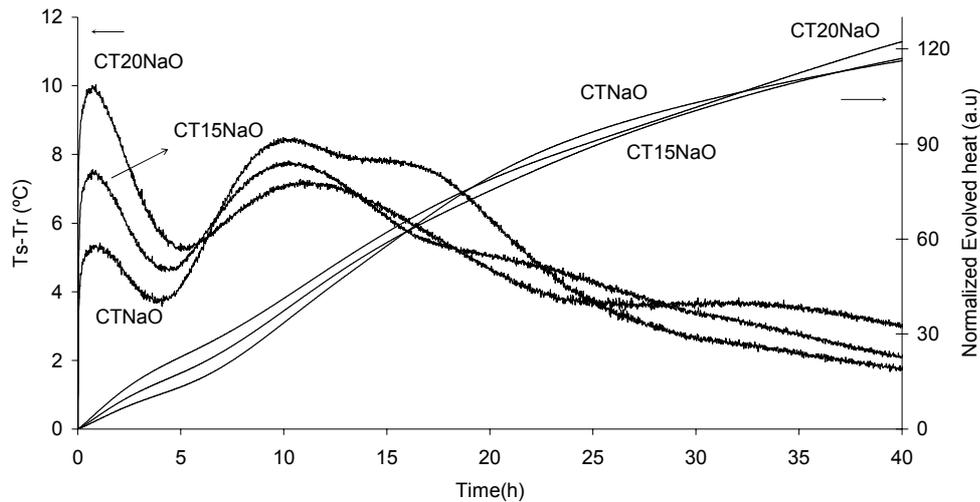


Figura 9.8 Curvas NCDTA e calor acumulado envolvido na reação em função do tempo, normalizados pela massa de cimento das amostras solidificadas contendo argilas modificadas e resíduo em porcentagens de 10, 15 e 20%.

As curvas NCDTA das amostras contendo resíduo e argilas modificadas (organofílicas) mostram que o comportamento foi semelhante às amostras com argilas comerciais. A influência da presença do resíduo é muito maior quando comparado às argilas comerciais e modificadas. O aumento inicial da diferença de temperaturas é em função do aumento da quantidade de resíduo aplicada. Após 6 horas de hidratação, esse efeito é invertido, muito provavelmente pela menor disponibilidade de água já consumida anteriormente. Cabe observar que o calor total gerado após 40 horas de hidratação é muito similar, independentemente do teor de resíduo presente.

#### 9.1.2 Resíduo sólido do escoamento da água de chuva em estradas

No estudo deste resíduo foram preparadas e analisadas inicialmente amostras de controle para comparação do efeito do mesmo na matriz solidificada, cujas composições estão na Tabela 3.3. Os resultados encontram-se na figura 9.9.

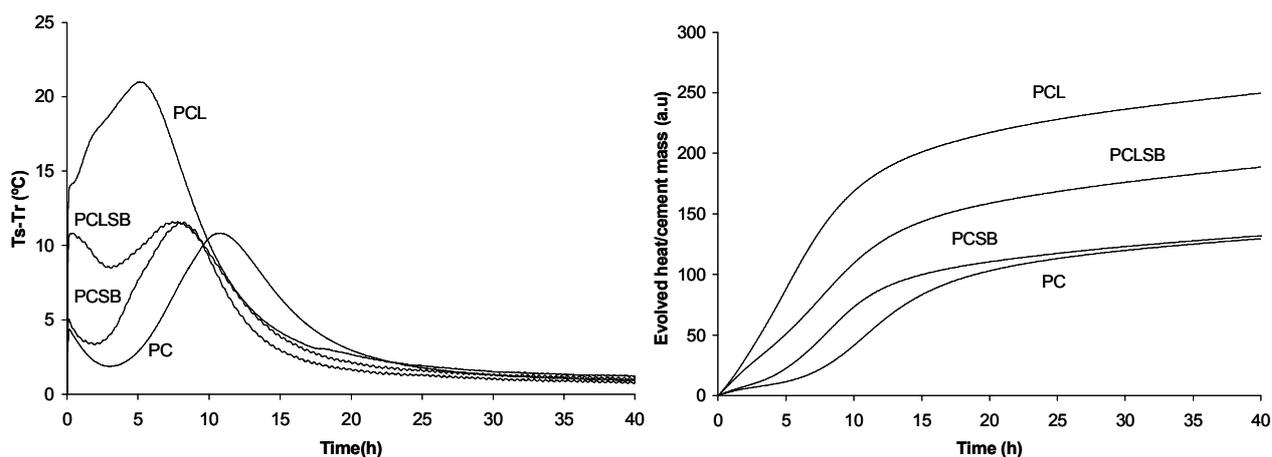


Figura 9.9 Curvas NCDTA das amostras de controle considerando-se a diferença de temperaturas e o calor normalizado com relação à massa de cimento.

De acordo com Dweck et al. (2001), Zhou e Beaudion (2003) e Gilliam e Wiles (1992) o primeiro pico em curvas calorimétricas similares como as mostradas acima, no caso da amostra PC, é uma combinação de reações iniciais exotérmicas, como a hidratação de aluminato e silicato de cálcio que ocorre nos primeiros minutos de mistura com a água. O segundo pico principal é devido a hidratação silicato de cálcio conforme foi explicado nos resultados para o resíduo de curtume. A amostra com cimento PC apresentou esse maior pico após 11 horas de hidratação.

As amostras contendo cal não hidratada apresentam um comportamento diferente. Devido a sua hidratação ser exotérmica, formando  $\text{Ca(OH)}_2$ , a amostra apresentou um aumento de temperatura logo nos primeiros minutos de mistura, havendo um efeito acelerador nas reações de hidratação do cimento. Dessa forma, a amostra PCL apresentou o maior pico na diferença de temperaturas, de aproximadamente  $21^\circ\text{C}$  após 5 horas da mistura com água.

De acordo com Boynton (1980) a cal não hidratada em contato com água reage rapidamente formando  $\text{Ca(OH)}_2$ , e a velocidade de hidratação está relacionada ao aumento da temperatura. Os principais fatores que influenciam a taxa de hidratação são:

- Pureza: quanto maior a quantidade de impurezas na cal não hidratada, menor será a velocidade de hidratação;
- Quantidade de MgO presente: o composto MgO apresenta um efeito retardante na hidratação da cal, como ocorre na hidratação da cal de dolomita;
- Tamanho de partícula: a cal moída em tamanhos menores, aumenta a velocidade de reação;

- Quantidade de água: o aumento na quantidade de água retarda a velocidade de hidratação;
- Agitação: aumenta a velocidade e a dispersão da cal no sistema com água.

Com a presença de SB observa-se também esse efeito acelerador mas em menores proporções mas que pode ser observado pela redução do tempo onde ocorreu o maior pico, ou seja 1 hora antes comparada a PC. O calor normalizado envolvido nas reações mostrou-se de acordo com o esperado pela análise das curvas NCDTA, apresentando a seguinte seqüência de aumento de calor gerado acumulado após 40 horas de hidratação: PC<PCSB<PCLSB<PCL.

As amostras solidificadas contendo a fração fina do resíduo estão representadas a seguir em 2 gráficos, considerando-se as composições contendo 20% de cimento e as com 30% da massa de resíduo. O calor acumulado envolvido em cada caso está apresentado nas figuras 9.13 e 9.14.

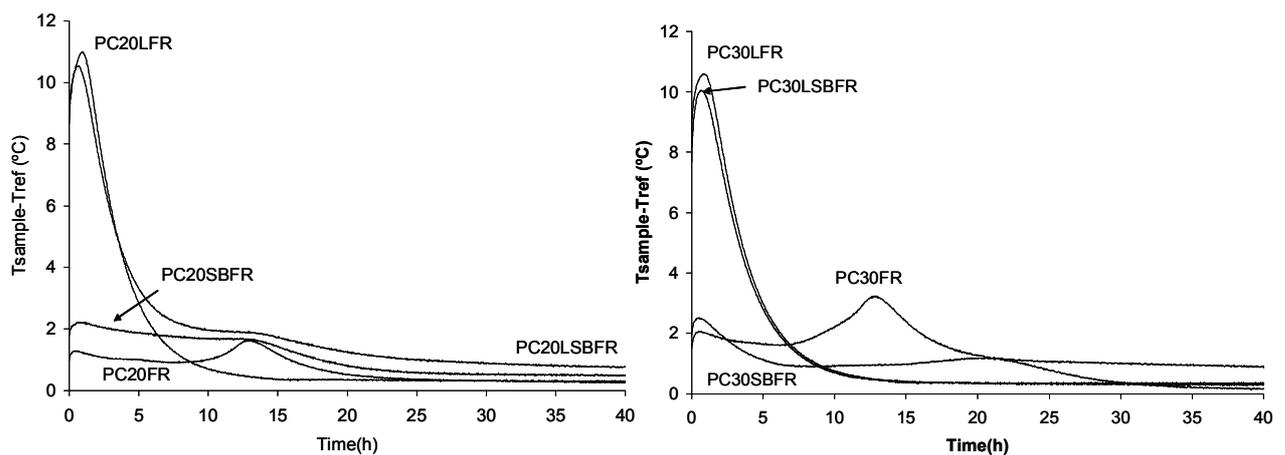


Figura 9.10 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo fração fina de resíduo FR e respectivamente 20 e 30% de cimento da massa deste.

Nas amostras contendo FR observou-se o mesmo comportamento entre as amostras com diferentes quantidades de cimento. No caso das composições PC20LFR e PC30LFR houve uma aceleração da hidratação pela presença da cal mas com um pico menor de Ts-Tr do que para PCL.

As amostras PC20FR e PC30FR apresentaram o segundo pico no mesmo período, entre 10 e 15 horas. A intensidade dos mesmos foi diferente: quase 2°C para PC20FR e 3°C para PC30FR, o que era esperado, considerando-se o aumento na massa de cimento adicionada à mistura. Mesmo para as composições contendo cal e bentonita observa-se a aceleração do processo de hidratação. Já as amostras com SB e FR, PC20SBFR e PC30SBFR, aparentemente não apresentaram qualquer pico considerável.

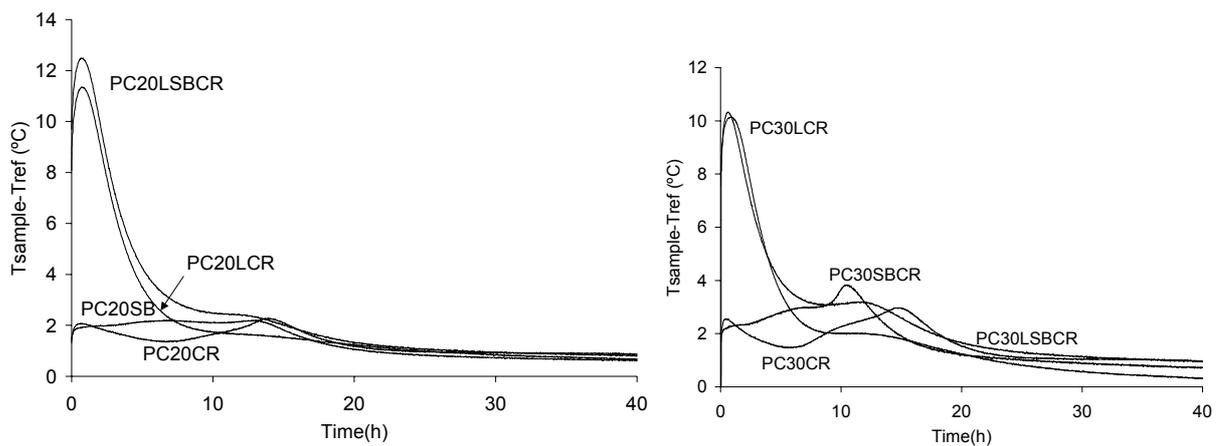


Figura 9.11 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo fração grossa de resíduo e respectivamente 20 e 30% de cimento.

Analisando-se os resultados para a fração grossa com composições contendo 20% de cimento, observa-se que a amostra PC20CR apresenta seu maior pico após 13 horas de hidratação enquanto que PC20SBCR mostrou uma pequena aceleração inicial até esse mesmo período e não foi observada a formação de um pico máximo de  $T_s - T_r$  provavelmente devido a outros efeitos exotérmicos ocorridos ao mesmo tempo por outras reações.

No caso das amostras com PC30CR e PC30SBCR o comportamento foi o mesmo comparado às de 20%, mas com uma diferença de temperatura maior devido ao aumento da massa de cimento presente no sistema chegando a aproximadamente 20 e 30% respectivamente da diferença de temperatura da amostra com cimento apenas (PC) o que é proporcional a quantidade de cimento utilizada. As formulações PC20LSBCR e PC30LSBCR tiveram os maiores picos e o decaimento da diferença de temperatura é mais lento do que as amostras com cal.

De uma forma geral, a seqüência das formulações com relação ao calor liberado normalizado é: PC20LSBCR > PC20LCR > PC20SBCR > PC20CR, com o mesmo comportamento para amostras com 30% de cimento.

Comparando-se FR e CR não são observadas grandes diferenças, o comportamento em todos os casos foi parecido apenas com algumas pequenas diferenças entre o efeito Ts-Tr.

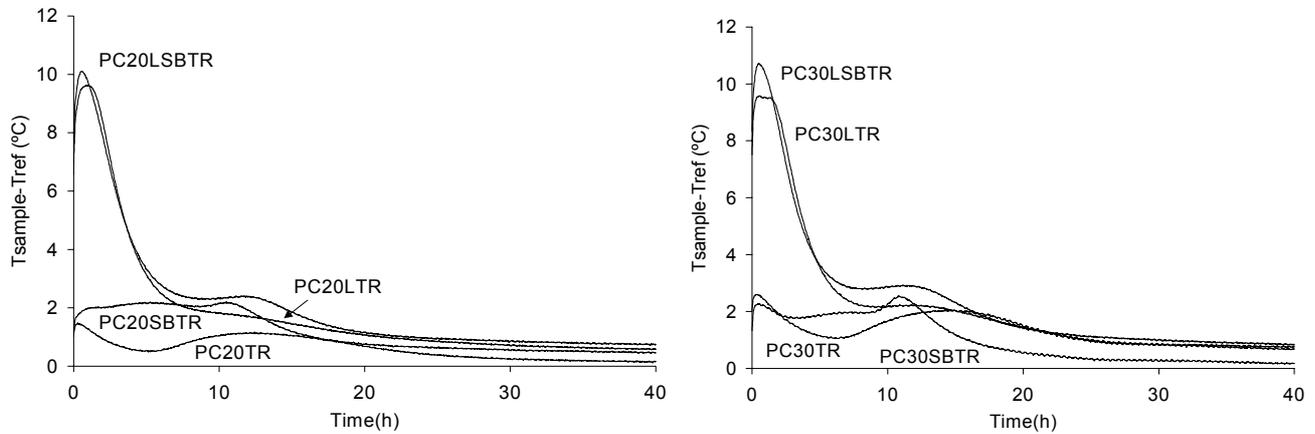


Figura 9.12 Curvas NCDTA das amostras solidificadas contendo resíduo com fração total e respectivamente 20 e 30% de cimento.

As curvas de NCDTA das amostras contendo resíduo total original sem separação de tamanho de partículas, mostram que as formulações PC20SBTR e PC30SBTR apresentaram um pequeno efeito inicial comparado a amostra de controle, ocorrendo após 11 horas com 2,5°C de diferença. O aumento na quantidade de cimento, como ocorreu para FR e CR, aumentou a diferença de temperatura nas composições, havendo um maior efeito exotérmico.

As amostras PC20LSBTR e PC20LTR apresentaram aproximadamente o mesmo pico de hidratação mas PC20LSBTR após 5 horas teve um decaimento mais lento. As mesmas amostras mas com 30% de cimento tiveram um comportamento parecido, mas com um aumento de 0,5°C no pico inicial.

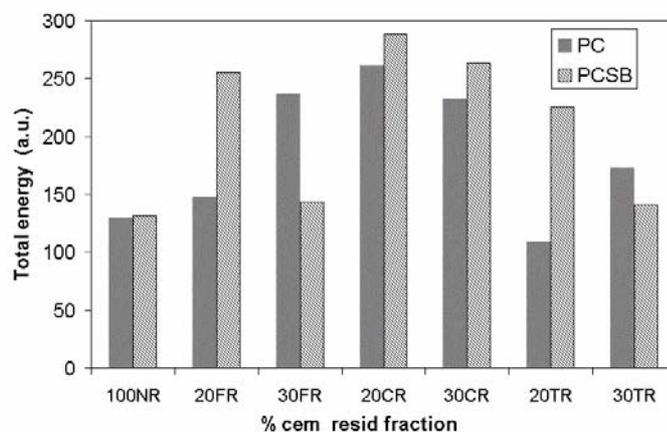


Figura 9.13 Calor envolvido total para amostras sem cal para cada composição com e sem bentonita.

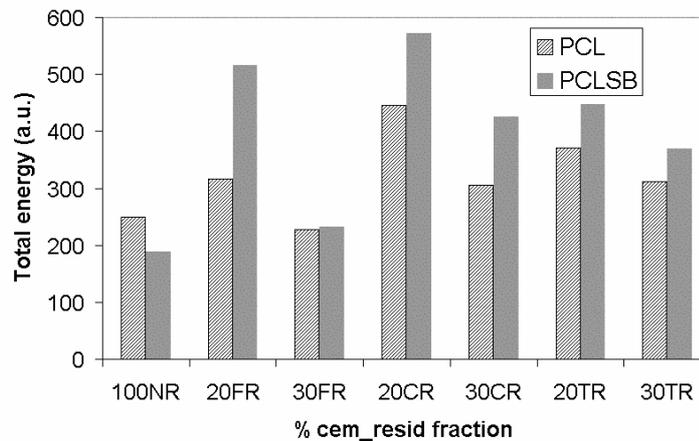


Figura 9.14 Calor envolvido total para amostras com cal, com e sem bentonita.

Os valores acumulados estimados totais para cada amostra sem cal, com e sem bentonita estão representados na figura 9.13e as amostras com cal estão representados na figura 9.14. Os resultados foram agrupados da seguinte forma: a figura 9.13 contém os resultados para as amostras para as frações fina, grossa e sem separação das amostras, agrupando-se para a mesma fração de resíduo as formulações contendo ou não bentonita sódica e na figura 9.14 estão representados os resultados para as amostras com cal e contendo ou não bentonita. A amostra de controle PC também foi considerada para efeito de comparação. Assim, por exemplo a composição 20FR para a coluna PCSB refere-se à amostra originalmente denominada PC20SBFR.

Pelos gráficos acima se pode observar que a presença da bentonita sódica gerou um maior calor de hidratação do cimento acelerando o processo e com um aumento de 72% aproximadamente no calor acumulado até 40 horas de hidratação na formulação PC20SBFR comparada a PC20FR. Esse grande aumento de calor gerado também foi observado na amostra PC20SBTR. Comparando-se as amostras contendo resíduo com a de controle PC e PCSB nota-se que na maioria dos casos a energia total foi maior, havendo assim a influência do próprio resíduo na hidratação do cimento.

Na figura 9.13 onde se encontram as composições contendo cal observa-se o grande aumento do calor acumulado. A presença da argila novamente alterou esse calor ainda mais para as amostras contendo resíduo. Esse fato não foi observado para a formulação PCSB que como mostra a figura 9.1 houve uma aceleração inicial maior para PCL que foi comprovada pelas amostras contendo resíduo, mas para as formulações com bentonita o decaimento da temperatura é mais lento do que apenas com cal, havendo assim um maior desprendimento de

calor nas amostras com cal e argila, indiferentemente do tamanho do resíduo, do que com cal apenas.

Como foram mostrados nos capítulos referentes às análises por difração de raios X e ressonância magnética nuclear, o resíduo independentemente do tamanho de partícula, interfere na hidratação formando diversos compostos com os metais pesados presentes e neste estudo observou-se que esses compostos modificam o comportamento do cimento em termos de calor gerado durante a hidratação do mesmo.

## **9.2 Conclusões parciais**

As principais conclusões do estudo das amostras a serem solidificadas em cimento contendo resíduos estão apresentadas a seguir.

O resíduo de curtume no estudo da hidratação do aluminato tricálcico, que é um dos componentes do cimento, acelera a reação liberando mais calor. A argila bentonítica acelera o processo de hidratação do cimento. A bentonita sódica consome parte da água de hidratação do cimento pela sua característica hidrofílica. Como essa absorção envolve liberação de calor pode-se notar que conseqüentemente acelera as reações de hidratação do cimento. Quando as argilas comerciais e modificadas foram estudadas juntas, observou-se que ambas aceleram a hidratação do cimento logo nos primeiros minutos de hidratação e no decorrer do tempo a aceleração da amostra CNaO é mantida, enquanto que para CSTi essa aceleração inicial é reduzida no decorrer do tempo.

O resíduo promove uma maior temperatura de reação no início do processo. De acordo com o estudo no capítulo 5 de análise de Difração de Raios X das amostras solidificadas, foram identificados compostos que comprovaram a reação do cromo com os compostos de cimento, tanto com cálcio, quanto com alumínio e silício. Quanto maior a quantidade de resíduo adicionada, maior o calor de hidratação do cimento liberado.

As amostras contendo resíduo e argilas modificadas mostram que o comportamento foi semelhante às amostras com argilas comerciais. A influência do resíduo é muito maior quando comparado às argilas comerciais e modificadas. O aumento da diferença de temperaturas inicial é em função do aumento da quantidade de resíduo aplicada.

No caso do resíduo sólido de escoamento de água de chuva de estrada, observou-se que a fração grossa de resíduo aumenta a ocorrência de diversas reações de hidratação, mais do que para a fração fina e em ambos existem componentes que reagem durante o processo de

hidratação, comprovando as análises de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear.

Como se notou também para o resíduo de curtume, a bentonita presente nas pastas tem um efeito acelerador nas reações de cimento.

A cal apresenta uma hidratação exotérmica acelerada que ocorre já na mistura da mesma com a água e dessa forma acelera as reações do cimento independentemente da presença ou não do resíduo. Quando a cal está presente com a argila esse efeito é ainda maior, havendo um maior desprendimento de calor que ao final de 40 horas a energia acumulada é maior.

O aumento da massa de cimento aplicada às amostras com resíduo aumenta o calor gerado e maior é a diferença de temperatura com relação à referência. Considerando-se que foram adicionados de 20 e 30% de massa total de cimento com relação ao resíduo, a diferença de temperatura da amostra com resíduo com cimento é proporcional à quantidade da amostra com apenas cimento (PC) de cimento, ou seja de 20 a 30% do valor original da amostra de controle.

O estudo por análise térmica diferencial não convencional para os resíduos de curtume e do escoamento da água de chuva em estradas mostrou que é possível analisar em termos de variação de temperatura em função do tempo o comportamento do cimento juntamente com o resíduo e os aditivos desde o início das reações de hidratação até 40 horas. A análise térmica diferencial e termogravimétrica por sua vez mostra os resultados das mesmas amostras mas para um período maior de hidratação, que foi de 28 dias. Esse estudo está mostrado no capítulo a seguir.

## 10 ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS POR ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

### 10.1 Metodologia

O estudo térmico do comportamento dos resíduos na matriz de cimento foi realizado utilizando aparelho de análises térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas TA Instruments, modelo SDT2960, de 35 a 1000°C, usando vazão de 100mL.min<sup>-1</sup> de ar, como gás de purga, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. A amostra de referência foi  $\alpha$ -alumina e a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 15mg. As análises das pastas foram realizadas com uma etapa de secagem prévia da amostra a 35°C por 1 hora, para eliminação da água não combinada.

Dentre os produtos formados na hidratação do cimento, o hidróxido de cálcio pode ser precisamente determinado na composição e dessa forma pode caracterizar o processo de hidratação. Existem diversos trabalhos em que se utiliza essa informação para o estudo de hidratação de cimento que pode ser influenciada pelas condições experimentais como tamanho da amostra, temperatura ambiente e taxa de aquecimento (Zelic, Rusic e Krstulovic, 2002).

Quando se utiliza análise termogravimétrica (TG) de pastas de cimento hidratado, uma forma de calcular e comparar resultados na mesma base é analisando-se a perda de massa devido às etapas de desidratação e decomposição das principais fases das amostras com diferentes graus de hidratação de cimento em base da massa calcinada final de amostra. Ao fim da análise, o resíduo da amostra de pasta de cimento hidratado calcinada tem a mesma composição de óxidos que a amostra de cimento não hidratado calcinada (Dweck et al. 2000a), e a equação abaixo pode ser usada para obtenção da perda de massa percentual em base calcinada ( $\Delta m_{i, cb}$ ):

$$\Delta m_{i, cb} = \frac{100 \times (\Delta m_{i, ib})}{R_{cem, ib}} \quad (10.1)$$

onde,

$\Delta m_{i, cb}$  = perda de massa percentual da etapa i, em base calcinada;

$\Delta m_{i, ib}$  = perda de massa percentual original da etapa i, na base em massa inicial da amostra;

$R_{cem, ib}$  = massa percentual do resíduo de calcinação do cimento a 900°C, obtida através de sua curva TG, em base a massa inicial da amostra.

Quando um rejeito ou aditivo é adicionado ao sistema cimento+água, a composição do resíduo final calcinado da amostra a 900°C é diferente da do cimento não hidratado calcinado. Neste caso, se k diferentes compostos são adicionados na formulação, a fração mássica dos óxidos do cimento no resíduo de calcinação a 900°C, em base a massa inicial ( $f_{bcem, ib}$ ), pode ser estimada pela equação:

$$f_{bcem, ib} = \frac{R_{cem, ib}}{(R_{cem, ib} + \sum_{k=1}^K X_k \times R_{k, ib})} \quad (10.2)$$

onde,

$R_{k, ib}$  = massa percentual do resíduo do aditivo e/ou rejeito k a 900°C, obtida a partir de sua curva TG em base a sua massa inicial;

$X_k$  = porcentagem em massa do aditivo k na formulação.

Assim, para obter massa percentual do resíduo de calcinação do cimento em análise TG de amostras contendo cimento e outros compostos (resíduo e/ou aditivo) na mesma base de cimento calcinado, a equação 10.3 deve ser utilizada:

$$R_{cem, ef, ib} = R_{i, ib} \times f_{bcem, ib} \quad (10.3)$$

onde,

$R_{cem, ef, ib}$  = massa percentual efetiva do resíduo de calcinação do cimento a 900°C;

$R_{i, ib}$  = massa percentual do resíduo da amostra a 900°C, obtida pela curva TG, em base à massa inicial.

Para exemplificar a memória de cálculo, são apresentados dois exemplos:

Formulação CTNaO:

$R_{cem, ib} = 93,45\%$  (determinado graficamente);

$R_{Na, ib} = 80,97\%$ ;  $R_{O, ib} = 67,74\%$ ;

$R_{resíduo, ib} = 71,57\%$

$R_{CTNaO, ib} = 64,85\%$

Como foram adicionados 5% da argila bentonítica modificada (Na), 5% de argila organofílica preparada (O) e 10% de resíduo de curtume (T), tem-se pela equação 10.2 a fração de óxidos do cimento.

$$f_{bcem, ib} = 93,45 / [93,45 + (0,05 \times 80,97 + 0,05 \times 67,74 + 0,10 \times 71,57)] = 0,86$$

e assim:  $R_{cem, ef, ib} = 64,85 \times 0,86 = 56,09\%$ .

Da mesma forma calcula-se para PC20FR:

$R_{cem, ib} = 99,19\%$ ;  $R_{FR, ib} = 88,18\%$  e  $R_{PC20FR, ib} = 73,73\%$ .

Adicionou-se 20% de cimento com relação à massa de resíduo fração fina (FR), assim:  
 $f_{b\text{ cem, ib}} = (0,2 \times 99,19) / [(0,2 \times 99,19) + 88,18] = 0,18$

e:  $R_{\text{cem, ef,ib}} = 73,73 \times 0,18 = 13,54\%$ .

Nos casos de amostras solidificadas com produtos adicionados, para se calcular a perda de massa percentual em base calcinada para cada fase de decomposição usa-se a equação 10.1, substituindo-se  $R_{\text{cem, ib}}$  por  $R_{\text{cem, ef,ib}}$ .

## 10.2 Resultados e discussão

As Figuras 10.1 a 10.12 apresentam os resultados da análise térmica de amostras relativas ao estudo do resíduo de curtume. As Figuras 10.13 a 10.19 apresentam os resultados referentes ao estudo do resíduo sólido de escoamento da água de chuva em estradas.

### 10.2.1 Resíduo de curtume

As curvas de análise termogravimétrica das matérias-primas estão representadas pelas Figuras 10.1 a 10.6.

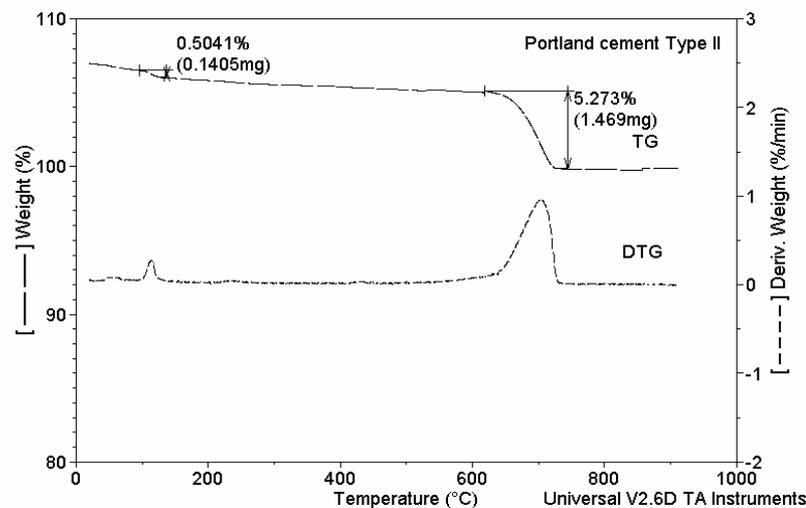


Figura 10.1 Curvas TG/DTG da amostra de cimento Portland tipo II não hidratado. Gráfico em base calcinada.

A figura do cimento Portland mostra que de 100 a 120°C há uma perda de massa devido à desidratação do cimento. Dessa forma há uma quantidade em torno de 0,5% referente à massa de água combinada presente na amostra, que corresponde à perda de água de hidratação de sulfato de cálcio presente. O pico da DTG entre 600 e 700°C representa a perda de massa devido a descarbonatação. A massa perdida, de cerca de 5%, refere-se à perda de CO<sub>2</sub> do CaCO<sub>3</sub> presente na composição do cimento.

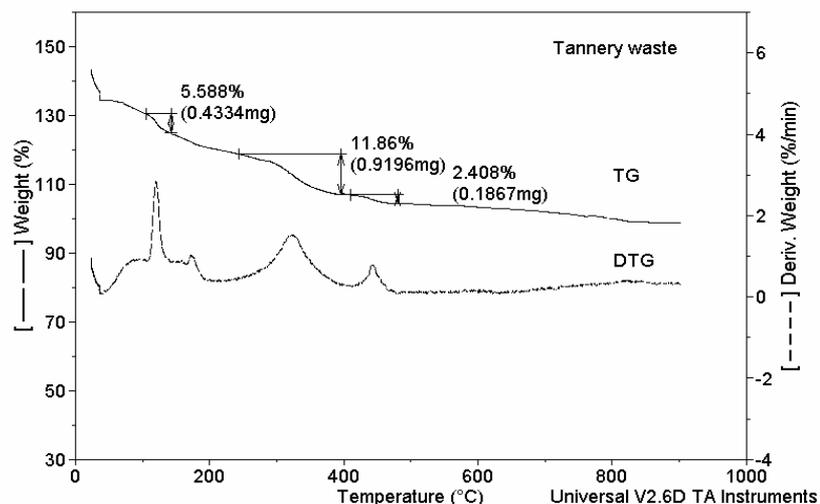


Figura 10.2 Curvas TG/DTG da amostra de resíduo de curtume seco. Gráfico em base calcinada.

Pelas curvas de TG e DTG do resíduo de curtume pode-se observar que durante a primeira etapa de análise, entre 35 e 100°C há uma perda de massa devido à água residual na amostra. Entre 120°C e 160°C há uma perda de massa de decomposição do sulfato de cálcio dihidratado que está presente no resíduo, como apresentou Dweck et al. (2000b) que é mais evidenciada pelo pico DTG. Entre 200 e 500°C, ocorre uma perda de massa devido à decomposição da matéria orgânica e a desidroxilação dos hidróxidos presentes na amostra. Essa perda da matéria orgânica é em parte acentuada pela queima dos compostos organometálicos presentes.

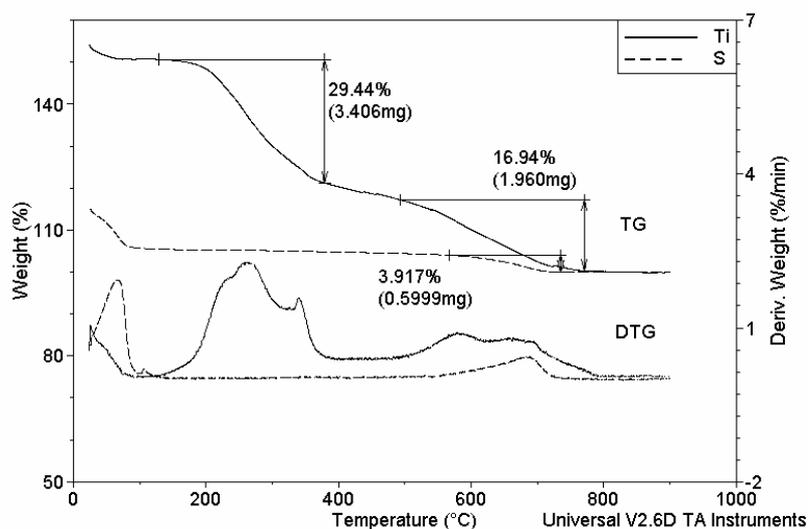


Figura 10.3 Curvas TG/DTG da amostra das argilas bentonítica (S) e organofílica (Ti) comerciais. Gráfico em base calcinada.

Na análise da argila organofílica comercial pode-se notar a decomposição e volatilização da matéria orgânica presente na amostra através de uma cadeia carbônica de quaternário de amônio existente entre as camadas. Essa decomposição e queima inicial ocorre entre 200 e 400°C. Após a segunda etapa de queima da matéria orgânica, que ocorre entre 500 e 600°C, observa-se a desidroxilação seguindo-se o fim da queima do produto carbonoso ainda residual entre 600 e 700°C.

A argila bentonítica comercial apresenta uma perda de água inicial entre 35 e 100°C. A argila mesmo estando em pó apresenta uma certa umidade que pode ser observada. Entre 500 e 700°C ocorre a desidroxilação da amostra.

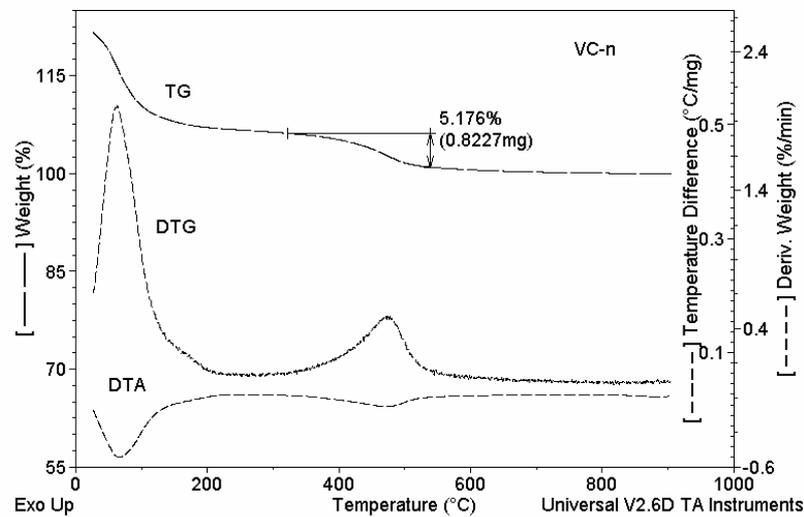


Figura 10.4 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila Verde Clara natural. Gráfico em base calcinada.

A umidade presente na amostra em pó da argila Verde Clara natural moída pode ser observada na Figura 10.4 através da perda de massa entre 35 e 130°C. Essa perda é bem observada pelo pico de DTG e seu efeito endotérmico pela curva da análise térmica diferencial, DTA. Em seguida ocorre a desidroxilação da amostra pela perda de água estrutural de 350 a 500°C. Um pequeno pico endotérmico é observado nesse intervalo de temperatura. Observa-se que esta argila desidroxila-se em faixa de temperatura bem menor do que a argila bentonítica comercial da Figura 10.3.

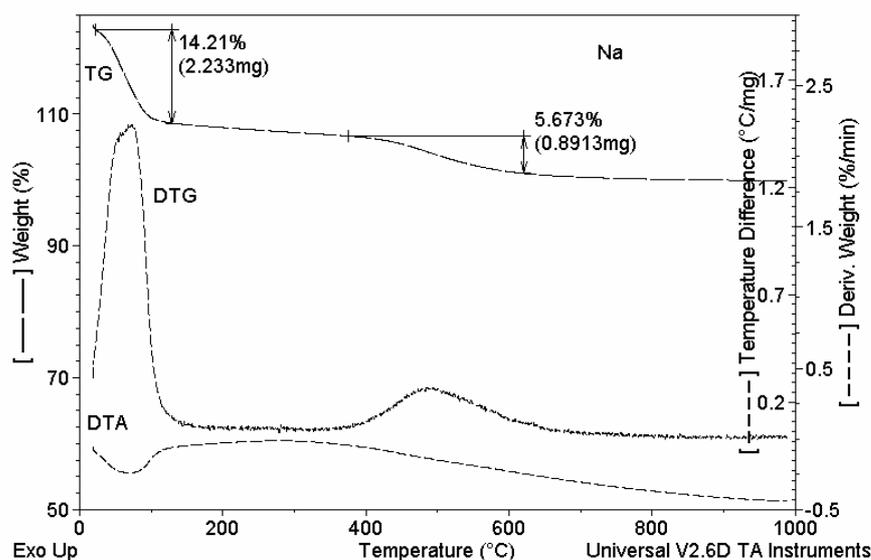


Figura 10.5 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila verde clara modificada com sódio. Gráfico em base calcinada.

Após a troca catiônica dos cátions trocáveis da argila original por sódio não são observadas mudanças significativas com relação à análise térmica, apresentando a perda de massa pela água livre na amostra e um pico de desidroxilação entre 400 e 600°C, conforme mostradas na Figura 10.5.

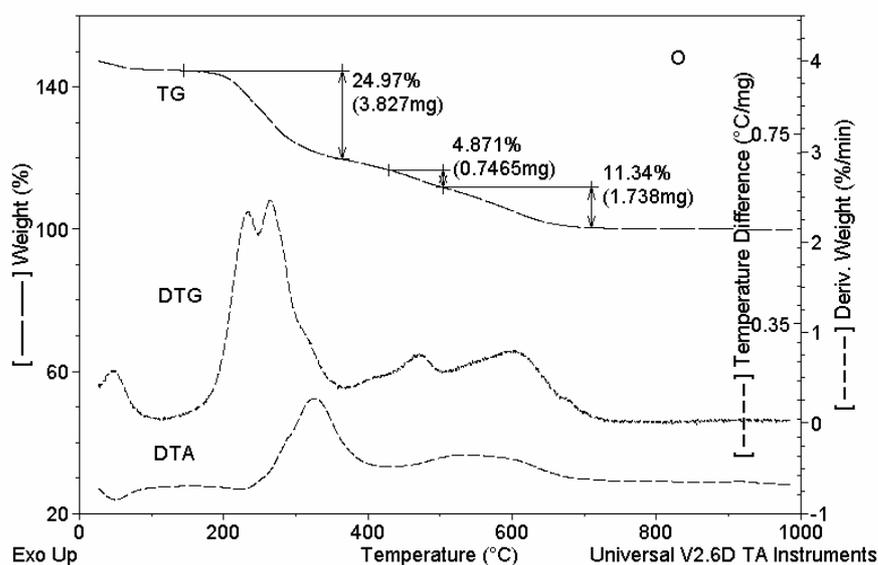


Figura 10.6 Curvas TG/DTG/DTA da amostra da argila verde clara modificada para organofílica. Gráfico em base calcinada.

No caso da argila submetida à troca catiônica por um radical orgânico, o comportamento térmico da mesma apresenta-se diferente da amostra original. Inicialmente

ocorre a perda de água livre entre 35 e 100°C. Entre 200 e 400°C há a redução da massa pela perda da matéria orgânica por decomposição, volatilização e queima. Essa perda ocorre em diversas etapas, dependendo do material orgânico presente, e neste caso, observam-se 2 picos na curva de DTG. O efeito causado pela matéria orgânica pode ocorrer com picos exo e endotérmicos. Na figura observa-se aparentemente apenas um pico exotérmico na região onde ocorre o 2º DTG e um 3º pico DTG superposto. Devido ao fato de que há um efeito endotérmico da segunda etapa ocorrendo juntamente mas com efeito muito menor, este se anula no resultado dos efeitos térmicos mostrados pela curva DTA. A desidroxilação ocorre entre 400 e 500°C e em seguida há a fase final de queima entre 500 e 600°C caracterizado por um efeito resultante exotérmico anterior. Notam-se semelhanças dessa análise com a argila organofílica comercial.

As amostras solidificadas estão analisadas a seguir.

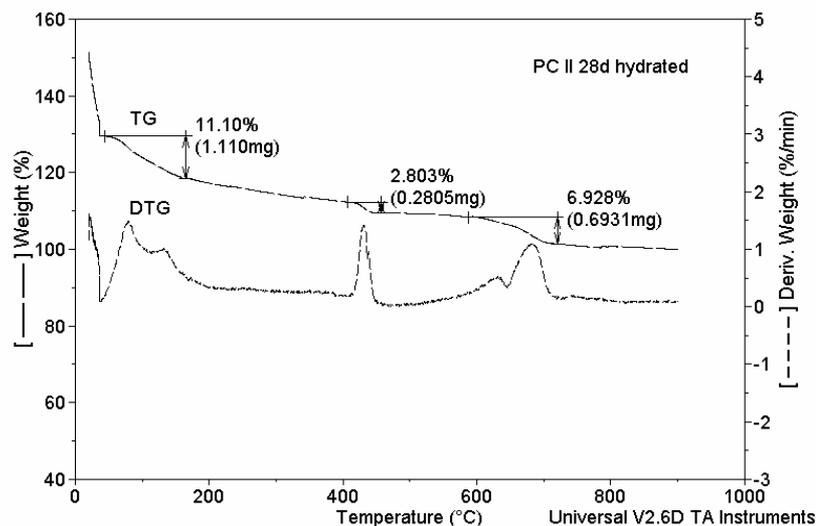


Figura 10.7 Curvas TG/DTG da amostra do cimento Portland com 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

A Figura 10.7 mostra que o cimento hidratado perde massa entre 60 e 200°C devido à desidratação das fases tobermorita,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , (formada pela hidratação do silicato de cálcio) e etringita,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (formada pela hidratação do aluminato tricálcico), que ocorre nessa ordem, segundo Dweck et al. (2002; 2000b). A 400°C inicia-se a desidroxilação do hidróxido de cálcio que termina a 450°C e em seguida ocorre a decarbonatação em duas etapas, entre 550 e 730°C devido à decomposição do carbonato mal e bem cristalizado, conforme Dweck et al. (2000a).

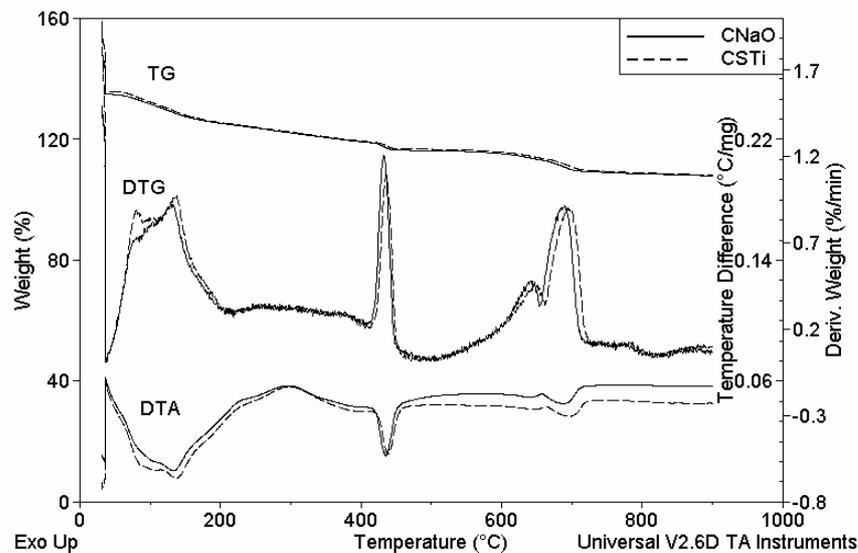


Figura 10.8 Curvas TG/DTG/DTA das amostras de cimento e argilas comerciais e modificadas com 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

A análise de comparação do efeito da presença das argilas comerciais e modificadas solidificadas em cimento mostra, pela Figura 10.8, que a perda de massa inicial é devido à desidratação das amostras entre 50 e 200°C. Esse efeito é representado pelo pico endotérmico das curvas de DTA. Em seguida observa-se uma pequena perda de massa entre 200 e 400°C da decomposição da matéria orgânica, pela presença da cadeia orgânica nas argilas organofílicas. A desidroxilação é representada pelos picos de DTG entre 400 e 450°C, havendo nesta faixa um pico endotérmico nas curvas DTA. A última fase de perda de massa, no intervalo de 550 e 700°C corresponde a descarbonatação da amostra do carbonato de cálcio não bem cristalizado e cristalizado respectivamente. Nesse caso, outro efeito endotérmico é observado nas curvas de DTA.

Um estudo mostrado por Pinto et al. (2004) onde as argilas bentoníticas e organofílica são analisadas separadamente com o resíduo, observa-se que, quando a argila organofílica é adicionada ao sistema cimento + resíduo, por ser hidrofóbica, permite que mais água esteja disponível para a hidratação do cimento, o que não ocorre com a bentonita sódica, que é hidrofílica e absorve parte da água presente.

Dessa forma as pastas de cimento contendo argila organofílica permitem a formação de mais compostos de hidratação, tais como tobermorita e etringita mesmo na presença do resíduo. Outro fator observado foi que mesmo analisando-se as amostras após 9 semanas em base calcinada, as curvas de análise térmica não apresentaram mudanças, o que mostra que no

caso das amostras contendo o resíduo de curtume, as principais reações de hidratação ocorrem nas primeiras 4 semanas de solidificação.

A presença do resíduo nas amostras solidificadas contendo as argilas bentonítica e organofílica modificadas, conforme Figura 10.9, é observada pela diferença entre as perdas de massa nas curvas TG. Entre as temperaturas 35 e 200°C ocorre a maior perda de massa pela desidratação das amostras. Nota-se que a desidratação da tobermorita na amostra com resíduo (CTNaO) é maior provavelmente devido a reações que o mesmo tem com o cimento, como foi apresentado na análise por difração de raios X, formando compostos de silicato hidratados.

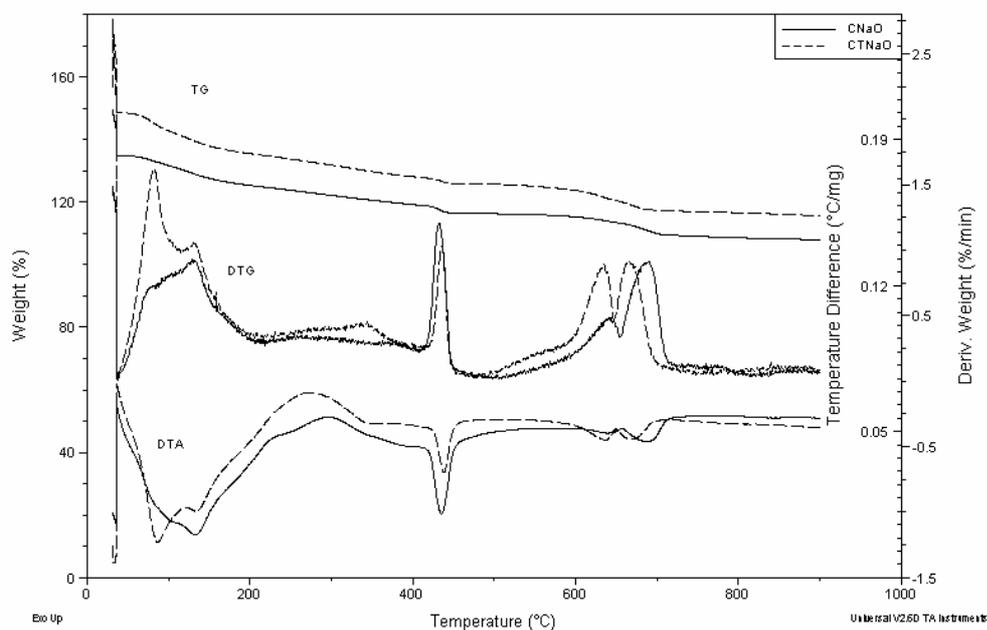


Figura 10.9 Curvas TG/DTG/DTA da amostra de cimento com argilas modificadas e com resíduo respectivamente, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

O segundo pico, ocorrido a quase 150°C mesmo havendo sobreposição das curvas com a tobermorita, corresponde à desidratação da etringita, que neste caso apresenta uma pequena diferença entre os picos das curvas das amostras. Em seguida, entre 200 e 400°C há a decomposição e queima da matéria orgânica que como mostra a curva de DTG que é maior para a amostra contendo resíduo, devido à presença de matéria orgânica no mesmo. Na curva de CNaO também ocorre uma perda de matéria orgânica pela presença da mesma na estrutura da argila organofílica, mas em menor intensidade.

Aos 400°C inicia-se a desidroxilação dos hidróxidos presentes. Observa-se que a amostra sem resíduo inicia-se primeiramente e com uma maior intensidade com relação a CTNaO. As reações de desidroxilação e carbonatação durante a análise térmica segundo Dweck et al. (2000b) são respectivamente:



A decomposição do carbonato de cálcio por sua vez, está representada na reação R-3:



No caso da amostra contendo resíduo (CTNaO) como há uma maior queima de matéria orgânica (devido à presença do resíduo) a liberação de  $\text{CO}_2$  também é maior o que favorece a reação de carbonatação (R-2). Dessa forma o pico da desidroxilação é reduzido, como mostrou a curva DTG para a amostra CTNaO.

Volzone (1995) estudou por DTA o comportamento de uma solução de hidróxido de cromo quando misturada a esmectita. Segundo a autora, o pico a  $130^\circ\text{C}$  aproximadamente corresponde à desidratação da amostra, enquanto que entre  $400$  e  $680^\circ\text{C}$  há a desidroxilação tanto do hidróxido de cromo quanto dos radicais hidroxila da argila.

A descarbonatação ocorre entre  $500$  e  $700^\circ\text{C}$ . O primeiro pico, corresponde ao carbonato de cálcio não bem cristalizado e o segundo ao cristalizado. Nessa fase, observa-se que a amostra com resíduo inicia sua descarbonatação antes e com uma intensidade no pico do carbonato não bem cristalizado maior, o que mostra que a maior liberação de  $\text{CO}_2$  na queima da maior quantidade de orgânicos, gerou, reagindo com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , maior fase não cristalina.

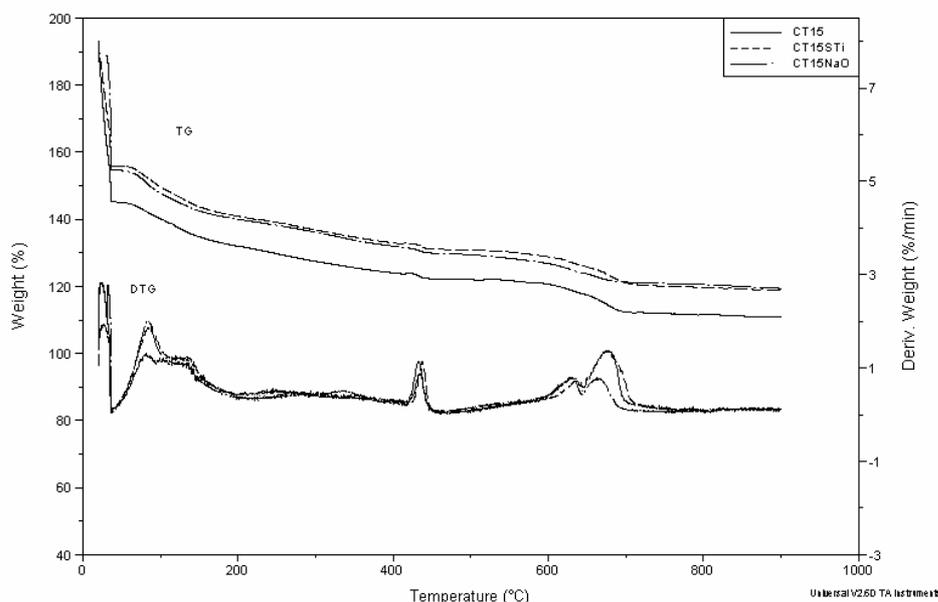


Figura 10.10 Curvas TG/DTG da amostra de cimento com argilas e 15% de resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

A figura 10.10 mostra a comparação da amostra contendo resíduo a 15% em massa com relação à massa de cimento, na amostra apenas com o cimento e resíduo, com as amostras solidificadas contendo as argilas comerciais (CT15STi) e modificadas (CT15NaO). Considerando-se o cálculo pela base calcinada, observa-se pelas curvas TG que a diferença entre as curvas é devido às argilas adicionadas. O comportamento de perda de massa é muito parecido. Inicialmente há uma perda de água dos compostos de tobermorita e etringita que ocorre entre 50 e 200°C. Dentre as curvas DTG, destaca-se nessa fase um maior pico para a amostra CT15NaO e em seguida para a CT15STi, mostrando que a presença das argilas auxilia na formação dos compostos da hidratação do cimento por essa perda ser referente à desidratação de tobermorita e de etringita.

A perda de massa é contínua, e entre 200 e 400°C, a matéria orgânica do resíduo e das argilas organofílicas se decompõe. Nas curvas DTG essa perda não é tão pronunciada, mas ocorre, como mostram as curvas de TG. Entre 300 e 350°C aparece um pico maior na curva de DTG para a amostra CT15NaO provavelmente pela decomposição da matéria orgânica referente à cadeia carbônica da argila organofílica que pode ter sido adicionada em excesso.

Entre 400 e 450°C ocorre a desidroxilação principalmente do hidróxido de cálcio e a partir de 580 até 700°C há a descarbonatação das amostras.

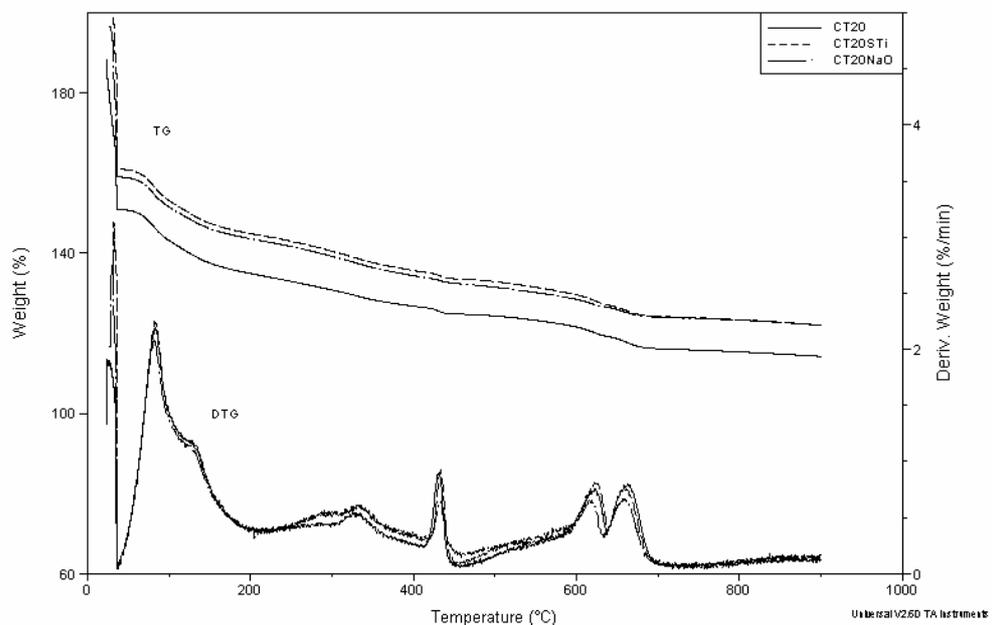


Figura 10.11 Curvas TG/DTG da amostra de cimento com argilas e 20% de resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

As análises das amostras contendo 20% em massa de resíduo de curtume, mostraram conforme Figura 10.11 que apesar das curvas serem semelhantes, algumas diferenças podem ser analisadas. A desidratação dos compostos de cimento hidratados tobermorita e etringita ocorre entre 50 e 200°C, sendo o primeiro pico, mais pronunciado, da tobermorita. Nesta fase praticamente não houve alteração nas curvas de TG/DTG entre as amostras.

A perda de massa pela decomposição da matéria orgânica está representada no intervalo de 200 e 400°C. Nota-se que a perda de massa é maior comparada às amostras com 15% de resíduo. Dentre as amostras com 20% de T, as composições contendo argilas organofílicas apresentaram uma maior perda de massa da matéria orgânica. À partir de 400 até 450°C ocorre a desidroxilação e nesta fase o pico maior corresponde à CT20.

A descarbonatação ocorre em duas etapas. A primeira, entre 580 e 630°C de acordo com Dweck et al. (2002), corresponde ao carbonato de cálcio pouco cristalizado e a segunda, entre 630 e 700°C está relacionada à descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$  cristalizado. Nesta fase observa-se uma pequena diferença entre os picos e a amostra CT20NaO apresenta um menor pico tanto para a desidroxilação quanto para descarbonatação. Como a descarbonatação de ambas as fases ocorre em faixas de temperatura bem próximas, ocorre uma sobreposição das mesmas, que poderiam ser analisadas separadamente pela deconvolução das curvas DTG, conforme foi realizado por Dweck et al. (2002).

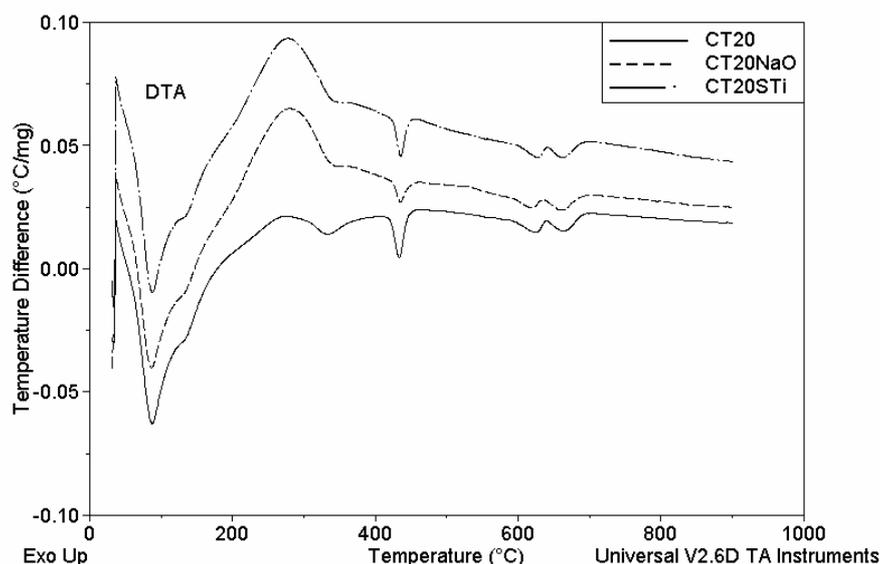


Figura 10.12 Curvas DTA da amostra de cimento com argilas modificadas e com resíduo, após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

A desidratação como mostra a Figura 10.12 é representada pelos picos endotérmicos sobrepostos entre 50 e 200°C. A decomposição da matéria orgânica apresenta um efeito mais

representativo para a amostra contendo as argilas comerciais e um pequeno efeito endotérmico pela perda da matéria orgânica pode ser observado entre 250 e 350°C. Entre 400 e 430°C aparece um pico endotérmico relacionado a desidroxilação dos hidróxidos havendo um maior pico para a amostra CT20. Após 600°C notam-se as etapas de descarbonatação.

### 10.2.2 Resíduo do escoamento de água de chuva em estrada

As amostras analisadas contendo o resíduo sólido do escoamento da água de chuva de estrada, foram de misturas contendo cimento, fração fina e cal com variações nas composições: PC20FR, PC20LFR, PC30FR e PC30LFR. As outras frações maiores de resíduo (acima de 75µm) não foram analisadas pois, como se utiliza cerca de 15mg para cada análise, mesmo após a moagem não seria possível garantir uma amostra representativa o que tornaria sem efeito os resultados da análise.

A Figura 10.13 mostra, em base calcinada, as curvas TG/DTG do cimento Portland tipo I não hidratado, utilizado no estudo da estabilização/solidificação do resíduo.

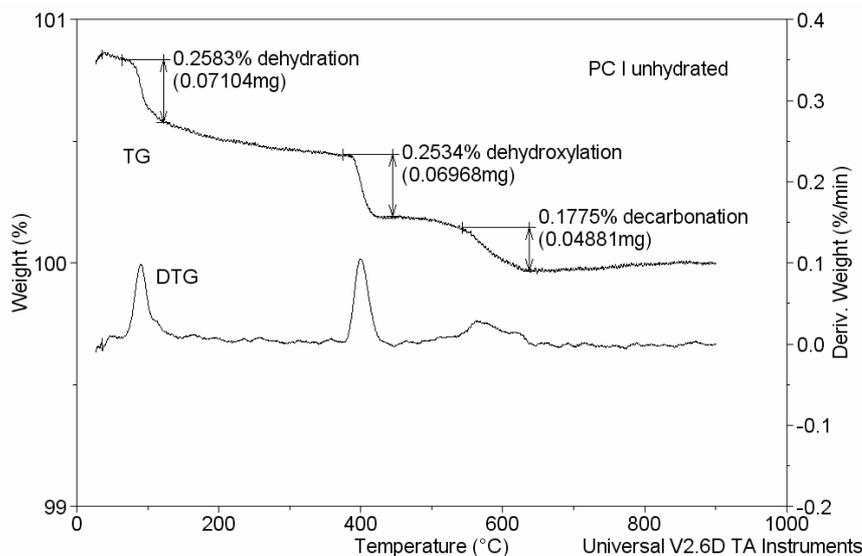


Figura 10.13 Curvas TG/DTG da amostra de cimento tipo I não hidratado. Gráfico em base calcinada.

Há uma pequena perda de massa entre 50 e 150°C devido a desidratação do sulfato de cálcio hidratado que normalmente está presente no cimento. Entre 380 e 430°C há perda de massa decorrente da desidroxilação do hidróxido de cálcio, que pode ter sido formado pela hidratação da cal livre presente no clínquer. Entre 550 e 620°C, ocorre a descarbonatação de algum  $\text{CaCO}_3$  presente. Como este tipo de cimento não foi adicionado  $\text{CaCO}_3$  em sua

fabricação, a presença de carbonato de cálcio deve-se a carbonatação da cal livre presente no clínquer.

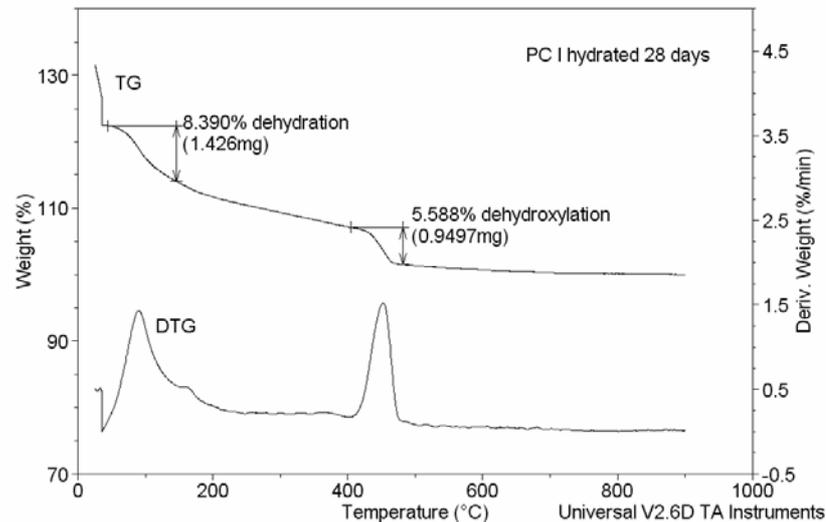


Figura 10.14 Curvas TG/DTG da amostra de cimento tipo I após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

As curvas de TG/DTG do cimento hidratado mostram que o pico inicial da DTG, entre 50 e 150°C corresponde à desidratação da tobermorita e logo em seguida, a aproximadamente 160°C, ocorre a desidratação da etringita. Pelo fato desta fase ocorrer em uma faixa de temperaturas bem próximas, há uma sobreposição das curvas, como já fora detalhado no item anterior. Em seguida ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio, entre 400 e 500°C, que é um dos produtos da hidratação dos silicatos tricálcico e dicálcico.

Esses resultados foram confirmados pelo trabalho de Bhatti (1991).

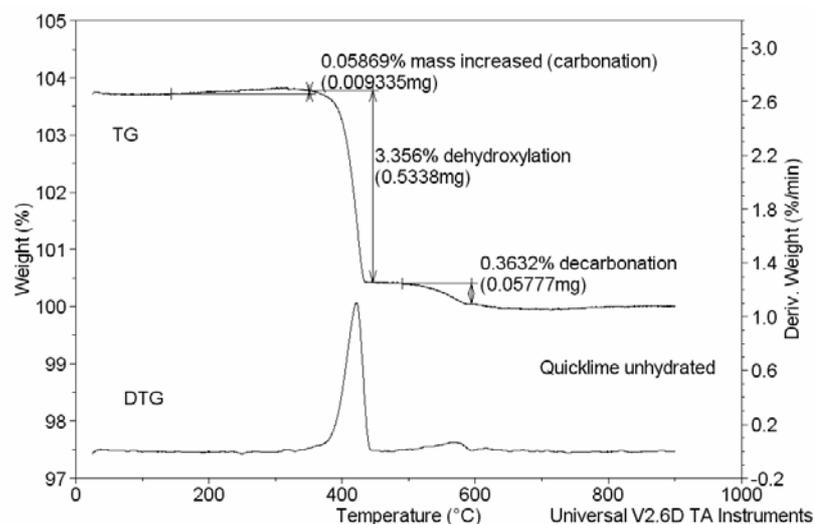


Figura 10.15 Curvas TG/DTG da amostra de cal não hidratada. Gráfico em base calcinada.

A cal não hidratada, como mostra na Figura 10.15 apresenta um efeito externo na análise devido ao aparecimento de um carbonatação entre 200 e 300°C. Esse efeito é observado pelo aumento de massa nesse intervalo de temperaturas. Um dos motivos para isso ocorrer é a presença de alguma matéria orgânica no fundo do forno de aquecimento ou algum outro efeito que promova a formação de uma atmosfera de CO<sub>2</sub>. A presença desse gás pode auxiliar a formação de CaCO<sub>3</sub>. Segundo Boynton (1980) o gás carbônico é inicialmente absorvido fisicamente e em seguida combina-se com a cal, formando CaCO<sub>3</sub>.

Entre 380 e 450°C há a desidroxilação do Ca(OH)<sub>2</sub> presente na amostra devido a uma pré-hidratação do CaO. Esse fato pode ter ocorrido por 2 motivos: o frasco onde a amostra estava armazenada não estar completamente selada, o que permite a entrada de umidade do ar e assim hidratar a amostra de cal, e além disso, durante a preparação da amostra para a análise de TG/DTG a umidade do meio ambiente pode ter reagido com a cal. Uma pequena perda de massa de cerca de 0,3% ocorreu entre 550 e 600°C devido a descarbonatação. A descarbonatação ocorreu devido a 2 fatores: a carbonatação mostrada entre 200 e 300°C e a amostra que já estava parcialmente carbonatada antes da análise.

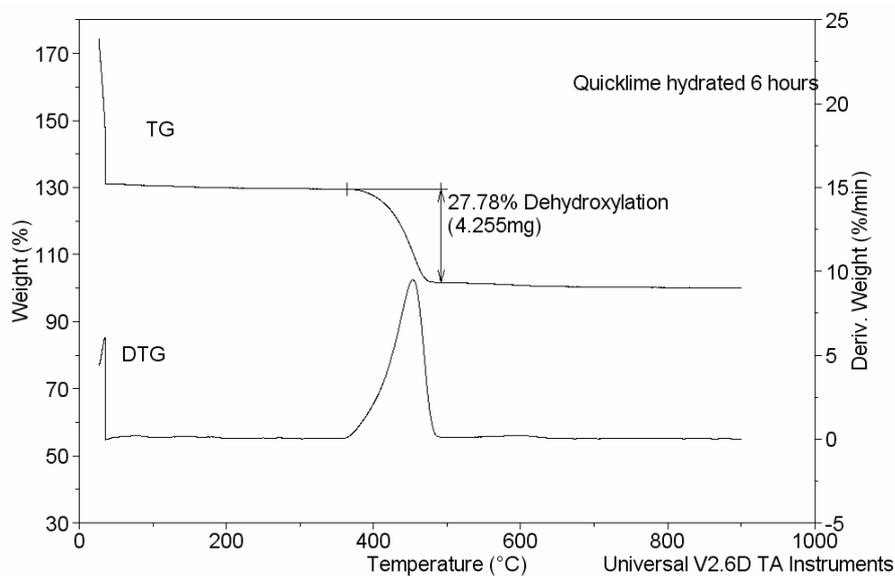
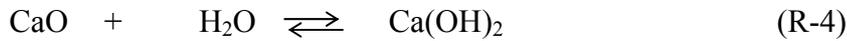


Figura 10.16 Curvas TG/DTG da amostra de cal após 6 horas de hidratação. Gráfico em base calcinada.

Após 6 horas de hidratação pode-se assumir que todo o óxido de cálcio foi hidratado, considerando que a reação ocorre nas primeiras horas da mistura da cal não hidratada com a água. A Figura 10.16 mostra primeiramente a eliminação de água livre que estava em excesso, na fase de secagem a 35°C, que precedeu a fase de aquecimento e uma pequena perda de água

inicial que pode ser observada pelo pico de DTG entre 50 e 120°C ainda contida nos poros. Em seguida, entre 380 e 480°C ocorre a desidroxilação da amostra. A perda de massa neste caso é muito maior do que da cal não hidratada devido a ocorrência da reação:



Não foi observado qualquer pico de descarbonatação, por haver uma atmosfera sem  $\text{CO}_2$  evitando assim a formação de  $\text{CaCO}_3$ .

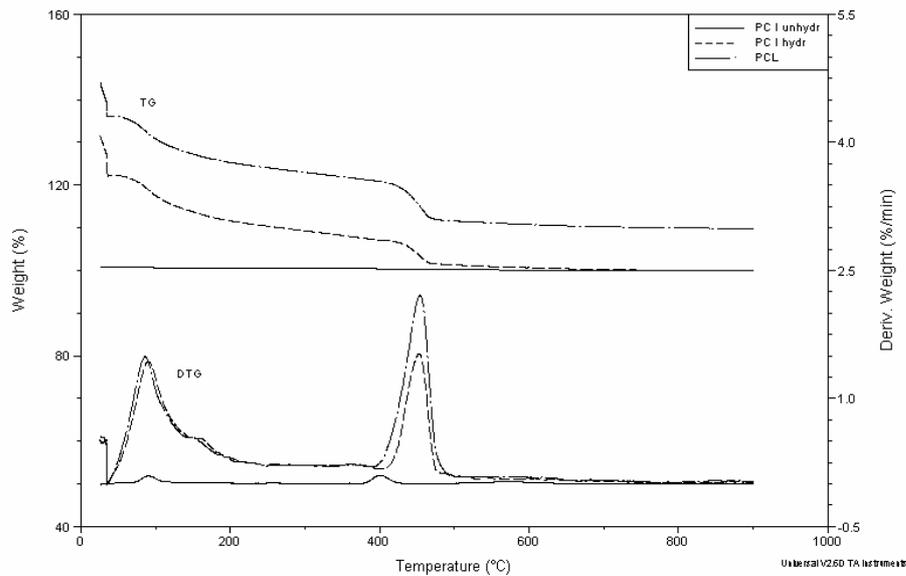


Figura 10.17 Curvas TG/DTG das amostras de cimento PC não hidratado e PC e PCL hidratados com 28 dias de tempo de cura. Gráfico em base calcinada.

As curvas TG/DTG da amostra de controle contendo 10% de cal são mostradas na Figura 10.17 juntamente com as das amostras de cimento não hidratado e hidratado para análise comparativa. Como o gráfico foi elaborado em base calcinada, as curvas da amostra de cimento não hidratada (PC I unhydr) servem como linhas base para a comparação.

Os produtos de hidratação da amostra de cimento aparecem como a diferença com relação à linha base. A desidratação da tobermorita e da etringita pode ser observada pela perda de massa entre 50 e 200°C, sendo o primeiro pico da tobermorita e o segundo do sulfato de cálcio. Nota-se que a amostra PCL apresentou uma maior perda de água nessa fase, provavelmente pelo fato de ser adicionada mais água do que para a amostra PC hidratado e além disso a própria hidratação da cal no início do processo de solidificação pode ter contribuído para esse fato pela maior temperatura observada na respectiva pasta. Entre 400 e 500°C tem-se a desidroxilação que apresentou uma perda de massa em cerca de 6% para PC hidratado e para PCL essa perda foi de 9%. Essa diferença de valores é esperada, uma vez que

a cal também reage com água e forma hidróxido de cálcio, que é perdida nessa faixa de temperaturas. Houve muito pouca descarbonatação nas amostras, quase imperceptível na escala apresentada.

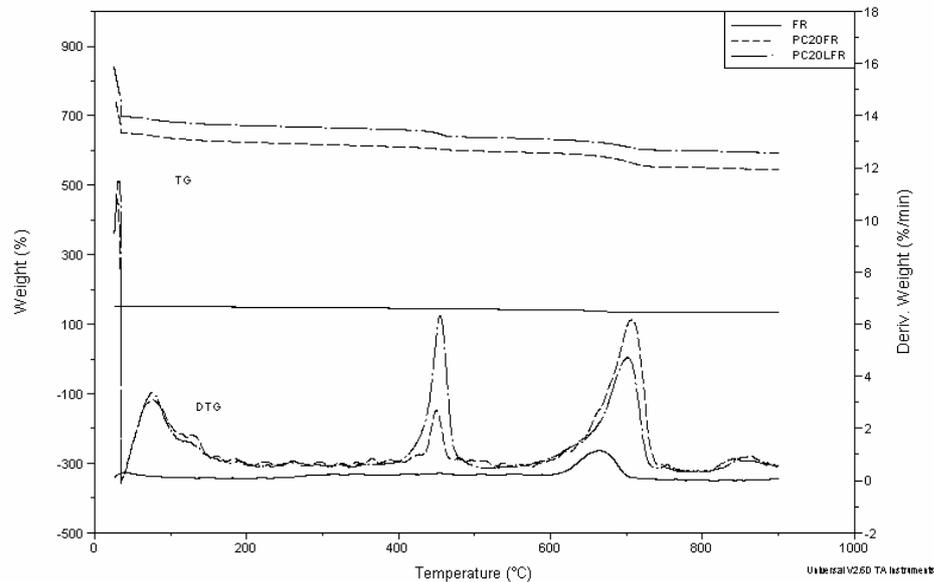


Figura 10.18. Curvas TG/DTG das amostras de fração fina (FR); com 20% em massa de cimento (PC20FR) e com 20% de cimento e 10% de cal (PC20LFR) após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

A amostra da fração fina de resíduo apresenta um pico de descarbonatação devido a presença de alguns carbonatos presentes. As amostras solidificadas em cimento foram analisadas considerando-se a massa de cimento utilizada. A diferença entre as duas curvas TG para PC20FR e PC20LFR é devido basicamente à cal hidratada presente que difere entre as amostras. Quando a desidratação é analisada, entre 50 e 180°C há uma pequena diferença na perda de massa em ambos os picos de tobermorita e etringita para a amostra PC20LFR do que para PC20FR devido a maior quantidade de água adicionada e ao favorecimento da formação desses compostos, conforme já comentado.

A desidroxilação que ocorre entre 400 e 480°C é muito maior para PC20LFR devido ao hidróxido de cálcio formado tanto pela hidratação da cal não hidratada quanto da reação de hidratação de  $C_3S$  e  $C_2S$  que ocorreram mais facilmente que para PC20FR. Por volta de 700°C aparece um pico de descarbonatação do carbonato mal cristalizado e cristalizado. Na formulação PC20FR essa descarbonatação foi maior, pois parte do  $Ca(OH)_2$  presente formou  $CaCO_3$ , reduzindo o pico de desidroxilação e aumentando o de descarbonatação, além do que a fração fina de resíduo contém um pouco de  $CaCO_3$ .

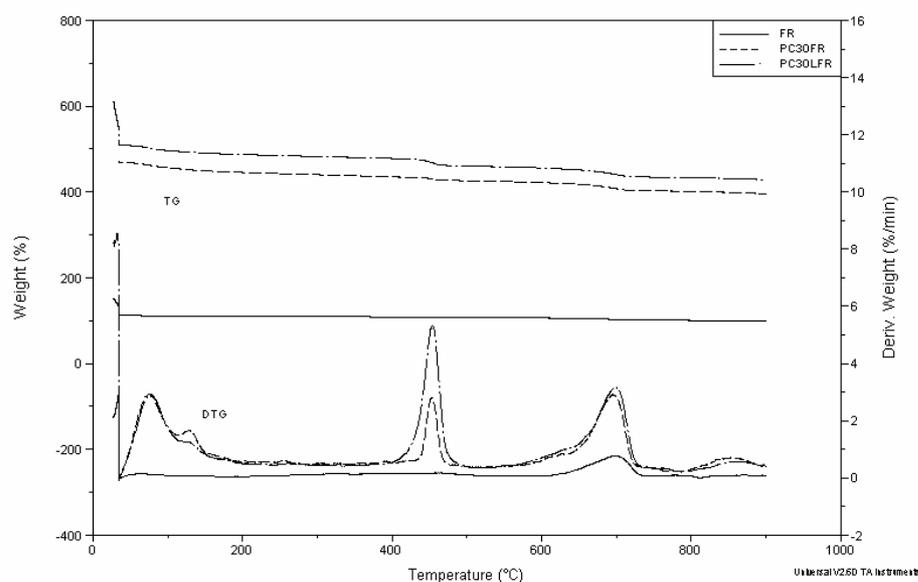


Figura 10.19 Curvas TG/DTG das amostras de fração fina (FR); com 30% em massa de cimento (PC30FR) e com 30% de cimento e 10% de cal (PC30LFR) após 28 dias de hidratação. Gráfico em base calcinada.

As amostras de resíduo com fração fina contendo 30% de cimento estão representadas na Figura 10.19. Entre 50 e 200°C ocorre a desidratação com curvas de DTG muito parecidas em termos de perda de massa. Observa-se uma pequena diferença no pico da etringita, após 100°C onde na amostra PC30FR é maior. Isso ocorre porque a cal tenta utilizar a água livre presente para hidratar-se e dessa forma, diminui a disponibilidade de água para as outras reações de hidratação, como se observa pelo pico menor de perda de água da etringita para PC30LFR.

Entre 430 e 500°C ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio cuja perda de massa é maior para a formulação PC30LFR devido ao  $\text{Ca(OH)}_2$  formado a partir da cal livre. A perda foi de 6% para PC30FR e de 17% para PC30LFR aproximadamente. O último pico a ser analisado, entre 550 e 720°C correspondente à descarbonatação mostra que a amostra com cal apresenta uma pequena diferença no pico da DTG, devido provavelmente ao carbonato presente na cal não hidratada.

Da mesma forma que se estudou a hidratação do cimento em base calcinada, pode-se também analisar a influência do resíduo e da cal não hidratada utilizados no sistema.

Para esse fim, o fundamento que se aplicou foi o seguinte: quando a amostra solidificada se decompõe, para ver efetivamente a contribuição das fases devidas ao processo de hidratação do cimento, deve-se subtrair da massa total perdida em cada fase de decomposição (desidratação, decomposição da matéria orgânica, desidroxilação e

descarbonatação), a perda de massa que ocorre promovida pela decomposição dos produtos que foram adicionados e hidratados, nas mesmas faixas de temperatura de cada fase de decomposição. Essas perdas têm de ser obtidas a partir das curvas em separado dos produtos adicionados já hidratados, pois durante o processo de solidificação, na realidade, cada aditivo também sofre um processo de hidratação e durante a análise térmica, os respectivos produtos de hidratação também se decompõem.

Desta forma o procedimento de cálculo usado foi: inicialmente calculou-se as frações mássicas dos óxidos do cimento, do resíduo e da cal no produto calcinado para cada formulação da mesma forma como foi calculada para o cimento, já explicada no início do capítulo. Os resultados estão colocados na Tabela 10.1.

Tabela 10.1 Frações mássicas dos óxidos do cimento, resíduo e da cal não hidratada nos produtos calcinados nas análises térmicas das amostras solidificadas.

<b>Fração mássica dos óxidos do cimento</b>	<b>Fração mássica dos óxidos do resíduo</b>	<b>Fração mássica dos óxidos da cal</b>
$f_{\text{cim}}$ PC20FR = 0,18	$f_{\text{FRox}}$ em PC20FR = 0,816	$f_{\text{Lox}}$ em PC20FR = 0,000
$f_{\text{cim}}$ PC20LFR = 0,17	$f_{\text{FRox}}$ em PC20LFR = 0,749	$f_{\text{Lox}}$ em PC20LFR = 0,082
$f_{\text{cim}}$ PC30FR = 0,25	$f_{\text{FRox}}$ em PC30FR = 0,748	$f_{\text{Lox}}$ em PC30FR = 0,000
$f_{\text{cim}}$ PC30LFR = 0,23	$f_{\text{FRox}}$ em PC30LFR = 0,691	$f_{\text{Lox}}$ em PC30LFR = 0,076

Tendo-se as frações mássicas, calculam-se as relações do óxido do resíduo com o óxido do cimento e óxido da cal com óxido do cimento, dividindo-se respectivamente,  $f_{\text{FRox}}/f_{\text{cim}}$  e  $f_{\text{Lox}}/f_{\text{cim}}$ . Em seguida determinam-se as perdas de massa percentuais que ocorrem nas faixas de temperatura da fase de decomposição em cada curva TG do componente adicionado hidratado nas amostras solidificadas respectivas.

Para o resíduo, o efeito deste composto misturado ao cimento pode ser obtido, em base calcinada de cimento multiplicando-se perda de massa percentual na fase “i” da curva de TG da substância FR hidratada pela relação  $f_{\text{FRox}}/f_{\text{cim}}$  determinada anteriormente na composição solidificada. Dessa forma, obteve-se os resultados na Tabela 10.2.

Tabela 10.2 Perda de massa percentual decorrente dos resíduos finos (FR) em cada fase de decomposição das amostras solidificadas.

<b>Formulação</b>	<b>Desidratação</b>	<b>Desidroxilação</b>	<b>Descarbonatação</b>
PC20FR	5,57	29,51	57,01
PC20LFR	5,57	29,51	57,01
PC30FR	3,71	19,67	38,00
PC30LFR	3,71	19,67	38,00

A desidratação é considerada pela curva de TG entre 35 e 200°C que corresponde a desidrataação da tobermorita e etringita; a desidroxilação entre 300 e 500°C e a descarbonatação entre 600 e 700°C.

Observa-se que não há diferença entre as formulações com e sem cal para a mesma porcentagem de cimento adicionada isso devido a massa de resíduos finos ser a mesma. O resíduo apresenta uma considerável porcentagem de perda de massa por descarbonatação. Isso ocorre devido a presença de matéria orgânica no mesmo, que ao se decompor (figuras 10.18 e 10.19) libera CO<sub>2</sub> que se combina ao CaO formando CaCO<sub>3</sub> além dele possuir carbonato de cálcio em sua composição conforme visto por DRX.

O mesmo cálculo foi desenvolvido para a cal, considerando-se a curva TG de L em hidratada base calcinada, os resultados estando na Tabela 10.3.

Tabela 10.3 Perda de massa percentual com relação à cal (L) hidratada em cada fase de decomposição das amostras solidificadas.

<b>Formulação</b>	<b>Desidratação</b>	<b>Desidroxilação</b>	<b>Descarbonatação</b>
PC20FR	0,00	0,00	0,00
PC20LFR	0,55	55,75	1,77
PC30FR	0,00	0,00	0,00
PC30LFR	0,37	37,17	1,18

No caso da pasta solidificada, calcula-se a perda de massa percentual total em cada fase “i” em base calcinada pela equação 10.1, substituindo-se  $R_{cem,ib}$  por  $R_{cem,ef,ib}$  conforme comentado no início do capítulo, obtendo-se:

$$\Delta m_{i,cb} = 100 \times \Delta m_{i,ib} / (R_{cem,ib} \times f_{bcm,ib}) \quad (10.4)$$

Subtraindo-se de  $\Delta m_{i,cb}$  assim calculado, das perdas de massas percentuais de FR e L, apresentadas acima, tem-se o efeito do cimento hidratado nas formulações.

Os resultados encontram-se na Tabela 10.4.

Tabela 10.4 Perda de massa percentual efetiva devido à hidratação do cimento em cada fase de decomposição nas amostras solidificadas.

<b>Formulação</b>	<b>Desidratação</b>	<b>Desidroxilação</b>	<b>Descarbonatação</b>
PChy	10,73	23,66	2,81
PC20FR	20,21	4,72	41,75
PC20LFR	18,81	11,07	27,81
PC30FR	19,07	9,52	18,62
PC30LFR	17,06	18,67	21,49

Comparando-se as amostras de cimento hidratado (PChy) com PC20FR observa-se que há um grande aumento da perda de massa por descarbonatação e diminuição por desidroxilação. Isso devido a presença da matéria orgânica no resíduo que ao se decompor,

forma  $\text{CO}_2$  que se combina com para do  $\text{CaO}$  do cimento para formar  $\text{CaCO}_3$ , dessa forma há uma menor formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  que pode ser comprovada pela redução na desidroxilação. Já se comparando PC20FR com PC20LFR nota-se que há um aumento na perda de massa por desidroxilação e diminuição da descarbonatação. Uma possível explicação para esse fenômeno seria pela expansão da amostra provocada pela hidratação da cal, tornando-a mais porosa. Assim o  $\text{CO}_2$  liberado na decomposição da matéria orgânica poderia “escapar” da amostra havendo uma menor formação de carbonato de cálcio e conseqüente aumento de hidróxido de cálcio.

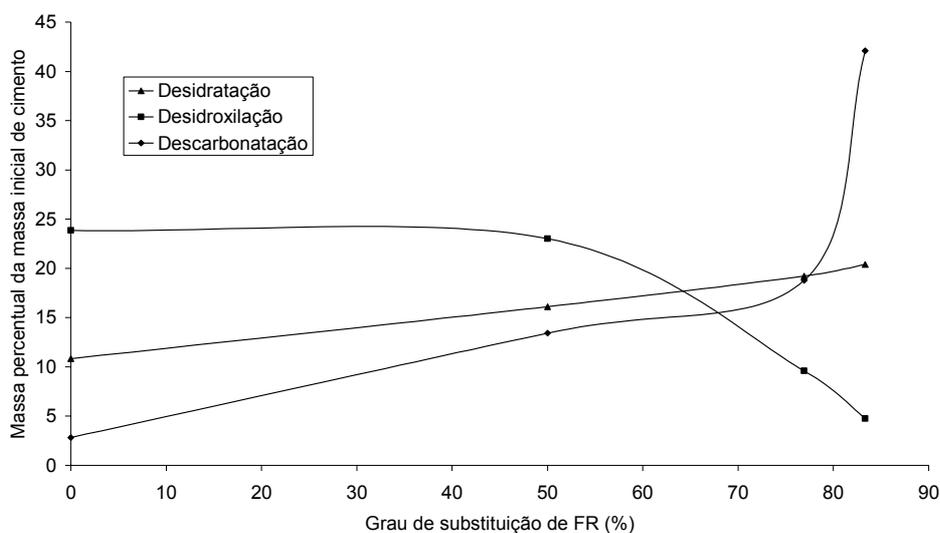


Figura 10.20 Efeito da substituição de FR na hidratação do cimento sem adição de cal.

A Figura 10.20 permite a análise desses resultados considerando-se as amostras sem resíduo, com 30 e 20% de cimento visto que a queima do material orgânico afeta a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  medida por TG. Observa-se que um parâmetro importante na análise da hidratação do cimento é a hidratação que forma tobermorita e etringita. No gráfico pode-se verificar que a presença do resíduo aumenta a perda de massa por desidratação por dois motivos: pela presença de sílica e alumina no resíduo, conforme capítulo 5 e pela maior quantidade de água adicionada para cada sistema com maior substituição por resíduos finos. Como era de se esperar, a desidroxilação diminui e a descarbonatação aumenta de acordo com o aumento na quantidade de resíduo, e conseqüente aumento da matéria orgânica, conforme foi explicado acima.

### 10.3 Conclusões parciais

O estudo da estabilização por solidificação em cimento de resíduos através de análises térmica diferencial e termogravimétrica possibilitou a observação de diversas informações importantes cujos pontos principais estão colocados aqui.

Para o resíduo de curtume, a presença das argilas tanto comerciais quanto modificadas apresentou um efeito redutor na formação da tobermorita e da etringita, provavelmente pela presença da argila bentonítica que, por ser hidrofílica absorve parte da água disponível ao sistema, havendo uma menor formação de tobermorita. Comparando-se as argilas, não há significativas diferenças entre as curvas de TG e DTG.

Quando o resíduo foi adicionado ao sistema, um aumento na formação da etringita ocorreu, devido a presença de sulfato de cálcio no resíduo, auxiliando na reação de formação da etringita até o esgotamento do aluminato tricálcico. Outro efeito observado foi o aumento de matéria orgânica perdida, que está presente no resíduo e que esse fator pode ter influenciado no aumento de formação de carbonato de cálcio, através da reação de dióxido de carbono, liberado pela volatilização da matéria orgânica e hidróxido de cálcio, um dos produtos de hidratação do cimento.

Aparentemente o aumento da quantidade de resíduo não afetou as reações de formação de tobermorita e etringita. Uma maior decomposição da matéria orgânica foi observada, devido a sua presença no resíduo.

Para o resíduo de escoamento de água de chuva em estradas observou-se que os compostos de hidratação do cimento, tobermorita e etringita foram adicionalmente formados, em função do teor de resíduo presente nos casos. O aumento na quantidade de cimento de 20 para 30% em massa possibilitou conseqüentemente ao aumento de formação desses produtos, além de proporcionalmente ter-se aumentado a quantidade de água adicionada. Esse aumento nos produtos formados é desejável para que o resíduo seja mais bem estabilizado quimicamente, obtendo melhores resultados nas propriedades químicas e mecânicas do material solidificado.

A presença da cal por sua vez alterou a reação de formação de etringita pois ambas necessitam de água e dessa forma ocorreu uma disputa pela mesma. Esse fato não é positivo para o propósito deste estudo pois se deve evitar que os aditivos utilizados dificultem o processo de hidratação do cimento, que é o principal componente da estabilização por solidificação.

A análise das perdas de massa em base calcinada mostrou que a presença do resíduo aumentou as perdas por desidratação provocadas por possíveis reações de sílica e alumina presentes no resíduo com o cimento e pelo aumento na quantidade de água adicionada. A redução da desidroxilação e aumento das perdas de massa por descarbonatação ocorreram devido à matéria orgânica contida no resíduo.

A influência dos resíduos na matriz de cimento pode ser comprovada através de análises térmica diferencial e termogravimétrica pelas alterações nas intensidades dos picos dos produtos de hidratação do cimento. Dessa forma, tem-se uma visão mais completa sobre o efeito dos resíduos e a eficácia da presença de argilas no estudo do processo de estabilização em cimento como adsorventes dos metais pesados presentes nos resíduos.

## 11 CONCLUSÕES

O estudo da estabilização por solidificação dos resíduos de curtume e do escoamento de água de chuva em estradas trouxe diversas informações importantes referentes à aplicação do processo e que podem servir como referência para outras pesquisas relacionadas ao tratamento de resíduos contendo metais pesados.

Diversos ensaios foram realizados para caracterização dos materiais utilizados e das composições de cimento com resíduos na presença ou não de aditivos. A adição de aditivos como argilas e cal, este último apenas no resíduo de escoamento de água de chuva em estrada possibilitou um estudo mais completo, seguindo diversas literaturas no uso de materiais como adsorventes de metais pesados no caso das argilas e como um auxiliar nas hidratações do cimento no caso da cal não hidratada. Dessa forma, foi possível estudar não apenas a influência do resíduo na matriz de cimento mas também seu comportamento na presença desses aditivos.

A caracterização dos resíduos mostrou que o cromo estava presente em 200mg/g de resíduo de curtume, na sua forma como hidróxido e formando complexo organometálico, além da presença de sulfato de cálcio e óxido de sódio. Na análise elementar observou-se também a presença de magnésio, ferro e traços de alumínio, zinco e outros elementos em concentrações menores que 0,1mg/g. Para o resíduo de escoamento de água de chuva em estradas, as concentrações dos metais variaram de acordo com o tamanho da partícula do resíduo: cádmio, entre 0,002mg/g e 0,03mg/g; cobre variando de 0,01 a 1,48 mg/g; chumbo, entre 0,015 e 4,48mg/g e zinco, entre 0,14 e 11,83 mg/g. De uma forma geral, estavam presentes em maior quantidade na sua fração fina ( $\varnothing < 75\mu\text{m}$ ). Além desses elementos, foram detectados cálcio e ferro em concentrações elevadas, acima de 100mg/g; sódio, alumínio e magnésio acima de 40mg/g e traços de cromo e níquel. Pela análise por difração de raios X, os compostos identificados foram sílica, sulfato de alumínio e calcita, além dos elementos já citados. As análises térmica diferencial e termogravimétrica evidenciaram a presença de matéria orgânica em ambos resíduos.

O estudo das amostras solidificadas foi realizado desde o tempo zero de mistura do sistema para o ensaio de análise térmica diferencial não convencional e com tempos de cura de 28 e em alguns casos de 90 dias para os demais ensaios.

Para cada capítulo, ou grupo de ensaios, foram apresentadas as conclusões parciais referentes a cada ensaio. Aqui serão sintetizados os principais pontos discutidos.

O resíduo de curtume, ao ser misturado ao cimento reage com o mesmo, conforme mostraram as análises por difração de raios X havendo formação de carbonatos com cromo. Em todos os casos houve a formação de etringita e de tobermorita, produtos da hidratação do cimento, sendo os picos de etringita de maior intensidade para as amostras contendo 15 e 20% em massa de resíduo com relação ao cimento, devido a presença de sulfato de cálcio no mesmo.

Em termos de resistência à compressão, o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência à compressão devido a reações com cimento e a formação de compostos expansivos com maior tendência a fissuras pela presença de sulfato de cálcio. As argilas brasileiras verde clara sódica e organofílica e as comerciais mostraram uma melhora na resistência à compressão quando comparadas às amostras com cimento e resíduo apenas, obtendo valores compatíveis aos solicitados pelas normas brasileiras.

Do ponto de vista das análises de Ressonância Magnética Nuclear, o aumento da hidratação do cimento pode ser observado pelo aumento das unidades de  $Q^2$  e esse fato mostra conseqüentemente o aumento na resistência à compressão.

No caso do resíduo de curtume o estudo por RMN mostrou que há uma alteração na hidratação do cimento. Um retardamento ainda maior foi observado nas formulações de cimento contendo 15 e 20% de resíduo. Mesmo com a adição de argilas, esse retardamento foi observado.

Em termos de lixiviação, a presença das argilas mostrou-se eficaz na adsorção do resíduo de cromo diminuindo assim sua concentração no lixiviado. A bentonita sódica e a argila organofílica contribuíram na redução de cromo lixiviado. Quanto maior o tempo de cura, menor a lixiviação de cromo, evidenciando a contínua hidratação do cimento mesmo após 28 dias, retendo o metal pesado na matriz de cimento. As amostras solidificadas contendo argilas modificadas em laboratório apresentaram menores concentrações de cromo no lixiviado que as comerciais, mostrando que estas têm melhores condições para a adsorção do cromo.

Com os resultados abaixo do limite permitido pela legislação, pode-se ainda em trabalhos futuros estudar o aumento da quantidade de resíduo a ser adicionada, verificando juntamente com outros ensaios mecânicos e químicos a viabilidade do processo.

O estudo por análise térmica diferencial não convencional do resíduo de curtume solidificado mostrou que em contato com o aluminato tricálcico, um dos compostos do cimento, acelera a reação liberando mais calor. A adição de argila ao cimento apenas

provocou uma aceleração no processo de hidratação, devido ao consumo juntamente com o cimento da água presente no meio. Como no resíduo foram identificados compostos de cálcio e sulfatos, estes participam das reações de hidratação do cimento, havendo alterações nas curvas de NCDTA das amostras contendo o cimento apenas. Essas alterações foram ainda mais pronunciadas nas amostras com maiores teores de resíduo (15 e 20%).

Por análise térmica diferencial e termogravimétrica observou-se que as argilas diminuem a quantidade de tobermorita e etringita formados, observados pelas curvas de desidratação. Isso ocorre porque há disputa pela água entre a bentonita sódica e o cimento, reduzindo a quantidade de produtos da hidratação.

Já a presença do resíduo aumentou as curvas de desidratação da etringita, devido a presença de sulfato de cálcio no resíduo, auxiliando na reação de formação da etringita. A matéria orgânica contida no resíduo por sua vez, possibilitou a formação de carbonato de cálcio após a sua decomposição, havendo conseqüentemente uma diminuição na quantidade de hidróxido de cálcio. Não foram observadas diferenças significativas, por DTA e TG/DTG nas amostras contendo maiores quantidades de resíduo.

O resíduo de escoamento de água de chuva em estradas solidificado em cimento quando analisado por difração de raios X mostrou que chumbo e zinco reagem com compostos de cimento formando hidróxido de zinco e silicatos de chumbo e zinco. A presença de quartzo (SiO<sub>2</sub>) foi mais pronunciada na fração fina e sulfato de alumínio hidratado esteve presente com maior intensidade nas frações grossa e sem separação o que pode ter auxiliado na formação de mais etringita. Os compostos formados pela hidratação do cimento foram identificados como etringita, hidróxido de cálcio e silicatos de cálcio.

Com relação ao ensaio de resistência à compressão, pode-se concluir que o tamanho de partícula do resíduo influencia a hidratação do cimento, pois facilita a penetração do resíduo no cimento podendo mais facilmente reagir com o mesmo. Dessa forma, formam-se compostos que reduzem a resistência do material.

O aumento na quantidade de cimento adicionada melhorou as propriedades mecânicas em todas as amostras como também para maiores tempos de cura, apresentando melhores resultados as amostras sem separação por tamanho de partícula. A presença da cal foi prejudicial ao sistema, pois esta, ao se hidratar provoca uma expansão, formando fissuras nas amostras. A argila também apresentou um comportamento desfavorável à resistência à compressão devido à absorção de água.

A análise por ressonância magnética nuclear trouxe diversos aspectos conclusivos. Como observado na resistência à compressão, a fração fina de resíduo retarda a hidratação do cimento, seja pela presença dos metais ou pelo próprio tamanho da partícula pois quando se analisou a fração grossa isso não foi observado.

A argila e a cal quando presentes, não apresentaram alterações nos picos de RMN com relação à amostra com cimento, mostrando que a hidratação do cimento ocorreu mas com intensidades diferentes, dependendo do tamanho de partícula do resíduo utilizada e da adição de aditivos.

O ensaio de lixiviação para as amostras solidificadas mostrou que a presença maior de metais pesados em uma determinada fração granulométrica interfere para maior a quantidade desses metais na solução de extração. No caso do cobre e do cádmio a presença de cal e bentonita auxiliaram no encapsulamento em cimento.

Já para o zinco e o chumbo, a adição de aditivos diminuiu a sua concentração no lixiviado para as amostras contendo bentonita, mostrando sua afinidade à adsorção de zinco e chumbo.

O estudo por NCDTA mostrou que a fração fina retarda a hidratação do cimento como também foi mostrado pela análise de RMN e que a bentonita traz um efeito acelerador à hidratação do cimento. A cal acelera a reação por iniciar sua hidratação logo nos primeiros minutos de mistura com água. O aprimoramento da técnica durante o período de desenvolvimento do projeto trouxe ainda mais informações e mais confiáveis para a continuidade do estudo.

As análises térmica diferencial e termogravimétrica possibilitaram conclusões ainda não mostradas por outros ensaios. A formação de tobermorita e etringita por exemplo foi reduzida nas amostras contendo resíduo com relação as amostras de controle, pois menores quantidades de cimento foram utilizadas. A cal por disputar a água com o cimento prejudicou na formação desses dois compostos. A presença de matéria orgânica no resíduo aumentou a carbonatação e conseqüentemente reduziu a desidroxilação das amostras mas isso não interferiu nas propriedades finais do sistema, considerando-se que essas alterações ocorreram pelo aumento da temperatura para a realização da análise.

De uma forma geral, após a interpretação das análises realizadas no decorrer do trabalho pode-se concluir que para o resíduo de curtume, este poderia ser adicionado a 20% com relação à massa de cimento de forma que propriedades essenciais à aplicação do processo de estabilização por solidificação, não seriam prejudicadas como resistência à compressão e

lixiviação. A utilização de argilas bentoníticas e organofílicas contribui ainda mais nesses resultados. No caso do resíduo de escoamento de água de chuva em estrada, as formulações com 30% de cimento, utilizando argila bentonítica como aditivo e com resíduo sem separação de tamanho de partícula seria o melhor sistema, dos aqui propostos, para viabilizar o processo.

É importante salientar que a viabilidade está relacionada ao atendimento aos requisitos necessários à aplicação do processo, sendo que, nas formulações acima propostas como as melhores, apresentaram resistência à compressão consideravelmente acima do valor mínimo exigido e os metais lixiviados estiveram abaixo do exigido pela legislação ambiental mostrando sua potencialidade de aplicação.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se estudar o aumento da quantidade de resíduo de curtume a ser adicionada a matriz de cimento bem como estudar outras argilas esmectíticas nacionais. Com relação ao resíduo sólido de escoamento de água de chuva em estradas recomenda-se não diminuir a quantidade de resíduo adicionada e que esta pesquisa seja desenvolvida inclusive em estradas brasileiras.

## 12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. 2.ed. São Paulo, ABCP, 1994.

ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma NBR 10.004/2004 – Classificação dos resíduos, 2004.

AKHTER, H.; BUTLER, L.G.; BRANZ, S.; CARTLEDGE, F.K.; TITTLEBAUM, M.E. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb: containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 24, n. 2/3, p.145-155, 1990.

ALLOWAY. B.J.; AYRES. D.C. Chemical principles of environmental pollution. London; New York : Blackie Academic & Professional, 1993.

AMARNATH, J.S.; KRISHNAMOORTHY, S. Study on relationship between productivity, inputs and environmental quality in tannery effluent affected farms of Tamil Nadu. **Water Resources Management**, v. 15, n. 1, p. 1-15, feb. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **C5-03**: standard specification for quicklime for structural purposes: annual book of ASTM standards. Philadelphia, 2003. v. 04.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **C150-02a**: standard specification for Portland cement: annual book of ASTM standards. Philadelphia, 2002a. v. 04.02.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 421-85**: standard practice for dry preparation of soil samples for particle-size analysis and determination of soil constants. Philadelphia, 2002b. v. 04.08, 8-9.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Manual of cement testing: annual book. Philadelphia, 2002c. v. 14.02..

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 5550-94**: standard test method for specific gravity of soil solids by gas pycnometer. Philadelphia, 1994. v. 04.08.

ANDRADE, F.R.D.; MARINGOLO, V.; KIHARA, Y. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 63-71, jan. 2003.

ANDRIOLO, F.R. **Construções de concreto**: manual de práticas para controle e execução. São Paulo: Pini, 1984.

ATES, E.; ORHON, D.; TÜNAY, O. Characterization of tannery wastewaters for pretreatment-selected case studies. **Water Science Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 217-223, 1997.

AVUDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R.; KOOKANA, R.S.; ALSTON, A.M.; MCCLURE, S.; SMITH, L.H. Effects of electrolyte composition on chromium desorption in soils

contaminated by tannery waste. **Australian Journal of Soil Research**, v. 39, p. 1077-1089, 2001.

BALASUBRAMANIAN, S; PUGALENTHI, V. Determination of total chromium in tannery wastewater by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. **Talanta**, v. 50 ,n. 3, p. 457-467, oct. 1999.

BARNHART, J. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. **Journal of soil contamination**, v. 6, n. 6, p.561-568, 1997.

BARRETT, M.E.; IRISH JR., L.B.; MALINA JR., J.F.; CHARBENEAU, R.J. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, Area. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 2, p. 131-137, feb. 1998.

BARTH, E. F. ; PERCIN, P. **Stabilization and solidification of hazardous wastes**. Park Ridge, Noyes Data, 1990. (Pollution technology review, n.186).

BHATTY, J.I. A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems. **Thermochimica Acta**, v. 189, n. 2, p. 313-350 , oct. 1991.

BATON ROUGE. **Weather history**: 2004: Disponível em: [www.cityrating.com/cityweather](http://www.cityrating.com/cityweather). Acesso em: 03 de jul. 2004.

BÉNARD, A.; ROSE, J.; HAZEMANN, J.-L.; MASON, A.; BOTTERO, J.-Y.; VICHOT, A.; LEMARCHAND, D. Evolution of Pb speciation in Portland cement during leaching. **Journal de Physique IV**: proceedings, v. 107, p. 143-146, may, 2003.

BOYD, S.A.; TEPPEN, B.J.; LI, H.; JOHNSTON, C.T. Sorption of nitroaromatic compounds (NAC) by smectite clay: Geochemical modulation of NAC bioavailability and toxicity. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 11, p. A451, jun. 2004. Suplemento.

BOYNTON, R.S. Chemistry and technology of lime and limestone. 2.ed. New York : John Wiley, 1980.

BRAILE, P.M. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário mineral**. Brasília: O Departamento, 2003.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário mineral brasileiro**. Brasília, O Departamento, 2001.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (eds) **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London : Mineralogical Society, 1980.

CALVANESE, G.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. Cement stabilization of tannery sludge using quaternary ammonium salt exchanged bentonite as pre-solidification adsorbent. **Environmental Technology**, v. 23, n. 9, p. 1051-1062, sep. 2002.

CARRETTE, R.; THOEYE, C.; OCKIER, P. A new concept for storm water treatment: full-scale experience in Flanders. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 195-199, 2001.

CARTLEDGE, F.K.; BUTLER, L.G.; CHALASANI, D.; EATON, H.C.; FREY, F.P.; HERRERA, E.; TITTLEBAUM, M.E.; YANG, S-L. Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. **Environmental Science Technology**, v. 24, n. 6, p.867-873, jun. 1990.

CELIK, A.; YILDIZ, N.; CALIMLI, A. Adsorption of some organic compounds by hexadecyltrimethylammonium-bentonite. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 16, n. 3, p. 301-309, 2000.

CHEESEMAN, C.R.; ASAVAPISIT, S.; KNIGHT, J. Effect of uniaxially pressing ordinary Portland cement pastes containing metal hydroxides on porosity, density and leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p.1639-1653, nov. 1998.

CHARACKLIS, G.W.; WIESNER, M.R. Particles, metals and water quality in runoff from large urban watershed. **Journal of Environmental Engineering**, v. 8, n.123, p. 753-759, aug. 1997.

CHIEW, F.H.S.; MCMAHON, T.A. Modeling runoff and diffuse pollution loads in urban areas. **Water Science Technology**, v. 39, n. 12. p. 241-248, 1999.

CHUN Y., SHENG, G.Y., BOYD, S.A. Sorptive characteristics of tetraalkylammonium-exchanged smectite clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n. 4, p. 415-420, aug. 2003.

CIMINO, G.; PASSERINI, A.; TOSCANO, G. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. **Water Research**, v. 34, n. 11, p.2955-2962, aug. 2000.

CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2-3, p. 165-175, jan. 2002a.

CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. pp. 165-175, jan. 2002b.

CINCOTTO, M.A. **A agressividade do meio ao concreto.** /Apresentado no Curso de patologia das construções de concreto/. São Paulo: FDTE/EPUSP/IPT, 1980.

COMINGS, K.J.; BOOTH,D.B.; HORNER,R.R. Storm water pollutant removal by two wet ponds in Bellevue, Washington. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, n. 4, p. 321-330, apr. 2000.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos sólidos industriais**: estudo técnico. São Paulo, CETESB 1985. (Série atas da CETESB).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**: projeto CETESB-GTZ-Cooperação técnica Brasil-Alemanha. 2.ed. São Paulo: CETESB, 2001. 389p.

CONNER, J.R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. New York: Van Nostrand Reinhold., 1990.

CONNER, J.R.; HOFFNER,S.L. The history of stabilization/solidification technology. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 325-396, 1998a.

CONNER, J.R.; HOFFNER, S.L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 397-462, oct.,1998b.

CRISTINA, C. TRAMONTE, J.; SANSALONE, J.J. A granulometry-based selection methodology for separation of traffic-generated particles in urban highway snowmelt runoff. **Water, air and soil pollution**. v. 136, p. 33-53, may, 2002.

DEAN, C. M.; SANSALONE, J. J.; CARTLEDGE, F. K.; PARDUE, J. H. Influence of hydrology on rainfall-runoff metal element speciation. **Journal of Environmental Engineering**, vol. 131, n.4, p. 632-642, 2005.

DIET, J.N.; MOSKOWICZ, P.; SORRENTINO, D. Behavior of ordinary Portland cement during the stabilization; solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects. **Waste Management**, v. 18, n. 1, p 17-24, 1998.

DIERKES, C.; GEIGER, W.F. Pollution retention capabilities of roadside soils. **Water Science Technology**, v. 39, n. 2, p. 201-208, 1999.

DONG, D.; NELSON, Y.M.; LION, L.W.; SHULER, M.L.; GHIORSE, W. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, v.34, n. 2, p. 427-436, feb. 2000.

DRAPPER, D.; TOMLINSON, R.; WILLIAMS, P. Pollutant concentrations in road runoff: Southeast Queensland case study. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, n. 4, p. 313-320, 2000.

DUKE, L.D.; BUFFLEBEN, M.; BAUERSACHS, L.A. Pollutants in storm water runoff metal plating facilities, Los Angeles, California. **Waste Management**, v. 18, n. 1, p. 25-38, 1998.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; ADERNA, R.S.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K. Evaluating cement hydration by non-conventional DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.71, p. 821-827, 2003.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K. Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 69, n. 1, p. 179-186, jul. 2002.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K. The effect of different bentonites on cement hydration during solidification/stabilization of tannery wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 2, p.1011-1016, jan. 2001.

Dweck, J., Büchler, P.M., Coelho, A.C.V.; Cartledge, F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, n. 1 2, p.105-113, mar. 2000a.

DWECK, J., BÜCHLER, P.M., COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Solidification/stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite. **Journal of Environmental Science Health A**, v. 35, n. 5, p. 715-740, 2000b.

ELKHADIRI, I.; DIOURI, A.; BOUKHARI, A.; ARIDE, J.; PUERTAS, F. Mechanical behavior of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1597-1603, oct. 2002.

ELLIS, J.B., REVITT, D.M. Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 17, p. 87-100, 1982.

FANG, H. Y. **Foundation engineering handbook**. 2.ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1991.

FARM, C. Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment-column studies. **The Science of the Total Environment**, v. 298, n. 1-3, p. 17-24, oct. 2002.

FIELD, R.; O'SHEA, M.L.. The handling and disposal of residuals from the treatment of urban storm water runoff from separate storm drainage systems. **Waste Management & Research**, v. 12, n. 1, p. 527-539, dec. 1994.

FITCH, J.R.; CHEESEMAN, C.R. Characterization of environmentally exposed cement-based stabilized/solidified industrial waste. **Journal of Hazardous Materials A**, v. 101, n. 3, p. 239-255, aug. 2003.

FITZGERALD, J.J. (ed.). **Solid-state NMR spectroscopy of inorganic materials**. Washington: American Chemical Society, 1999.

FLORES-VELEZ, A.M.A., DOMINGUEZ, O. Characterization and properties of Portland cement composites incorporating zinc-iron oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 5, p. 983-988, aug. 2002.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GILLIAM, T.M.; WILES, C.C. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Philadelphia: ASTM, 1992. v. 2. (ASTM special technical publications, 1123)

GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v.52, n. 2-3, p.151-170, 1997.

GLOEDEN, E. **Gerenciamento de áreas contaminadas na bacia hidrográfica do Reservatório Guarapiranga**. 1999. 225 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

GOPINATH, T.R.; CRUZ, V.C.A.; FREIRE, J.A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba . **Revista de Geologia**, v. 16, n. 1, p.35-48, 2003.

GROUND-WATER REMEDIATION TECHNOLOGIES ANALYSIS CENTER. Pittsburgh. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. technology evaluation: report series: TE-97-01 (1997)**. Disponível em: <http://www.gwrtac.org>. Acesso em: 10 de jan. 2005.

GRUBINGER, V.P; GUTENMANN, W.H.; DOSS, J.; RUTZKE, M.; LISK, D.J. Chromium in swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer. **Chemosphere**, v. 28, n. 4, p.717-720, fev. 1994.

GUIMARÃES, J.D.P. **As aplicações da cal nas construções civis: argamassas, pinturas, estabilização de solos, blocos construtivos, tijolos, misturas asfálticas**. Patologia das argamassas. Cincotto, M.A. São Paulo, ABCP, 1985.

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

HANNA, R.A. **Estudo da estabilização por solidificação de produtos tóxicos em cimento Portland** : uma análise em nível microestrutural. 1996. 161p . Tese(Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

HANNA, R.A.; BARRIE, P.J.; CHEESEMAN, C.R.; HILLS, C.D.; BÜCHLER, P.M.; PERRY, R. Solid State <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p 1435-1444, 1995.

HANNA, R.A. **Estudo em escala de laboratório da fixação de metais pesados em matriz de cimento tendo em vista a disposição final de rejeitos industriais perigosos**. 1990. 101p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1990.

HARRIS, R.K.; MANN, B.E. **NMR and the periodic table**. London: Academic Press, 1978.

HEWITT, C.N.; RASHED, M.B. Removal rates of selected pollutants in the runoff waters from a major rural highway. **Water Research**, v. 26, n. 3, p. 311-319, mar. 1992.

HIGGINS, T.E.; HALLORAN, A.R.; PETURA, J.C. Traditional and innovative treatment methods for Cr(VI) in soil. **Journal of soil contamination**, v.6, n. 6, p. 767-797, 1997.

HILLS, C. POLLARD, S.J.T. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p.171-191, apr. 1997.

ICHIKI, A.; HALL, K.J.; MARUTA, Y.; YAMADA, K. Comparison of pollutant runoff in Lake Biwa tributaries, Japan and the Brunette River watershed, Canada. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 7, p. 69-76, 2001.

IRASSAR, E.F.; BONAVETTI, V.L.; GONZÁLEZ, M. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 31-41, jan. 2003.

ISLAM, M.Z.; CATALAN, L.J.J.; YANFUL, E.K. Effect of remineralization on heavy-metal leaching from cement-stabilized/solidified waste. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 5, p. 1561-1568, mar. 2004.

JANG, A.; KIM, I.S. Technical note solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1659-1662, 2000.

JANUSA, M.A.; WU, X; CARTLEDGE, F.K.; BUTLER, L.G. Solid-State deuterium NMR spectroscopy of d5-phenol in white Portland cement: a new method for assessing solidification/stabilization. **Environmental Science Technology**, v. 27, n. 7, p. 1426-1433, jul. 1993.

JAUBERTHIE, R.; FEJEAN, J.; LANOS, CH. Formation et stabilité de l'ettringite responsable de la durée de prise du ciment Portland. **Journal de Physique IV: proceedings**, v. 12, p.51-58, 2002.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 85-91, jan. 2003.

JOSE, C.L.V; DIAZ, F.R.V.; BUCHLER, P.M. Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays. Advanced Powder Technology III. **Materials Science Forum**, v. 416-4, p. 550-554, 2003.

KAOSER, S; BARRINGTON, S; ELEKTOROWICZ, M; WANG, L. Copper adsorption with Pb and Cd in sand-bentonite liners under various pHs. Part II. Effect on adsorption sites. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**. v. 39, n. 9, p. 2241-2255, 2004.

KAYHANIAN, M.; MURPHY, K.; REGENMORTER, L.; HALLER, R. Characteristics of storm-water runoff from highway construction sites in California. Hydrology, hydraulics and water quality; roadside safety features. Is. 1743, pp. 33-40, 2001.

KINDNESS, A.; MACIAS, A.; GLASSER, F.P. Immobilization of chromium in cement matrices. **Waste Management**, v. 14, n. 1, p. 3-11, 1994.

KOKOSZKA, L.C.; FLOOD, J.W. **Environmental management handbook: toxic chemical materials and wastes**. New York, Marcel Dekker, 1989.

KRIELOW, E. **A screening assessment of solidification/stabilization for storm water residuals**. 2003. 202p. Dissertação (Mestrado) - Louisiana State University. Baton Rouge, 2003. Disponível em: versão eletrônica: <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-0611103-110623>. Acesso em: 10 de jan. 2005.

KUHRE, W.L. **Practical management of chemicals and hazardous wastes**. New Jersey: Prentice Hall, 1995.

KUMATA, H.; MASUDA, K.; YAMADA, J.; TAKADA, H.. Water-particle distributions of hydrophobic micro pollutants in storm water runoff. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 20, p. 39-54, 2000.

LAI, L.T.; KASBOHM, J.; EIDAM, J.; KRAMER, A.; BELOW, H.; NAM, P.T.; QUI, D.H. Anthropogenic impacts on heavy metals pollution in soil and sediments of craft-oriented villages in the Nam Dinh Province-Vietnam. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 12., Bahia Blanca, 2001. **Proceedings**. Bahia Blanca: GSW, p. 210, 2001.

LAMBERT, J.B.; MAZZOLA, E.P. **Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods**. Upper Saddle River; London: Pearson/Prentice-Hall, 2004.

LANGE, L.C.; HILLS, C.D.; POOLE, A.B. Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 193-212, apr. 1997.

LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 4.ed. New York: Chemical Publishing, 1998.

LEE, J.H.; BANG, K.W. Characterization of urban storm water runoff. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1773-1780, apr. 2000.

LEIST, M.; CASEY, R.J.; CARIDI, D. Evaluation of leaching tests for cement based immobilization of hazardous compounds. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, n. 7, p. 637-641, jul. 2003.

LI, B.; WENQUAN LIANG, Z.H.E. Study on high-strength composite Portland cement with a larger amount of industrial wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1341-1344, aug. 2002.

LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C3S. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, n. 1-2, p. 21-34, sept. 1997.

LIN, S-H.; JUANG, R-S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 315-326, jun. 2002.

LIN, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C.; KIRK, D.W. Heavy metals speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 82, n. 3, p.215-230, apr.2001.

LO, I.M.C Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, n. 9, p. 850-855, sep. 1996.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; TAN, S.G. Sorption of trivalent chromium form tannery waste by moss. **Environmental Technology**, v. 18, n. 4, p. 449-454, apr. 1997.

MACKENZIE, K.J.D.; SMITH, M.E. **Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials**. Kidlington: Elsevier, 2002.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: ProdQuímica, 1994.

MASON, J. **Multinuclear NMR**. New York : Plenum Press, 1987.

MCDONALD, P. J.; GLOVER, P. M.; MULHERON, M. **Broadline MRI and MAS NMR Characterization of Portland cements: water and chloride mobility and control**. Disponível em: <http://www.ph.surrey.ac.uk> Acesso em: 13 de out.2001.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Pini, 1994.

MENZIE, C.A.; HOEPPNER, S.S.; CURA, J.J.; FRESHMAN, J.S.; LAFREY, E.N. Urban and suburban storm water runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Massachusetts estuarine and coastal environments. **Estuaries**, v. 25, n. 2, p. 165-176, 2002.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering**: treatment, disposal and reuse. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science Technology**, v. 29, n. 2, p. 506-514, feb. 1995.

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, n. 10, p. 1695-1701, oct. 2003.

MOSLEY, L.M.; PEAKE, B.M. Partitioning of metals (Fe, Pb, Cu, Zn) in urban run-off from the Kaikorai Valley, Dunedin, New Zealand. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 35, p. 615-624, 2001.

MULHOLLAND, K.L. DYER, J.A. **Pollution prevention: methodology, technologies and practices.** New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

MURAT, M.; SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 3, p. 377-385, mar. 1996.

NENNEMANN, A.; KULBACH, S.; LAGALY, G. Entrapping pesticides by coagulating smectites. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5-6, p.285-298, may. 2001.

NESTLE, N.; DAKKOURI, M.; ZIMMERMANN, C.; GEIER, O.; FRIEDEMANN, K.; DEHN, F.; KRUMBACH, R.; FREUDE, D.; KÄRGER, J.; KÖNIG, G. NMR studies on hardening kinetics, water balance and water transport in cement matrices for high-performance concrete In: EUROPEAN EXPERIMENTAL NMR CONFERENCE, 15., Leipzig, 2000. **EENC 2000: proceedings.** Leipzig: University of Leipzig, p.12-17, 2000.

NEVILLE, A.M. **Properties of concrete.** 2.ed. London: Pitman, 1975.

NZENGUNG, V.A. NKEDI-KIZZA, P.; JESSUP, R. E.; VOUDRIAS, E. A. Organic co solvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays. **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 5, p. 1470-1475, 1997.

NZENGUNG, V.A; VOUDRIAS, E.A; NKEDIKIZZA, P; WAMPLER, J.M; WEAVER, C.E. Organic co solvent effects or sorption equilibrium at hydrophobic organic chemicals by organoclays. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 89-96, jan. 1996.

O'DWYER, T.F.; HODNETT, B.K. Recovery of chromium from tannery effluents using redox-adsorption approach. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 62, n. 1, p. 30-37, jan. 1995.

OLIVEIRA, K.D. **Disposição de resíduos perigosos: estudo em escala de laboratório da síntese de argilas organofílicas tendo em vista a adsorção de poluentes orgânicos.** 1998. 117p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo: 1998.

OLMO, I.F.; CHACÓN, E.; IRABIEN, A. Leaching behavior of lead, chromium (III) and zinc in cement/metal oxides systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, n. 6 p. 532-538, jun. 2003.

OMOTOSO, O.E. ; IVEY, D.G. ; MIKULA, R. Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium (III) doped tricalcium silicate pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 9, p. 1369-1379, 1996.

ORTEGO, J.D.; BARROETA, Y.; CARTLEDGE, F.K.; AKHTER, H. Leaching effects on silicate polymerization. An FTIR and <sup>29</sup>Si NMR study of lead and zinc in Portland cement. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n 6, p. 1171-1174, jun. 1991.

OUKI, S.K.; HILLS, C.D. Microstructure of Portland cement pastes containing metal nitrate salts. **Waste Management**, v. 22, n. 2, p. 147-151, 2002.

PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes Part II. Stabilization of chromium and lead. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 2, p.289-295, feb. 2003.

PARK, C.K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 3, p. 429-435, mar. 2000.

PERA, J.; THEVENIN, G.; CHABNET, M. Design of a novel system allowing the selection of an adequate binder for solidification/stabilization of wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p.1533-1542, jan. 1997.

PETRUCCI, E.G.R. **Materiais de construção**. Rio de Janeiro: Globo, 1987.

PINTO, C.A.; SANSALONE, J.; DWECK, J.; RAMOS-VIANNA, M.M.G.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; BUCHLER, P.M. Hazardous Wastes Disposal: Stabilization/Solidification of tannery residue in the presence of chromium. **Materials Science Fórum**, 2005a. no prelo.

PINTO, C. A.; DWECK, J.; SANSALONE, J.J.; CARTLEDGE, F. K.; TITTLEBAUM, M. E.; BÜCHLER, P.M. A study of the early stages of solidification/stabilization of storm water runoff solid residuals in cement using non-conventional DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n. 3, p. 715-720, jun. 2005.

PINTO, C.A. **Estabilização por solidificação em cimento do resíduo de curtume contendo cromo**. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

PINTO, C.A.; HAMASSAKI, L.T.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; DWECK, J.; BUCHLER, P.M. Tannery waste solidification and stabilization - Thermal and mechanical characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, n. 3, p. 777-787, jan. 2004.

POLETTINI, A.; POMI, R. Modeling heavy metal and anion effects on physical and mechanical properties of Portland cement by means of factorial experiments. **Environmental Technology**, v. 24, n. 2, p. 231-239, feb. 2003.

PORDJOSANTOSO, A.K.; KENNEDY, B.J. Heavy metals in cement phases: on the solubility of Mg, Cd, Pb and Ba in  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1077-1084, jul. 2003.

PRISZKULNIC, S. **Estudo tecnológico dos cimentos Portland brasileiros**. 1977. 284p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1977.

RAMOS VIANNA, M.M.G. **Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina**. 2005. 133p. . Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

RAMOS VIANNA, M.M.G.R.; FRANCO, J.H.R.; PINTO, C.A.; DIAZ, F.R.V.; BUCHLER, P.M. Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, n. 2, p. 239-245, apr/jun. 2004.

REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil**. São Paulo: Escrituras, 1999.

RINEHART, T.L.; SCHULZE, D.G.; BRICKA, R.M.; et al. Chromium leaching vs. oxidation state of a contaminated solidified/stabilized soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p.213-221, 1997.

ROY, A.; CARTLEDGE, F.K. Long-term behavior of a Portland cement-electroplating sludge waste form in presence of copper nitrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 265-286, apr. 1997.

ROY, A.; EATON, H.C.; CARTLEDGE, F.K.; TITTLEBAUM, M.E. Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 7, p. 1349-1353, jul. 1992.

RUIZ, M.C.; IABIEN, A. Environmental behavior of cement-based stabilized foundry sludge products incorporating additives. **Journal of Hazardous Materials**, v.109, n. 1-3, p. 45-52, jun. 2004.

SANTHANAM, M.; COHEN, M.D.; OLEK, J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, p. 325-332, mar. 2003.

SANCHEZ, F.; GERVAIS, A.C.; GARRABRANTS, A.C.; BARNA, R.; KOSSON, D.S. Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. **Waste Management**, v. 22, p. 249-260, 2002.

SÁNCHEZ, L.H. **Desengenharia: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais**. São Paulo: EDUSP, 2001.

SANSALONE, J.J.; GLENN, D.W. Temporal variations in heavy metal partitioning and loading in urban highway pavement sheet flow-Implications for in situ treatment design. Roadside safety features and hydraulic, hydrology and water quality issues. Is.1720, pp. 100-111, 2000.

SANSALONE, J.J.; ZHENG, T. Temporal variations in heavy metal partitioning and loading in urban highway pavement sheet flow-Implications for in situ treatment design. Roadside safety features and hydraulic, hydrology and water quality issues. Is.1720, p100-111, 2000.

SANSALONE, J.J. In-situ performance of a passive treatment system for metal source control. **Water Science Technology**, v. 39, n. 2, p. 193-200, 1999.

SANSALONE, J.J.; KORAN, J.M.; SMITHSON, J.A.; BUCHBERGER, S.G. Physical characteristics of urban roadway solids transported during rain events. **Journal of Environmental Engineering**, v.124, n. 5, p. 427-440, may. 1998.

SANSALONE, J.J.; BUCHBERGER, S.G.. Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 23, n. 2, p. 134-143, feb. 1997a.

SANSALONE, J.J.; BUCHBERGER, S.G. Characterization of solid and metal element distributions in urban highway storm water. **Water Science Technology**, v. 36, n. 8-9, p. 155-160, 1997b.

SCHIFF, K.; BAY, S.; STRANSKY, C. Characterization of storm water toxicants from an urban watershed to freshwater and marine organisms. **Urban Water**, v. 4, p.215-227, 2002.

SOROKA, I. **Portland cement paste and concrete**. London: Macmillan, 1980.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blucher, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Capina Grande, Paraíba**. São Paulo: EPUSP, 1968.

SPENCE, R.D. (ed.) **Chemistry and microstructure of solidified waste forms**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.

SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M. **Chemistry of the environment**. Upper Saddle River: Prentice Hall; London: Prentice Hall International, 1996.

STEGEMAN, J.A.; BUENFELD, N.R. Prediction of unconfined compressive strength of cement paste with pure metal compound additions. **Cement and Concrete Research**, v.32, n. 6, p. 903-913, jun. 2002.

STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNÖFEL, D.; EBER, B.; HÄRDTL, R. Influence of Cr, Ni and Zi on the properties of pure clinker phases: Part II. C3A and C4AF . **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 5, p.651-657, may. 1999.

STEPNIEWSKA, Z; BUCIOR, K. Chromium contamination of soils, waters and plants in the vicinity of a tannery waste lagoon. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 23, p.241-245, 2001.

SUTHERLAND, R.A. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 229-237, 2003.

SWADDIWUDHIPONG, S.; CHEN, D.; ZHANG, M.H. Simulation of the exothermic hydration process of Portland cement. **Advances in Cement Research**, v. 14, n. 2, p. 61-69, apr. 2002.

TAN, K.; GJORV, O.E. Performance of concrete under different curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v.26, n. 3, p.355-36, mar. 1996.

TARTUCE, R. GIOVANNETTI, E.**Princípios básicos sobre concreto de cimento Portland**. São Paulo: Pini/ibracon, 1990.

TAYLOR, H.F.W. **La química de los cementos**. Bilbao: Urmo, v.1, 1978.

TCHOBANOGLIOUS, G. THEISEN, H. ELIASSEN, R. **Solid wastes: engineering principles and management issues**. Tokyo: McGraw-Hill, 1977.

THE MERCK index: an encyclopedia of chemicals and drugs. 8.ed. Rahway: Merck, 2001.

THOMSON, N.R.; MCBEAN, E.A.; SNODGRASS, W.; MOSTRENKO, I. Sample size needs for characterizing pollutant concentrations in highway runoff. **Journal of Environmental Engineering**, v. 23, n. 10, p.1061-1065, oct. 1997.

TIKALSKY, P.J.; ROY, D.; SCHEETZ, B.; KRIZE, T. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1239-1246, aug. 2002.

TILLMAN, F.D., BARTELT-HUNT, S.L., SMITH, J.A., ALTHER, G.R. Evaluation of an organoclay, an organoclay-anthracite blend, clinoptilolite, and hydroxy-apatite as sorbents for heavy metal removal from water. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, n. 6, p. 1134-1141, jun. 2004.

TREZZA, M.A.; FERRAIUELO, M.F. Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI). **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1039-1045, jul. 2003.

TSAI, SC; JUANG, KW. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite **Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry**, v. 243, n. 3, p. 741-746, mar. 2000.

TSANIS, I.K. Estimation of toxic contaminant mean concentrations from storm water quality data. **Advances in Engineering Software**, v. 31, p. 207-215, 2000.

TSIVILIS, S.; BATIS, G.; CHANIOTAKIS, E.; GRIGORIADIS, G.; THEODOSSIS, D. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1679-1683, oct. 2000.

TSIVILIS, S.; CHANIOTAKIS, E.; BADOGIANNIS, E.; PAHOULAS, G.; HIAS, A. A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 1, p. 107-116, jan. 1999.

TURER, D.; MAYNARD, J.B.; SANSALONE, J. Heavy metal contamination in soils of urban highways: comparison between runoff and soil concentrations at Cincinnati, Ohio. **Water, air and soil pollution**, v. 132, p. 293-314, 2001.

UCHIMURA, K.; NAKAMURA, E.; FUJITA, S. Characteristics of storm water runoff and its control in Japan. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 8, p. 141-147, 1997.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **After the Storm**. Washington, 2003. (EPA 833-B-03-002).

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **List of Contaminants & their MCLs**. Washington, 2002. (EPA 816-F-02-013).

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. 40 CFR Part 131 Water Quality Standards; Establishment of Numeric Criteria for Priority Toxic Pollutants for the State of California. **Rule. Federal Register**, v. 65, n. 97, may. 2000.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods**. 3.ed. Washington, 1992. (SW-846).

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Handbook for stabilization/solidification of hazardous wastes**. Cincinnati; NEPIS, 1986. EPA/540/2-86/001.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Use and disposal of municipal wastewater sludge**. Washington: EPA, 1984. (Report n. EPA 625/10-84-003).

VALENZUELA-DIAZ, F.R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Advanced Powder Technology II Key Engineering Materials*, v. 189-191, p.203-207, 2001.

VAN DER SLOOT, H.A. Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. **Waste Management**, v.22, n. 2, p 181-186, 2002.

VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS, G.V.R. **O comportamento do sistema de lodo ativado em regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 1999.

VAN LOON, G.; ANDERSON, B. C.; WATT, W. E.; MARSALEK, J. Characterizing storm water sediments for ecotoxic risk. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 35, n. 3, p. 341-364, 2000.

VIEIRA, M.F.A.; BRITO, A.L.F.; CAMPOS, A.M.B.; SANTOS, D.L.; GOLDFARB, J.; COSTA, M.A.S.M.; BASTOS, S.A. Reutilization in the tanning industry of the residual liquid from chrome tanning. In: MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 3.; MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 1., Santa Fé, 2001. **EMPROMER 2001: proceedings**..Santa Fé: Facultad de Ingenieria Química/CERIDE/INTEC/INGAR, v.1, p. 511-16, 2001.

VLYSSIDES, A.G.; ISRAILIDES, J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p.147-152, 1997.

VOLZONE, C.; CESIO, A.M. Influence of different chromium species on smectite clay. **Anales de la Asociación Química Argentina**, v. 87, n. 1-2, p. 59-63, 1999.

VOLZONE, C. Changes in kaolinite, vermiculite and smectite clays after adsorption by hydroxy-chromium species. **Australian Journal of Soil Research**, v. 36, p. 423-428, 1998.

VOLZONE, C. OH-Cr (III) in dioctahedral and trioctahedral smectites: texture and structure changes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 47, p. 13-16, 1997.

VOLZONE, C. Hydroxy-chromium smectite: influence of Cr added. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 3, p. 377-382, 1995.

WAN, S. ; VIPULANANDAN, C. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement. Leachability and XRD analyses. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.3, p.385-389, 2000.

WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J. Accumulation of chromium by a population of mussels exposed to leather tannery effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, n. 7, p. 1429-1438, 1998.

WENG, C.H.; HUANG, C.P.; ALLEN, H.E.; LEAVENS, P.B.; SANDERS, P.F. Chemical interactions between Cr(VI) and hydrous concrete particles. **Environmental Science & Technology**, v.30, n. 2, p. 371-376, 1996.

WHITLOCK, A.R.; GALITZ, C.L. Effects of chromite ore-processing residue on concrete structures. **Journal of soil contamination**, v. 6, n. 6, p. 751-765, 1997.

WINDER, C.; CARMODY, M. The dermal toxicity of cement. **Toxicology and Industrial Health**, v. 18, p. 321-331, 2002.

WU, J.S.; ALLAN,C.J.; SAUNDERS,W.L.; EVETT, J.B. Characterization and pollutant loadings estimation for highway runoff. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 7, p. 584-592, jul. 1998.

ZELIC, J.; RUSIC, D.; KRSTULOVIC, R. Kinetic analysis of thermal decomposition of Ca(OH)<sub>2</sub> formed during hydration of commercial Portland cement by DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, n. 3, p.613-622, jan. 2002.

ZHANG, A.; AKHTER, H.; CARTLEDGE, F.K. Solidification/stabilization applied to chromium species. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 32, p. 1731-1742, 1997.

ZHOU, Q.; BEAUDOIN, J.J. Effect of applied hydrostatic stress on the hydration of Portland cement and C<sub>3</sub>S. **Advances in Cement Research**, v.15, n. 1, jan. p.9-16, 2003.

ZOPPOU, C. Review of urban storm water models. **Environmental Modelling and Software**, v. 16, p. 195-231, 2001.