



## AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS METAIS PESADOS EM MATRIZES CIMENTÍCEAS

**Caroline Venâncio (1); Janaide C. Rocha (2); Malik Cheriaf (3).**

- (1) Departamento de Engenharia Civil–Laboratório de Valorização dos Resíduos Sólidos na Construção Civil (ValoRes) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil – e-mail: caroline\_venancio@yahoo.com.br
- (2) Departamento de Engenharia Civil – Laboratório ValoRes - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil – e-mail: ecv1jcr@ecv.ufsc.br
- (3) Departamento de Engenharia Civil– Laboratório ValoRes - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil – e-mail: malik@infohab.org.br

### **RESUMO**

A ampliação dos estudos voltados para a valorização de resíduos em matrizes cimentícias, no ambiente construído, faz com que sejam necessários investigar soluções e conceitos, que possibilitem a compreensão do comportamento dos possíveis contaminantes, presentes nos resíduos, e suas interações com a matriz. O presente artigo tem por objetivo contribuir na análise da concentração dos metais pesados na hidratação e formação da matriz cimentícia. No presente estudo, pastas de cimento foram contaminadas com sais sintéticos, contendo os metais pesados Cd, Cr III, Cr VI, Pb e Zn, a fim de avaliar suas influências no processo de hidratação do cimento, realizando o ensaio de Calorimetria Semi-Adiabática. Os ensaios de lixiviação permitiram avaliar a cinética da liberação de metais que foram liberados das matrizes de cimento através da lixiviação. Na evolução das temperaturas no ensaio de calorimetria, fez-se o reconhecimento das principais mudanças no calor e taxas de calor ao longo do processo de hidratação do cimento e sua correlação à introdução dos metais. Já com a lixiviação destes metais perigosos, são esclarecidas as principais características da cinética de mobilidade dos íons, possibilitando ainda, a comparação da difusividade do ensaio de TCLP e do *Tank Test*. Foi verificada uma possível imobilização do Cr<sup>6+</sup> quando incorporado à pasta e o elemento zinco retardou consideravelmente o tempo de início de pega do cimento. Por fim, o Coeficiente de Difusividade, calculado com as amostras ensaiadas no TCLP, representou aproximadamente, a média da evolução da difusividade durante todo o *Tank Test*.

Palavras-chave: metais pesados; hidratação do cimento; lixiviação.

# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 Problemática da reutilização dos resíduos na construção civil**

A abordagem e a avaliação da possibilidade de reutilização dos resíduos, como fonte de matérias-primas para a construção civil, faz com que se torne cada vez mais importante conhecer os diferentes contaminantes dos mesmos, a sua possível interação com as outras matérias-primas dos materiais e componentes da construção.

## **1.2 Processos de Lixiviação**

Os diferentes processos empregados para avaliar a liberação de poluentes consistem em estabelecer um contato entre uma matriz sólida e um líquido lixiviante. Segundo ABNT, NBR 10005 (2004), a lixiviação é um processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nos resíduos sólidos, por meio de dissolução no meio extrator.

Townsend (2002) cita que o TCLP é um método de lixiviação utilizado por agências regulamentadoras, para estabelecer os critérios de toxicidade de vários elementos químicos. Onde, a extração dos contaminantes acontece através da submissão de partículas de resíduos reduzidas ao ensaio de lixiviação e razão líquido/sólido igual a 20/1 (L/S). As partículas são rotacionadas durante 18 horas em presença de solução de extração, sendo esta definida de acordo com a alcalinidade das amostras.

O procedimento TCLP com o uso do extrator é um procedimento usado em vários países e estabelecido por várias agências de controle ambiental.

## **1.3 Difusividade**

O principal mecanismo de mobilidade dos íons das partículas sólidas para um meio líquido é a difusão, de acordo com a diferença de potencial químico entre ambos. A unidade do coeficiente de difusão é  $\text{m}^2/\text{s}$ , ou seja, a determinação é realizada através de características intrínsecas do corpo-de-prova, como área superficial e volume, do intervalo de tempo em que acontece o processo de lixiviação e a concentração liberada de um determinado elemento químico. A difusão é um dos mais importantes processos de transporte de massa. O termo difusão é dado à deslocação natural de partículas fluidas, descritas pelas Leis de Fick.

O teste de tanque, ou Tank Test, é o ensaio de lixiviação indicado para materiais monolíticos. Conforme norma holandesa, NEN 7345, as amostras permanecem durante 64 dias em tanques, contendo água deionizada e desmineralizada, acidificada com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) até um pH de  $4,00 \pm 0,02$ . Após o primeiro contato do corpo-de-prova com a água acidificada, sucedem-se oito extrações do líquido e sua renovação; para análise de pH, condutividade e identificação dos elementos que sofreram lixiviação. As extrações acontecem após as primeiras 6 horas (seis horas) de imersão dos corpos-de-prova e seguem após 24h, 54h e 4, 9, 16, 36 e 64 dias. Os intervalos de tempo são crescentes e a renovação do líquido nos tanques garante um gradiente de concentração de íons entre a matriz sólida e o líquido, para que ocorra a difusão dos íons.

## **1.4 Hidratação do cimento**

A hidratação do cimento Portland é um processo que envolve várias reações químicas, que liberam calor, apresentando caráter exotérmico. O processo de hidratação pode ser alterado em função da ocorrência de contaminantes.

Para STAPHEN et al (1999), amostras contaminadas com Cr, Ni e Zn, nas concentrações entre 200 a 25000 ppm, o Cromo acelerou o processo de hidratação e o zinco obteve efeito contrário, ele retardou tal processo.

## 2 OBJETIVO

Avaliar o potencial de liberação dos metais pesados de matrizes cimentícias através de dois ensaios de lixiviação, o TCLP e o Ensaio de Tanque (Tank Test) e as alterações provocadas por estes metais no processo de hidratação do cimento.

## 3 METODOLOGIA

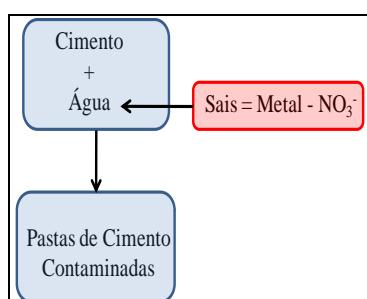
Para estudar a influência dos metais foram estudadas pastas contaminadas e realizados os ensaios:

- Avaliação do Calor de Hidratação
- Avaliação da Lixiviação

### 3.1 Materiais

Os poluentes (cádmio, Cd; cromo ( $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ ) ; zinco, Zn; e chumbo, Pb) foram dissolvidos como nitratos na água de amassamento para confecção das pastas do cimento. As amostras foram ensaiadas aos 28 dias. Os contaminantes foram formados pelo uso de sais sintéticos (padrão analítico) contendo os metais pesados combinados com  $\text{NO}_3^-$  (nitrato), as concentrações testadas foram de 100 e 1000ppm, em relação a massa do cimento.

O esquema da figura 1 abaixo, e tabela 1 ilustram os ensaios realizados e as dimensões das amostras usadas nos testes experimentais.



**Figura 1 - Procedimento geral para preparação das pastas.**

**Tabela 1- Ensaios realizados e dimensões das amostras.**

	Dimensões dos corpos-de-prova	Tipo de Cimento	Relação a/c	Concentração* de Sais	Razão Líquido/Sólido (L/S)
Ensaio de Tanque	$\Phi=10 \text{ cm}; h=4 \text{ cm}$	CPI-S	0,30	100 ppm	L/S = 5
			0,66	100 ppm	
		CPV-ARI	0,30	100 ppm	
				1000 ppm	
			0,66	100 ppm	
Ensaio TCLP	Pasta de cimento triturada; $\Phi_{\text{partículas}} < 9,5 \text{ mm}$	CPI-S	0,30	100 ppm 1000 ppm	L/S = 20
Ensaio de Calorimetria	Pasta moldada já nos recipientes adequados para a realização do ensaio	CPI-S	0,30	100 ppm	..
				1000 ppm	

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Ensaio de Tanque

Após a moldagem dos corpos-de-prova, estes permanecem em ambiente controlado durante 28 dias para o processo de cura (amostras protegidas com filme parafinado). Depois são colocados em tanques contendo água desmineralizada e deionizada, acidificada com pH de  $4,00 \pm 0,02$ , controlado pela adição de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) figura 2. O transporte da água dentro das matrizes monolíticas acontece por difusão. Sendo assim, como o líquido responsável pela difusão de elementos químicos, estará sempre em contato com os corpos-de-prova, será necessária uma renovação desse líquido em intervalos de tempos (24h, 54h e 4, 9, 16, 36 e 64 dias) já determinados, para não ocorrer a saturação da água. O líquido extraído dos tanques é filtrado, para eliminar possíveis partículas sólidas, depois o pH da amostra é medido e a sua condutividade. Para a identificação de possíveis metais presentes nestas alíquotas do material coletado e filtrado, este é submetido à análise semiqualitativa do espectrômetro de fluorescência de raios-X (EDX), de marca Shimadzu.



Figura 2-Amostras cilíndricas dentro dos tanques submersas no líquido lixiviante; razão L/S = 5

#### 3.2.2 Ensaio de TCLP

Para o ensaio de lixiviação TCLP, de acordo com NBR 10005:2004, a primeira etapa do ensaio é a identificação da solução de extração a ser empregada segundo a alcalinidade da amostra (figura 3 (a)). Depois são depositadas 25 g da amostra com dimensões inferiores a 9,5 mm dentro do cilindro extrator e adiciona-se a solução de extração definida, cuja massa é de 20 vezes a massa da amostra sólida (razão L/S igual a 20). O frasco é mantido por  $(18 \pm 2)$ h à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  com uma rotação de  $(30 \pm 2)$  rpm (figura 3 (b)). Após este período a amostra é filtrada, e do filtrado mede-se o pH e a condutividade. Depois as alíquotas do filtrado são preservadas e acidificadas para posterior análise semi-qualitativa do espectrômetro de fluorescência de raios-X (EDX).

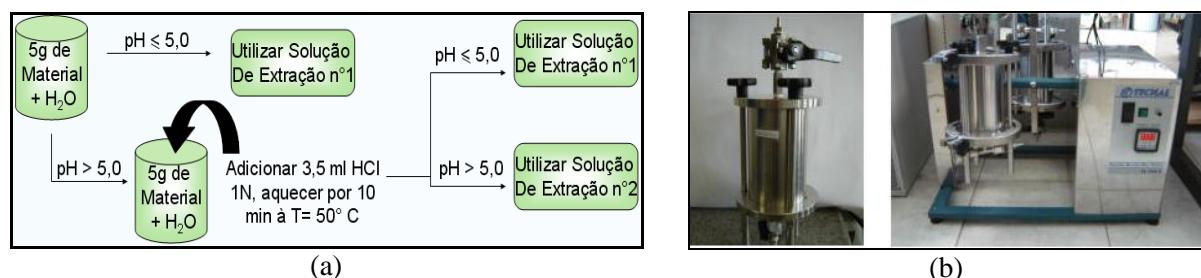


Figura 3- (a) Determinação da Solução de Extração e (b) Cilindro extrator e aparato para a rotação  
FONTE: (a) Descrição na NBR 10005:2004 e (b) SCHAEFER C. O. (2007).

### 3.2.3 Ensaio de Calorimetria

Depois da rápida moldagem das pastas de cimento nos copos de EPS (poliestireno expandido), posteriormente os copos eram recobertos com manta térmica. Um fio termopar, do tipo K, era mantido dentro do copo, mergulhado na pasta de cimento, exatamente na metade da altura da amostra. O calorímetro utilizado foi o semi-adiabático, do tipo de Langavant

Dos valores de temperatura obtidos em °C, são obtidos os valores da Capacidade Térmica ( $C$ ) e do Calor Gerado ( $Q$ ) através das equações:

$$Q_i = \frac{C_s \cdot \Delta T_i}{m_c} \quad (\text{J/g}) \quad \text{Eq. 01}$$

$$C_s = m_s \Sigma (g_i \cdot c_i) \quad (\text{J/K}) \quad \text{Eq. 02}$$

Onde:

$C_s$  = capacidade térmica da amostra em J/K;

$m_s$  = massa da amostra em Kg;

$g_i$  = proporção relativa do constituinte na massa da amostra, em Kg/ Kg;

$c_i$  = calor específico do constituinte em KJ/ Kg. K;

$Q_i$  = quantidade de calor gerado no tempo  $i$ , em J/g;

$C_s$  = capacidade térmica da amostra em J/K;

$\Delta T_i$  = variação da temperatura no tempo  $i$ , em °C;

$m_c$  = massa de cimento na amostra em g.

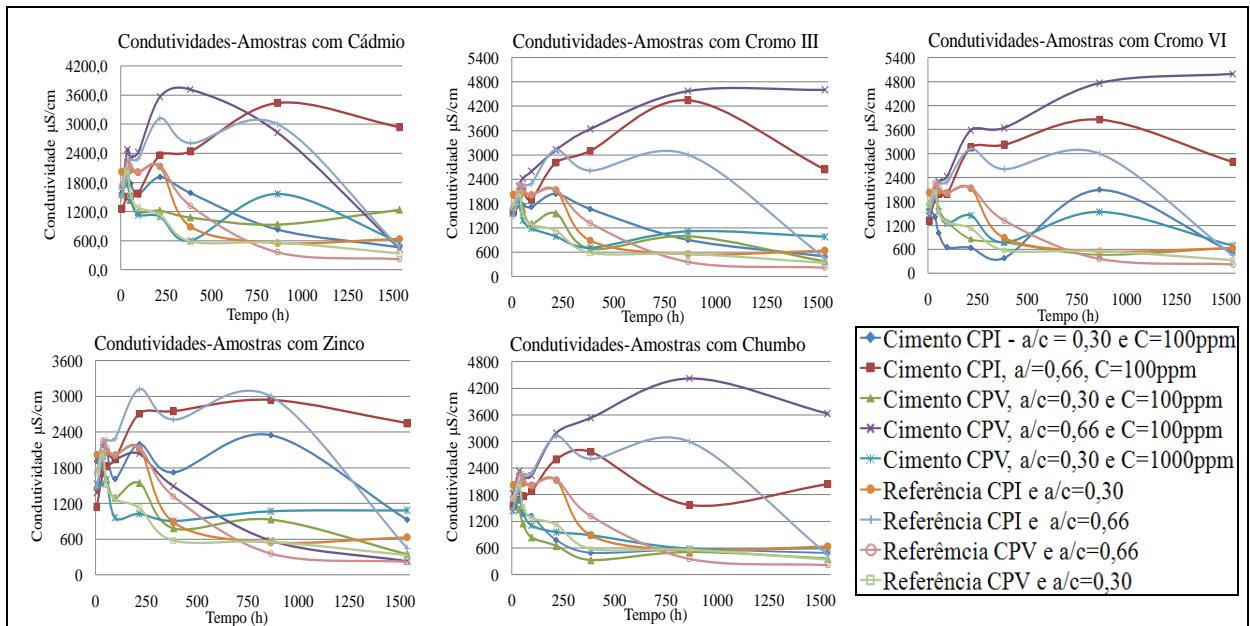
## 4 ANÁLISE DE RESULTADOS

### 4.1 Lixiviação

Dos ensaios de lixiviação são obtidos os valores das concentrações liberadas de cada elemento, a condutividade e o pH. Da calorimetria são obtidas as curvas de calor, gerado durante o processo de hidratação do cimento. No ensaio de tanque, é possível verificar todo o comportamento da condutividade elétrica durante as oito extrações do lixiviado. E com as concentrações liberadas, a área superficial e volume dos corpos-de-prova foram calculados os valores de difusividade, calculados a partir de duas normas holandesas, a EA NEN 7375:2004 (*Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials – Determination of leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test*), e a EA NEN 7345. E se alcança um comparativo do ensaio de lixiviação realizado em tanque (*Tank Test*) e o TCLP.

#### 4.1.1 Tank Test

Através dos gráficos de condutividade foi possível verificar que as amostras de maior relação água/cimento ( $a/c=0,66$ ) apresentaram em sua maioria, condutividade maior ao longo do tempo. Já o pH das amostras, pela alta alcalinidade do cimento, permanece mais básico durante as oito extrações, salvo alguns casos em que próximo dos 64 dias de ensaio, o pH foi diminuindo. As condutividades também são um indício de maiores difusividades e concentrações liberadas figura 4.



**Figura 4- Conduvidades das Amostras**

#### 4.1.2 TCLP

Na tabela 2 abaixo, constam as concentrações liberadas dos metais estudados para as amostras ensaiadas no TCLP.

**Tabela 21-Concentrações dos Metais Liberados no Ensaio de Lixiviação TCLP**

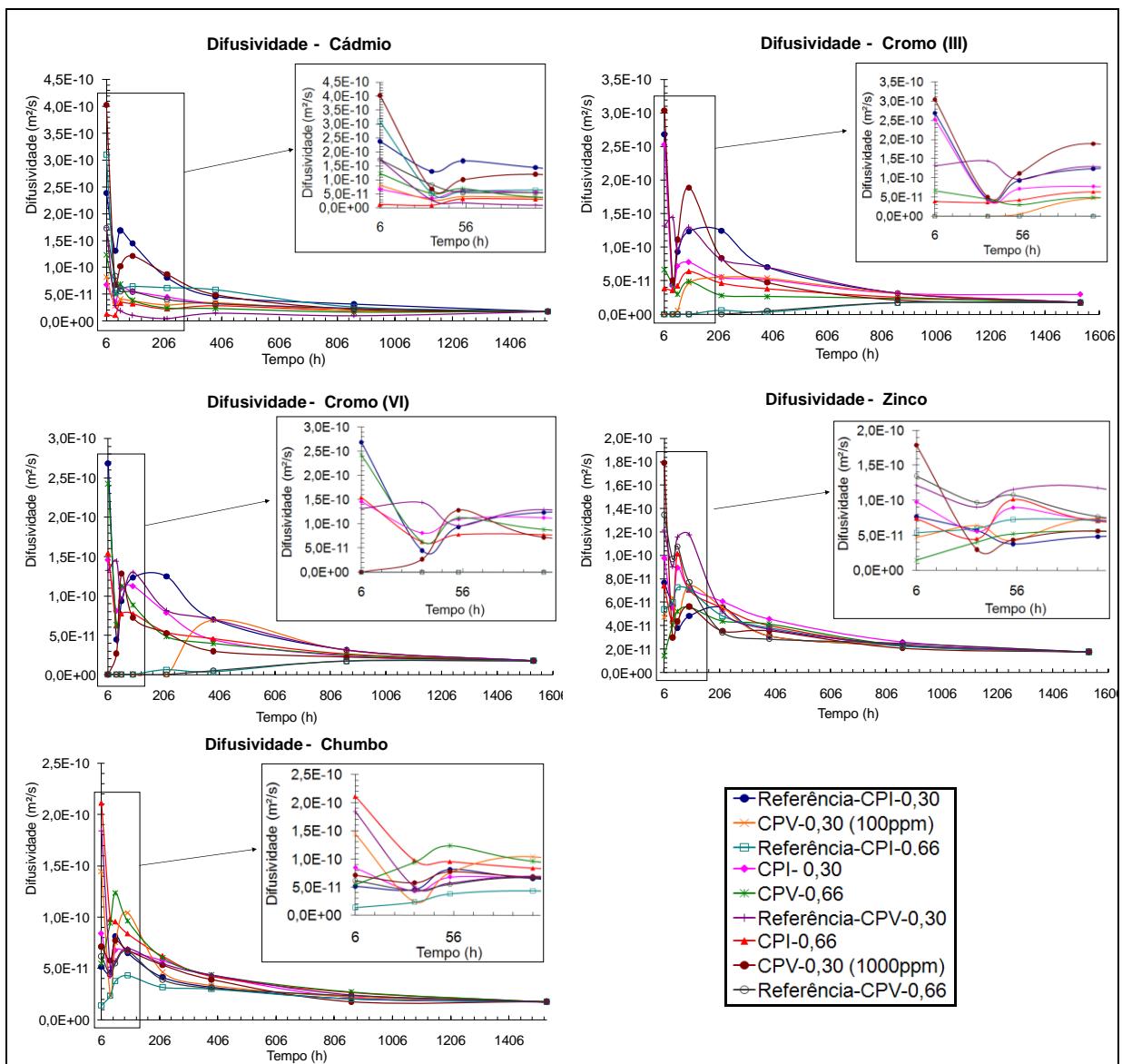
	Elemento	Concentração (ppm)	DP
CPI-S - 100 - 0,30 - Cd	Cd	16,107	4,636
CPI-S - 1000 - 0,30 - Cd	Cd	15,767	4,437
CPI - 100 - 0,30 - Cr3	Cr	23,116	7,970
CPI - 1000 - 0,30 - Cr3	Cr	19,310	8,538
CPI - 100 - 0,30 - Cr6	Cr	0,000	..
CPI - 1000 - 0,30 - Cr6	Cr	16,441	8,599
CPI - 100 - 0,30 - Pb	Pb	12,790	8,072
CPI - 1000 - 0,30 - Pb	Pb	31,166	7,802
CPI - 100 - 0,30 - Zn	Zn	16,312	3,405
CPI - 1000 - 0,30 - Zn	Zn	15,866	3,426
Referência	Cd	9,817	4,595
	Cr	0,000	..
	Pb	27,903	7,856
	Zn	16,769	3,362

*DP desvio padrão*

Independente da concentração, as pastas de cimento CP I-S tenderam a liberar os metais : Cd, Cr +3 Zn . Em comparação a amostra de referencia (sem contaminação) pode-se afirmar que o Zn possivelmente pôde ser fixado pela matriz cimentícia. O Cr na forma hexavalente também pode ser fixado na matriz cimentícea. Para o chumbo, nas amostras contaminadas na concentração de 1000 ppm, houve um acréscimo na sua liberação de somente 3 ppm.

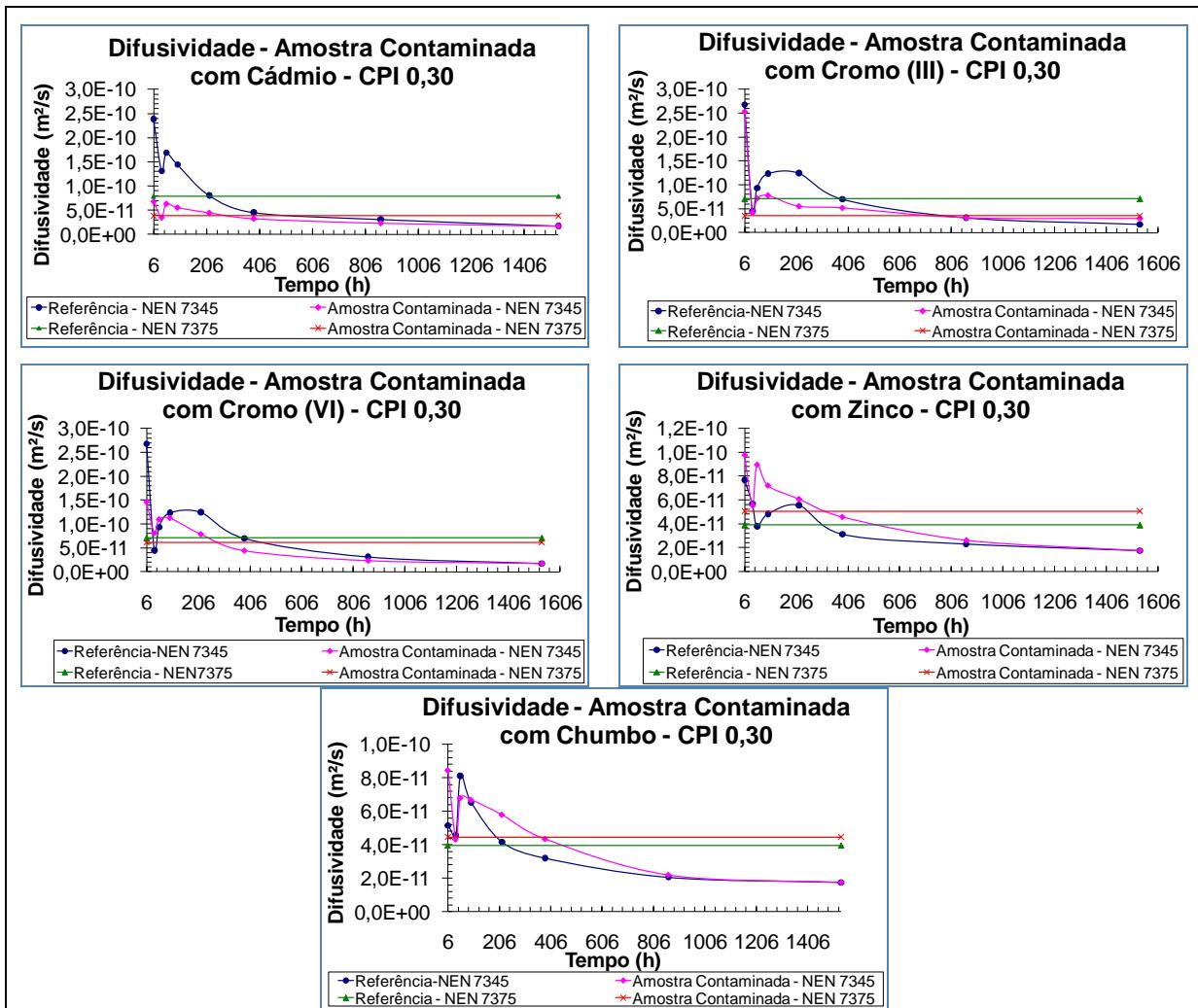
#### 4.1.3 Difusividades

Primeiramente os gráficos da difusão evidenciaram a maior difusividade dos metais no início do ensaio de tanque e posterior estabilização e convergência (figura 5).



**Figura 5-Comportamento da Difusividade ao longo dos 64 dias do ensaio de tanque**

Para as amostras que foram submetidas a ambos os ensaios de lixiviação, temos uma comparação e complementação das difusividades calculados a partir da norma holandesa NEN 7345 e NEN7375. A difusão calculada por esta última apresentou-se como um valor médio da outra difusividade calculada para o ensaio de tanque, a partir da NEN 7345 (figura 6).

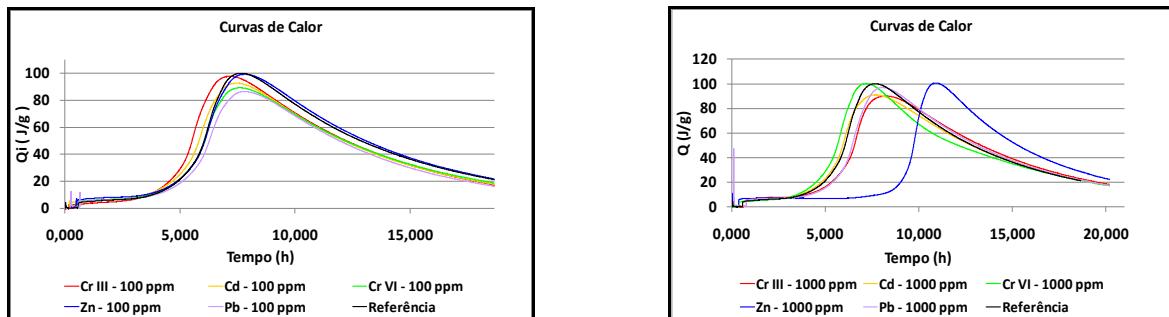


**Figura 6-Comparação e Complementação das Difusividades calculadas a partir da EA NEN 7375 e EA NEN 7345**

Também é importante salientar que quanto maior a difusividade das amostras, maior pode ser o potencial de liberação dos elementos químicos. E para a difusividade calculada a partir da NEN 7375, com exceção das amostras contaminadas com chumbo e zinco, as amostras contaminadas apresentaram valor de difusão menor do que as amostras de referência.

#### 4.2 Calor de Hidratação

Nas curvas de calor gerado a partir do processo de hidratação do cimento são apresentadas na figura 7.



**Figura 1-Curvas do Calor de Hidratação do cimento CPI-S e relação a/c=0,30**

Para as amostras contaminadas com 100 ppm de metal em relação a massa de cimento, não houve significativas mudanças. Já para a amostra contaminada com zinco, na concentração de 1000 ppm, o processo de hidratação do cimento foi retardado em cerca de 5 horas. As formas mais estáveis do cromo são Cr<sup>+3</sup> e Cr<sup>+6</sup>, sendo o último a forma mais tóxica e mais solúvel. Sua presença nos cimentos Portland implicou numa aceleração das reações de hidratação do cimento.

## 5 CONCLUSÕES

A avaliação do comportamento de metais pesados em pasta de cimento, através de uso de sais sintéticos, auxilia na previsão de comportamento de contaminantes presentes nas matrizes cimentícias.

A utilização dos cimentos com áreas específica distintas não permitiu identificar o potencial de liberação mais predominantes em virtude da maior finura e área específica algum efeito nos resultados obtidos. Tal efeito não pode ser observado, visto que esperava seque amostras a base de CP V ARI apresentassem liberações consideravelmente inferiores, o que não ocorreu.

Foi verificada uma possível imobilização do Cr<sup>6+</sup> quando incorporado à pasta e o elemento zinco retardou consideravelmente o tempo de início de pega do cimento. Por fim, o Coeficiente de Difusividade, calculado com as amostras ensaiadas no TCLP, representou aproximadamente, a média da evolução da difusividade durante todo o Tank Test

## 6 REFERÊNCIAS

- ABNT – NBR 10005 - **Procedimento para Obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos;** 2<sup>a</sup> Edição; 2004; p.1-16.
- C. S. POON e K. W. LIO. **The Limitation of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure for Evaluating Cement-Based Stabilised/Solidified Waste.** (1997).
- NEN 7345 - **Tank leaching test. Determination of leaching from monolithic construction materials and waste materials by means of a diffusion test.** (1994).
- EA NEN 7375:2004 - **Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials** – Determination of leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test. Abril, 2005.
- ESPING O. **Early age properties of self-compacting concrete – effects off fine aggregate and limestone filler.** 2007. 206 f. Thesis (PhD) – Chalmers University of Technology.
- 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.** (1996).
- SCHAEFER C. O. **Avaliação dos Metais Pesados presente nos Agregados Reciclados de Resíuos da Construção e Demolição (RCD) e Influência no Potencial de Lixiviação de Matrizes Cimentícias.** (2007). Dissertação submetida a Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre.
- STEPHAN, D.; MALLMANN, R; KNOFEL,D; HARDTL, R. **High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker. Part II. Influence on the hydration properties.** (1999).
- TOWNSEND T., JANG Y. C. E TOLAYMAT T. **Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision Makin.** Dezembro (2002). University of Florida, Gainesville, FL.

## 7 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, Conselho Nacional Científico e Tecnológico e ao Programa de Iniciação Científica PIBIC da UFSC.