



**ENTAC2006**

**A CONSTRUÇÃO DO FUTURO** XI Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído | 23 a 25 de agosto | Florianópolis/SC

## **ESTUDO DOS FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS RELACIONADOS À ADIÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EM PASTAS DE CIMENTO COMO CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE RECICLAGEM DE PÓS DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE) NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

*Feliciane Andrade Brehm<sup>1</sup>, Carlos A. M. Moraes<sup>1</sup>, Denise Dal Molin<sup>2</sup>, Antônio C. F. Vilela<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Engenharia Mecânica – Núcleo de Caracterização de Materiais – NucMat - Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, Avenida UNISINOS, 950, São Leopoldo RS, fax: (51) 5908172

<sup>2</sup> Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação – NORIE - UFRGS – AV. Osvaldo Aranha, 99, Porto Alegre – RS - fax (51) 33163518

<sup>3</sup> Laboratório de Siderurgia – UFRGS - Centro de Tecnologia – AV. Bento Gonçalves 9500, fax (51) 33167074

### **RESUMO**

**Proposta:** O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo sólido perigoso gerado durante o processo de fabricação do aço. Devido ao grande volume gerado, de 12 a 14 kg por tonelada de aço fabricado, faz-se necessário o estudo de alternativas de reciclagem do mesmo. Uma das alternativas de reciclagem do PAE é a adição deste resíduo na fabricação de artefatos para a construção civil. Entretanto, esta adição retarda o início das reações de hidratação dos artefatos, dificultando seu uso. Esse retardo é atribuído aos compostos de zinco (Zn) presentes no resíduo.

**Método de Pesquisa/Abordagens:** Neste trabalho, óxido de zinco (ZnO) foi adicionado a pastas de cimento. Essas amostras foram analisadas via Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes idades a fim de rastrear os fenômenos ocorridos durante a hidratação dessas pastas de cimento. **Resultados:** Os resultados indicam que no primeiro momento antes da hidratação (1 dia) o Zn apresentava-se na forma de ZnO. A partir do quarto dia observa-se a formação de uma nova fase contendo Zn:  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e, sugerindo a transição de Zn na forma de óxido para hidróxido. Isto se torna mais evidente no sétimo dia, onde é possível constatar que as reações de hidratação aconteceram (pasta totalmente endurecida), pois neste caso, o Zn é encontrado somente na forma de hidróxido. A formação do composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  permite que as reações de hidratação da pasta de cimento contendo Zn sejam efetivadas.

**Contribuição/Originalidade:** Uso de técnicas analíticas combinadas e complementares onde se busca explicar o fenômeno observado durante a execução dos experimentos.

Palavras-chave: hidratação, pó de aciaria elétrica, pasta de cimento, retardo e óxido de zinco.

### **ABSTRACT**

**Proposal:** The Electric Arc Furnace Dust (EAFD) is a hazardous solid waste generated in the steelmaking process. For each ton of steel, 12 to 14 kg of EAFD is generated, which makes the study of recycling options a imperial need. One recycling strategy for EAFD is to add it in the production of civil construction concrete parts. However, this addition delays the beginning of the hydration reactions in concrete, unable its addition in concrete. This retardation is attributed to zinc (Zn) compounds present in the waste. **Methods:** In this work, zinc oxide (ZnO) was added to cement pastes. These samples were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in different ages, in order to evaluate the phenomena occurred during the hydration of the cement pastes. **Findings:** The results indicate that at the first day (before the hydration), zinc was present as ZnO. From the fourth day, the formation of a new Zn-bearing phase -  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - was observed, suggesting the transition from an oxide phase to a

<sup>1</sup> Feliciane Andrade Brehm e-mail: felicianeb@unisinis.br

hydroxide phase. This effect became more evident in the seventh day, where it was possible to show that the hydration reactions had taken place (the cement paste was totally hardened), since the only Zn-containing phase was the hydroxide. The formation of  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  allowed that the hydration reactions in the cement pastes were accomplished. **Originality/value:** Use of combined and complementary analytical techniques, which were used to explain the phenomena observed during the experiments.

Keywords: hydration, electric arc furnace dust, cement pastes, delay, zinc oxide.

## 1 INTRODUÇÃO

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo sólido gerado a partir da coleta, via sistema de despoeiramento, dos particulados presentes junto às emissões liberadas pelo Forno Elétrico a Arco (FEA) durante a produção do aço. É classificado, de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), como resíduo sólido perigoso – classe I. A Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul - FEPAM - exige que este resíduo seja estocado em local adequado, ou seja, local coberto protegido das intempéries. Devido à grande quantidade gerada, de 12 a 14 kg por tonelada de aço fabricado, torna-se prioritário que se estudem alternativas de reciclagem do mesmo, em vez de dispô-lo em aterros industriais.

Uma das alternativas de reciclagem do PAE é a adição deste resíduo na fabricação de artefatos à base de cimento para a construção civil. Esta adição retarda o início das reações de hidratação do cimento nos artefatos (Leite et al, 2000; Vargas, 2002), dificultando seu uso. Esse retardo é atribuído aos compostos de Zn presentes no resíduo, onde se pode citar: zincita ( $\text{ZnO}$ ) e franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) presentes no resíduo (Brehm et al, 2001). Vários autores têm estudado os efeitos de compostos de Zn quando adicionados a pastas de cimento, apresentando o fenômeno de forma controversa (Arliguie; Grandet, 1990; Mollha et al, 1995; Hamilton; Sammes, 1999).

O presente estudo tem como objetivo estudar os fenômenos relacionados ao atraso do início das reações de hidratação, quando  $\text{ZnO}$  é adicionado a pastas de cimento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram obtidas a partir da moldagem de pastas contendo cimento CPV-ARI e 10% de  $\text{ZnO}$  em água, na relação água/cimento fixa de 0,4 ( $a/c=0,4$ ) em massa.

O cimento CPV-ARI foi utilizado por conter, segundo NBR 5733 (ABNT, 1991), no máximo 5% de adições, permitindo uma avaliação mais clara dos fenômenos ocorridos durante a hidratação das pastas. Essas amostras foram mantidas em uma câmara úmida com temperatura ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e umidade (acima de 95%) controlada, retiradas em diferentes idades. As mesmas foram secas por imersão em acetona e mantidas em estufa numa temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por um período de 24 horas, a fim de que a água fosse retirada cessando as reações, possibilitando, assim, um acompanhamento da hidratação das pastas. A amostra que não apresentava endurecimento parcial ou total (amostra 1) foi misturada à acetona, após ser retirado o excesso deste reagente da mistura, foi encaminhada para a estufa. A tabela 1 mostra a identificação das amostras moldadas após 1, 4, e 7 dias de idade.

Tabela 1 - Identificação das amostras analisadas

Identificação da amostra	Idade (dias)	Observação visual da amostra
Amostra 1	1	Sem endurecimento
Amostra 2	4	Parcialmente endurecida
Amostra 3	7	Totalmente endurecida

## 2.1 Determinação do pH

As determinações do pH do cimento e do cimento com adição de 10% de ZnO foram realizadas segundo o método 9045 D (EPA, 1996) para determinação de pH em solos e resíduos. Este método consiste de um procedimento eletrométrico onde é possível medir pH de amostras que podem ser sólidas, lamas ou líquidas não aquosas. A amostra é misturada com água destilada e o pH da solução é medido.

Essa medida foi realizada para que fosse possível verificar a influência da adição do ZnO no pH do cimento. Com esse resultado é possível prever a distribuição das concentrações relativas das espécies de Zn neste pH (figura 1).

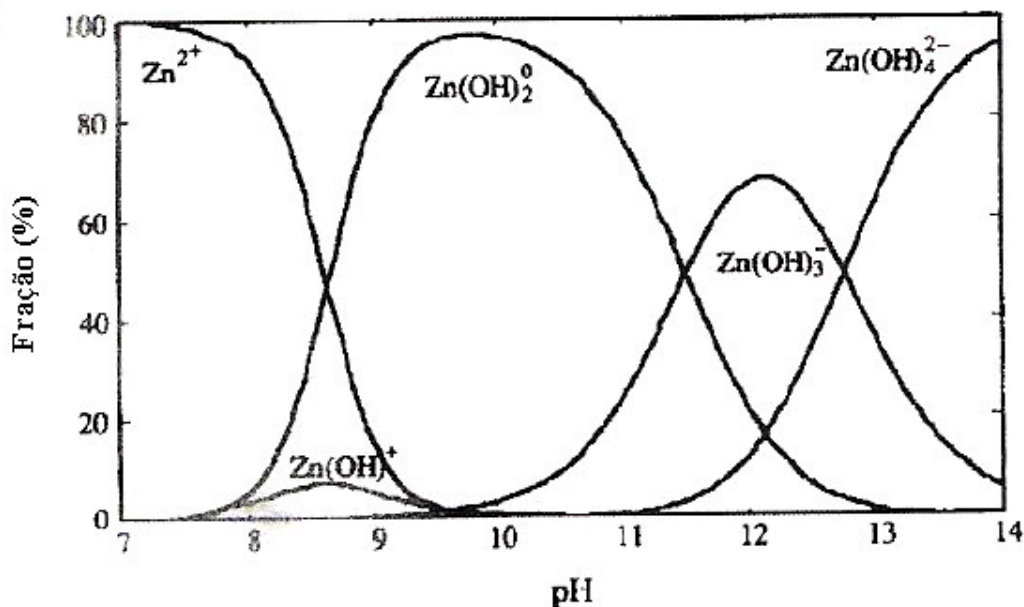


Figura 1 - Concentrações relativas das espécies de Zn em função do pH.  
Fonte: Mollah et al (1995).

Na figura 1 é possível verificar que entre os pHs 12 e 13 as espécies aniônicas presentes são  $Zn(OH)_3^-$  e  $Zn(OH)_4^{2-}$ , 40 e 60%, respectivamente.

## 2.2 Difração de raios-x

Para que fosse possível acompanhar as transformações de fases ocorridas, nas pastas de cimento com 10% de adição de ZnO, com o transcorrer do tempo, as amostras foram submetidas à análise via difratometria de raios-x. O equipamento utilizado para estas análises foi um difratômetro Siemens D5000, do Instituto de Física da UFRGS. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a 140°, num passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo.

As amostras foram moídas em gral de ágata para que fosse obtida homogeneidade em relação ao tamanho de grão das mesmas.

## 2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia

As amostras foram cortadas em um disco de corte, utilizando acetona como lubrificante. Após foram embutidas em resina para fibra de vidro e submetidas ao vácuo. Retirou-se o ar para possibilitar o preenchimento dos poros, evitando a quebra da amostra durante o lixamento que foi executado a seco. O polimento foi efetuado com pasta de diamante nas granulometrias de 4,0 e 1,0  $\mu m$ , utilizando-se álcool isopropílico como lubrificante (NIST, 2000). A seguir, as amostras foram metalizadas com

uma fina camada de carbono (C) de aproximadamente 22 nm de espessura, a fim de deixar o material com uma boa condutividade elétrica para melhorar o nível de emissão de elétrons. Por fim, as amostras foram analisadas no MEV, Jeol - modelo JSM 5800, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica - CEM/UFRGS. A tensão de aceleração utilizada para estas análises foi de 20 kV.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Determinação do pH

Na tabela 2 pode-se observar o pH determinado para as amostras de CPV-ARI e da pasta de cimento com 10% de adição de ZnO.

Tabela 2 - determinação do pH

Amostras	pH
Cimento	12,78
Cimento + 10% ZnO	12,00

Analizando-se a tabela 2 nota-se um pequeno decréscimo no pH do cimento com 10% de adição de ZnO em relação ao cimento. Na figura 1 é possível observar que para um valor de pH 12, as espécies químicas do Zn presentes são os ânions de hidróxido de zinco  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , sendo que o ânion  $\text{Zn(OH)}_3^-$  encontra-se em maior quantidade.

Neste pH é provável que se formem compostos de Zn onde os ânions serão  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .

Segundo Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999) o retardo no início das reações de hidratação do cimento se dá devido à formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Analisando-se a figura 3.11 verifica-se que o  $\text{Zn(OH)}^0$  forma-se em pH 10, sendo que uma contribuição muito pequena desse íon é formada no pH 12, determinado para a pasta de cimento em estudo. Portanto, baseado nestes dados é possível sugerir que praticamente não há formação de  $\text{Zn(OH)}_2$  em pH 12, não sendo possível que este composto possa ser o responsável pelo atraso da pega na pasta de cimento contendo adição de 10% de ZnO.

#### 3.2 Difração de Raios-X

Para determinar as fases existentes nas amostras com idades diferentes, estas foram submetidas à análise via DRX.

Na tabela 2 estão listadas as fases encontradas nas amostras ao longo da idade.

Tabela 2 - Fases presentes nas amostras nas diferentes idades

Nº	Fases	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1	$\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$	X	X	X
2	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	X	X	X
3	ZnO	X	X	
4	MgO	X	X	
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X	X	
6	$\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$	X		
7	$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$	X	X	X
8	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	X
9	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$		X	X
10	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$			X
11	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$			X
12	$\text{Ca(OH)}_2$			X

A partir dos resultados da análise via DRX, mostrados na tabela 2, é possível avaliar as mudanças de fases não hidratadas e o surgimento de fases hidratadas em função do tempo, mais precisamente, 1, 4 e 7 dias após a moldagem das amostras.

A seguir são apresentadas algumas considerações com relação às transformações ocorridas.

#### ***Após a idade de 1 dia (amostra 1)***

As fases cristalinas identificadas na amostra 1 foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ . Cabe salientar que as fases  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$  foram detectadas com sobreposição de seus picos de identificação, o que pode colocar em dúvida a existência ou não das mesmas. Sabe-se que a fase não hidratada  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é adicionada ao cimento para evitar a pega instantânea do mesmo (Neville, 1997 e Mehta; Monteiro, 1994), portanto sua presença já era esperada. O  $\text{ZnO}$  foi detectado (como adicionado nas pastas de cimento).

O CPV-ARI utilizado, segundo a NBRNM65 (ABNT, 2002), apresentou um tempo de fim de pega de 206 min. A pasta de cimento da amostra 1 possui 1 dia de idade e nenhuma perda na plasticidade da mesma foi observada. A caracterização via DRX e a observação visual desta pasta evidenciam que as reações de hidratação na amostra 1 não iniciaram. Além disso, compostos não hidratados como  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$  e  $\text{MgO}$  (Neville; 1997 e Mehta; Monteiro, 1994) foram identificados, evidenciando que as reações de hidratação ainda não iniciaram.

#### ***Após a idade de 4 dias (amostra 2)***

As fases cristalinas identificadas na amostra 2 foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ .

O  $\text{ZnO}$  continua presente nesta amostra, mas outra fase contendo  $\text{Zn}$  passa a ser detectada:  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A formação desta nova fase contendo  $\text{Zn}$  pode sugerir o início das reações de hidratação da pasta de cimento (Arliguie; Grandet, 1990 e Hamilton; Sammes 1999). Além disso, o início das reações de hidratação na pasta é perceptível visualmente (parcialmente endurecidas), e a fase  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  é detectada.

#### ***Após a idade de 7 dias (amostra 34)***

Nesta amostra as fases identificadas foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$ , e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

As fases não hidratadas  $\text{MgO}$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  não são detectadas nesta amostra. A ausência da fase  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  já era esperada, pois durante a hidratação das pastas de cimento forma-se um gel de cimento que constitui a massa coesiva do mesmo. Portanto, a transformação desta fase já era esperada como consequência das reações de hidratação das pastas de cimento.

A presença dos compostos característicos da hidratação do cimento,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  são identificados. Além disso, o acontecimento efetivo das reações de hidratação na pasta é perceptível visualmente (totalmente endurecida).

O  $\text{ZnO}$  não está mais presente na amostra 4. O  $\text{Zn}$  é detectado somente sob a forma  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo que a hidratação das pastas de cimento ocorre quando há formação deste, conforme citado por Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999). Estes autores citam a formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , composto intermediário que impediria as reações de hidratação. Este não poderia ser detectado por DRX, já que esta técnica só é efetiva para compostos cristalinos.

### **3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Análise de micro-regiões por EDS**

As amostras com idades de 1, 4 e 7 dias foram analisadas via MEV (elétrons retroespalhados) com o objetivo de identificar a morfologia das fases observadas na análise via DRX. A composição química elementar indicativa destas fases foi analisada por EDS acoplada ao MEV.

Na figura 2, que representa a amostra 1 com idade de 1 dia, encontram-se as fases analisadas com os seus principais elementos químicos constituintes.

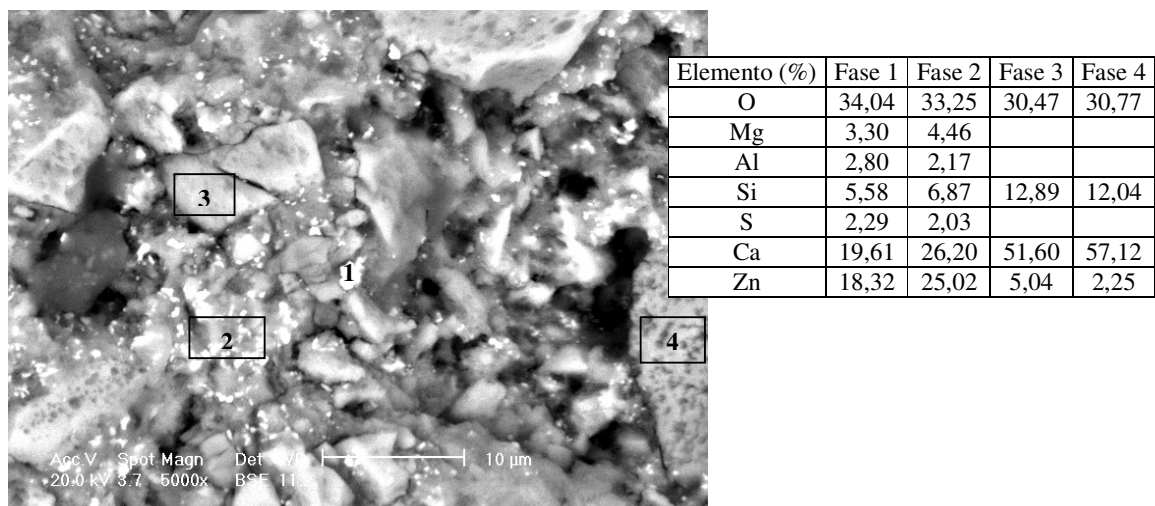


Figura 2 - Micrografia de análise no MEV da amostra 1 (1 dia de idade) com análise pontual das fases 1, 2, 3 e 4 realizada no EDS – Elétrons retroespalhados –Aumento 5000X.

Analisando-se as fases encontradas na figura 2, é possível verificar que as fases 1 e 2 possuem teores de todos os elementos encontrados nas fases detectadas no DRX desta amostra. Isto pode ser devido ao fato de a partícula analisada ser muito pequena (fase 1) e a sonda estar analisando também regiões próximas à fase 1 (American Society for Testing Materials, 2002), ou ainda, ao efeito da pêra de ionização, onde a sonda analisa não só a área da fase 2, mas penetra analisando a matriz da amostra (Kiss,1992).

As fases 3 e 4 são compostas principalmente pelos elementos Ca, Si e O com pequenos teores de Zn. Considerando-se os efeitos citados acima se pode sugerir que esta seja a fase  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  encontrada via DRX. A figura 3 representa a amostra 2, com idade de 4 dias.

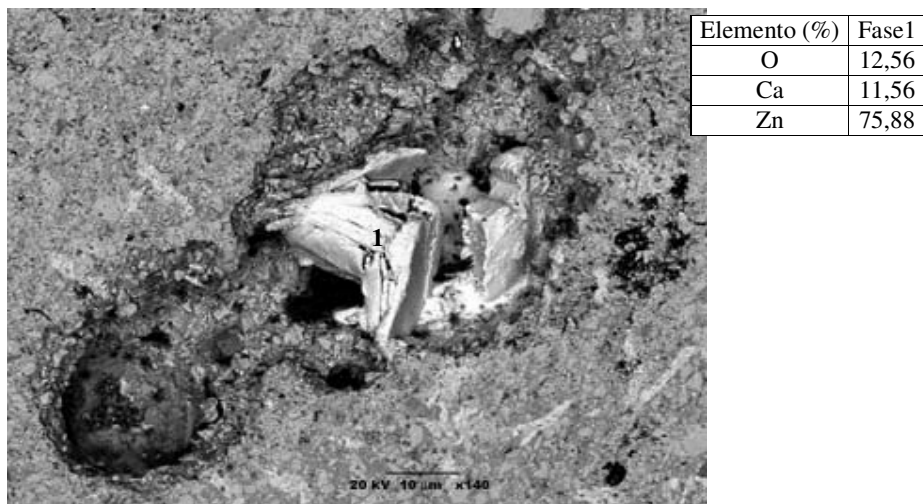


Figura 3 - Micrografia de análise no MEV da amostra 2 (4 dias de idade) com análise pontual da fase 1 realizada no EDS- Elétrons retroespalhados -Aumento 140X.

Na figura 3 foi possível observar a fase 1 constituída pelos elementos Ca, Zn e O, a fase  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  também foi detectada via DRX. Cabe salientar que o início das reações de hidratação é notado visualmente sendo que a pasta torna-se parcialmente endurecida.

A figura 4 representa a amostra 3, com 7 dias de idade.

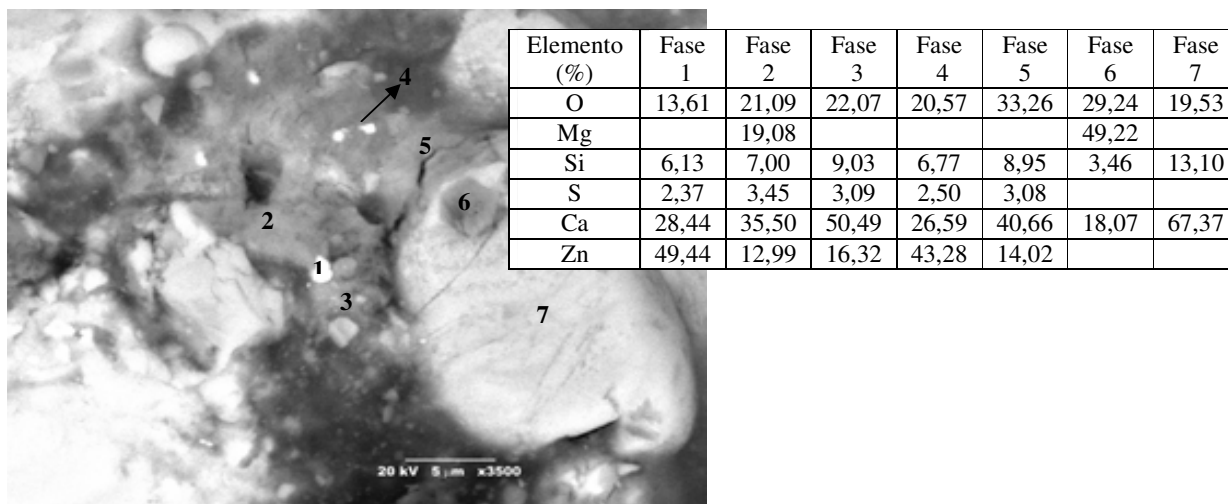


Figura 4 - Micrografia de análise no MEV da amostra 3 (7 dias de idade) com análise pontual das fases 1, 2, 3, 4, 5, 6, e 7 realizada no EDS- Elétrons retroespalhados –Aumento 3500X.

Na figura 4 pode-se observar 7 fases. As fases 1 e 4 podem ser consideradas iguais, pois são compostas pelos mesmos elementos químicos (Zn, Ca, S, Si e O) e possuem teores semelhantes, com exceção, do elemento O que apresenta uma diferença significativa (fase 1 teor de 13,61% e fase 2 teor de 20,57%). O oxigênio (O) é um elemento leve, o erro associado à análise deste elemento é devido às baixas energias de raios-x emitidas. Portanto, os resultados associados à análise indicativa deste elemento não podem ser consideradas significativas, o que possibilitaria considerar as fases 1 e 4 iguais.

As fases 3 e 5 possuem os mesmos elementos das fases 1 e 4, diminuindo um pouco o teor de Zn e aumentando o teor de Ca.

Na amostra 4 nenhuma fase contendo estes elementos foi identificada via DRX. Os elementos químicos identificados são constituintes de uma fase contendo Ca, Si e O (provavelmente  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ ) e uma com Ca, Zn e O ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Como estas fases são pequenas (aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro), provavelmente a sonda está analisando também regiões vizinhas (efeito pêra).

Na fase 2 observa-se a presença do elemento Mg, não detectado nas fases anteriormente citadas (fases 1, 3, 4 e 5).

A fase 6 é composta por Ca, Si, Mg e O. Nenhuma fase contendo esses elementos foi observada na análise de DRX.

A composição química elementar da fase 7 mostra a presença de Ca, Si e O. Esta pode ser:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ . O hidrogênio (H) é um elemento muito leve, o erro associado à análise deste elemento é devido às baixas energias de raios-x emitidas, portanto este elemento não pode ser analisado via EDS. Esta limitação da técnica analítica não possibilita a distinção destas duas fases que diferem na sua composição elementar somente pela presença ou ausência do H.

Analisando-se as fases contendo Zn via EDS, é possível concluir que as amostras 1 e 2 não apresentaram uma fase cuja composição química elementar fosse indicativa do composto ZnO. As partículas desta fase são muito pequenas (da ordem de 1  $\mu\text{m}$ ), impossibilitando a análise via EDS.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o acompanhamento da evolução da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO, foi possível concluir que:

- O pH da pasta de cimento com a adição de 10% de ZnO é igual a 12. Os compostos de Zn formados nesse pH provavelmente terão como ânions  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .
- As fases cristalinas detectadas via DRX para as amostras com 1, 4 e 7 dias de idade são:
  - amostra 1 (1 dia):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ .
  - amostra 2 (4 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ .
  - amostra 3 (7 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$ , e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- Em relação ao MEV/EDS, com os resultados obtidos para as amostras 1, 2 e 3 pode-se sugerir a identificação das seguintes fases:
  - amostra 1 (1 dia):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ .
  - Amostra 3 (4 dias):  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
  - Amostra 4 (7 dias):  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- Nas duas técnicas analisadas foi possível detectar uma fase composta por Ca e Zn nas amostras onde as reações de hidratação tinham iniciado ou se efetivado. Portanto, tudo indica que a formação desta fase dá início às reações de hidratação das pastas de cimento contendo Zn. O retardo no início das reações de hidratação dos artefatos de cimento com adição de PAE, pode ser explicado pela reação preferencial do Ca, presente no cimento, com o Zn, presente no PAE. Após todo o Zn ser consumido formando a fase  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é que as fases hidratadas do cimento se formam ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Assim sendo, as reações de hidratação do cimento só terão início após todo o Zn (presente no PAE) reagir com o Ca (presente no cimento).

## 5 BIBLIOGRAFIA

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**: NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.
- LEITE, M. B. **Reciclagem e Reaproveitamento de Escórias e Pós e Aciaria Elétrica a Arco**. Projeto Aços Finos Piratini, 2000
- VARGAS, A.S. **Estudo da viabilidade do uso de pó de aciaria elétrica a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. Porto Alegre, 2002. 146 p. Dissertação Mestrado em Engenharia – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- BREHM, Feliciane; GRAFFITII, Daniela; MORAES, Carlos; VILELA, Antônio; MAFALDO, Itajaíba. **ESTADO DA ARTE DA RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ACIARIA ELÉTRICA – UMA OU VÁRIAS LINHAS DE AÇÃO?** In: XXXII SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 32., Salvador, 2001. **Anais do XXXII seminário de fusão, refino e solidificação dos metais**. Salvador: Divisão técnica de fusão, refino e solidificação dos metais, 2001. p. 67-75.
- ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. Etude de l'hydratation du ciment en presence de zinc influence de la teneur en gypse. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.3, p.346-354, 1990.
- MOLLAH, M. Y. A. ; VEMPATI, R. K. ; LIN, T. C.; COCKE, D. L. The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metal in Cement and Pozzolan Material Systems. . **Waste Management**, v. 15, n. 2, p. 137-148, 1995.



- HAMILTON, I. W.; SAMMES, N. M. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. **Cement and concrete research**, n.29, 1999. Disponível na internet <http://www.periódicos.capes.gov>, 2001
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial**: NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **RCRA Orientation Manual**, 1996. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/general/orientat>, 2004
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. GARBOCZI, E. J ET AL. **Modeling and Measuring the Structure and Properties of Cement-Based Materials**, 2002. Disponível na internet: <http://sftp.cce.uiuc.edu/research/dlange/micro/>, 2004
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Trad. de Salvador Giamuso, São Paulo: PINI, 1997.
- MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo, 1994.573p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação do tempo de pega**: NBR NM65. Rio de Janeiro, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy**: ASTM E 1508-98. Philadelphia, 2002.
- KISS F.J. **Introdução à operação de Microscópio Eletrônico de Varredura**. Apostila de Aula. Departamento de Metalurgia: UFRGS,1992.

## 6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado e taxas de bancada para desenvolvimento da pesquisa, e à GERDAU AEP que cedeu o resíduo pó de aciaria elétrica para estudo.