

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS METAIS PESADOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS POR MEIO DE MEDIDAS ELÉTRICAS

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

(1) Universidade Federal de Santa Catarina, e-mail: caroline_venancio@yahoo.com.br

(2) Universidade Federal de Santa Catarina, e-mail: ecv1jcr@ecv.ufsc.br

(3) Universidade Federal de Santa Catarina, e-mail: malik@valores.ufsc.br

Resumo

Os materiais de construção são avaliados quanto ao seu desempenho mecânico, durabilidade e mais recentemente, quanto ao risco de contaminação ambiental. Alguns metais pesados podem ser encontrados nos resíduos incorporados em matrizes cimentícias. Com a reciclagem e incorporação dos resíduos, originando novos materiais, é possível a lixiviação de metais pesados. O uso de técnicas de incorporação dos resíduos ao cimento Portland, permite a possível estabilização e solidificação dos contaminantes. No entanto, esta imobilização deve ser monitorada. Nesse sentido, a presente pesquisa visa avaliar o uso das técnicas elétricas para a detecção de contaminantes e identificar as propriedades físicas, como a porosidade e a tortuosidade, que interferem na liberação dos mesmos. Avaliando a resistividade elétrica, juntamente com a porosidade e tortuosidade, talvez seja possível identificar as interações dos metais e o desenvolvimento microestrutural das argamassas. Os ensaios elétricos, além de serem não destrutivos, são de rápida execução e futuramente, possíveis de se realizar fora do ambiente de laboratório.

Palavras-chave: Argamassa, Metais pesados, Medidas elétricas.

Abstract

The building materials are evaluated for their mechanical behavior, durability and most recently, about the risk of environmental contamination. Some heavy metals can be found in the waste embedded in cementitious matrices. Through recycling and incorporation of residues, arise new building materials and thereby the possibility of leaching of contaminants. The techniques of introducing the wastes within the cementitious matrices allows the stabilization and solidification of the contaminants. However, this immobilization should be monitored. In this sense, this research aims to evaluate the use of electrical techniques for the detection of contaminants and identify the physical properties such as porosity and tortuosity, interferes in the release of heavy metals for the environment. Evaluating the electrical resistivity, together with porosity and tortuosity, it may be possible to identify the interactions of metals and the microstructural development of the mortars. The electrical test, are not destructive test, it is less time consuming and in the future, a possible test performed outside the laboratory environment.

Keywords: Mortar, Heavy metals, Electrical measurements.

1. INTRODUÇÃO

A incorporação dos resíduos, nos materiais cimentícios, evita a disposição inadequada destes materiais no ambiente e contribui para a estabilização/solidificação dos contaminantes que os constituem. A imobilização dos metais pesados, nos materiais cimentícios, pode ser relacionada ao confinamento físico, à fixação química, à substituição iônica ou à sorção (BONEN D. e SARKAR S. L., 1995). A sorção é somente um processo físico, no qual, os contaminantes podem ser absorvidos ou adsorvidos.

Os metais pesados são encontrados em resíduos de construção e demolição e se tornam um empecilho na reutilização e no reaproveitamento dos mesmos. Altos níveis de Cu e Ni são oriundos de resíduos metálicos, Cr e Pb de plásticos e Pb e Zn, de porções inorgânicas (ZHANG H., HE P. J., SHAO L. M., 2008). Os resíduos cerâmicos, provenientes de telhas, pigmentadas de vermelho e branco, possuem grande quantidade de metais pesados como o ferro, alumínio, magnésio, titânio, manganês, zinco, zircônio, chumbo, cromo, vanádio, cobalto, níquel, cobre, arsênio e cádmio (PUERTAS F. et al., 2008).

Para que seja comprovada a característica de produto atóxico, a mobilidade dos contaminantes, em matrizes cimentícias, deve ser controlada e monitorada. Alguns métodos auxiliam na avaliação das possíveis liberações dos elementos tóxicos. Inicialmente, as metodologias que surgiram, são destrutivas e restritas aos laboratórios de pesquisa. São técnicas como os ensaios de lixiviação, existentes nos Estados Unidos, Europa, Países Baixos, etc. No Brasil, o teste de lixiviação é normalizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, a NBR 10005 – “Procedimento para Obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos”.

As medidas elétricas, como a resistividade elétrica, é largamente utilizada na avaliação do processo de corrosão em estruturas de concreto armado. Primeiramente, a resistividade elétrica foi e ainda é utilizada, no estudo dos solos. Neste ambiente, a medida elétrica é utilizada para avaliar a compactação, nível de degradação do solo e a presença ou ausência de leitos de água subterrâneos (SÉGER M. et al., 2009). O método consiste na introdução de eletrodos no terreno, através dos quais é transmitida a corrente elétrica. Esta medida é feita na superfície do solo, conhecida como resistividade elétrica aparente.

A resistividade elétrica também é uma técnica geofísica largamente utilizada nos últimos anos, para monitorar a degradação de elementos estruturais das construções (ZEID N. A. et al. 2010).

Em trabalhos internacionais, as propriedades elétricas, juntamente com as propriedades físico-químicas dos materiais cimentícios, permitiram avaliar a formação estrutural e microestrutural dos materiais, por meio de parâmetros como: a porosidade, a carbonatação, a tortuosidade, a difusividade, a absorção e a temperatura (NEITHALATH N., WEISS J. e OLEK J., 2006; LIAO Y., WEI X., LI G., 2011; TUMIDAJSKI P. J., 2005; XU et al., 2000).

As medidas elétricas estão abrindo espaço para uma nova gama de pesquisas. A partir delas é possível a determinação da porosidade de pastas de cimento (CABEZA et al., 2006), da tortuosidade em rochas (GARROUCH A., ALI L., e QASEM F., 2001), da absorção acústica e da condutividade hidráulica em concretos (NEITHALATH N., WEISS J. e OLEK J., 2006), monitorar o processo de hidratação das pastas de cimento e fazer uma investigação microestrutural da mesma (LIAO Y., WEI X., LI G., 2011).

A espectroscopia de impedância elétrica (técnica não destrutiva e que pode ser empregada *in situ*) pode ser utilizada para acompanhar a evolução do processo de hidratação, de pastas de cimento (DOTELLI G. e MARI C. M., 2001). De acordo com este estudo, as medidas de condutividade elétrica foram mais sensíveis na evolução do processo de hidratação, do que as técnicas tradicionais.

Com a medida da impedância elétrica de argamassas, os resultados esperados são espectros, que segundo Saltas V. et al. (2007), é uma ferramenta poderosa na investigação de uma possível contaminação e bem adequado para o monitoramento de resíduos perigosos.

2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é avaliar a influência de alguns metais pesados presentes em argamassas, por meio das medidas elétricas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O primeiro passo desta pesquisa foi realizar alguns testes em argamassas, produzidas com areia do Instituto de Pesquisas Técnicas (IPT). O cimento utilizado foi o CPV-ARI da marca Holcim. E as argamassas foram produzidas com três relações a/c: 0,40, 0,50 e 0,60. A água utilizada para a confecção das argamassas foi a ultrapura, para evitar qualquer contaminação das amostras por meio da água. Assim, objetiva-se realizar uma análise prévia do comportamento das argamassas frente às medidas elétricas e a familiarização com os equipamentos e interpretações dos resultados obtidos. Para posteriormente, trabalhar com as argamassas contaminadas com metais pesados.

3.2. Métodos

3.2.1. Impedância elétrica

Para a análise das medidas elétricas será realizado um ensaio de espectroscopia por impedância elétrica (EIE). Uma corrente elétrica alternada, cuja frequência se fará variar, será aplicada nas argamassas.

As argamassas foram submetidas ao ensaio de impedância elétrica com 3 dias, 7, 14 e 28 dias, para avaliar as medidas de impedância elétrica quanto a evolução do processo de hidratação. A faixa de frequência analisada foi de 200kHz até 2MHz. Os equipamentos utilizados foi um gerador de tensão da marca Minipa e um osciloscópio da marca Tektronik.

A impedância elétrica das argamassas são calculadas através da Equação 1, muito semelhante à equação da Lei de Ohm. No entanto, a Lei de Ohm se aplica a circuitos submetidos a uma corrente contínua, onde a tensão e a corrente não são defasadas em relação ao tempo.

$$Z = U/I \quad [\text{Eq. 01}]$$

Onde Z é a impedância elétrica medida em ohms $[\Omega]$, U é a tensão elétrica num circuito de corrente alternada, medida em volts $[V]$ e I é a corrente elétrica num circuito de corrente alternada, medida em ampére $[A]$. Um circuito de corrente alternada possui uma defasagem entre a tensão e a corrente elétrica, em relação ao tempo. Esta defasagem origina um ângulo (θ) entre ambas as senóides. A partir deste ângulo de defasagem, é possível calcular as parcelas resistivas e reativas da impedância elétrica, por meio das Equações 2 e 3.

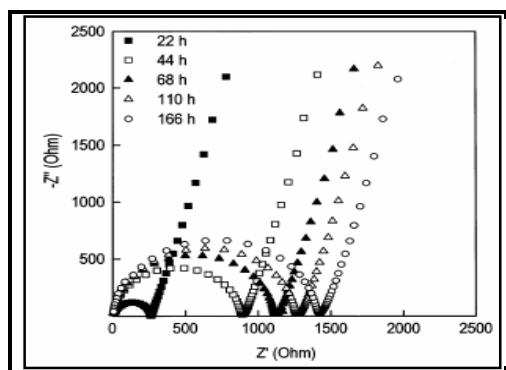
$$R = |Z| \times \cos \theta \quad [\text{Eq. 02}]$$

$$X = |Z| \times \sin \theta \quad [\text{Eq. 03}]$$

A impedância é expressa como um número complexo, possuindo uma parte real, equivalente a resistência R $[\Omega]$, e uma parte imaginária, dada pela reatância X $[\Omega]$. Quando a reatância é igual a zero, a impedância é igual à resistência óhmica e o circuito é dito como puramente resistivo. A parte real (resistência elétrica), denominada Z' e a parte imaginária (reatância elétrica), denominada Z'' , são

dispostas num gráfico, que resultará num típico espectro de impedância, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Espectro de Impedância Elétrica para pastas de cimento em diferentes idades.



Fonte: DOTElli G. e MARI C. M. (2001).

De acordo com a Figura 1, conforme aumentou o período de cura das pastas de cimento, aumentou também os valores da resistência e da reatância elétrica. O raio do arco formado é tanto maior quanto for o período de cura e a faixa de frequência aplicada foi de 1 Hz – 10 MHz.

Por meio dos valores de resistência elétrica obtidos, é possível calcular a resistividade elétrica (ρ) das argamassas (Equação 4), parâmetro que permite a comparação das amostras com diferentes geometrias.

$$\rho = (R \cdot A) / L \quad [\text{Eq. 04}]$$

Onde A é a área transversal da amostra [m^2], L é o comprimento da amostra [m] e ρ é a resistividade elétrica [$\Omega \cdot \text{m}$].

Com a impedância nas respectivas frequências, são calculadas as capacitâncias (C) e as permissividades elétricas das argamassas (ϵ). Para o cálculo destes parâmetros utilizou-se as Equações 5 e 6.

$$C = 1/(\omega \cdot Z) \quad [\text{Eq. 05}]$$

$$\epsilon = (C \cdot d) / (A \cdot \epsilon_0) \quad [\text{Eq. 06}]$$

Onde C é a capacitância [F], ω é a frequência angular, igual a $2\pi f$, sendo f a frequência [Hz], Z é a impedância elétrica [$\Omega \cdot \text{m}$], ϵ é a permissividade elétrica [F/cm], d é a distância entre os eletrodos [cm], A é a área dos eletrodos [cm^2] e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo [F/cm] equivalente a $8,8541878176 \times 10^{-14} \text{ F}/\text{cm}$.

3.2.2. Absorção capilar

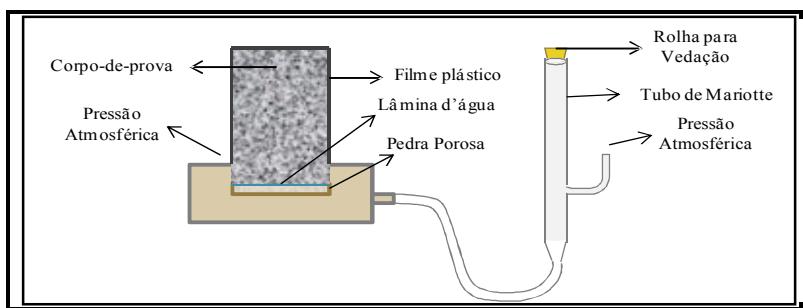
A água influencia no desenvolvimento da estrutura sólida e nas propriedades mecânicas dos materiais de construção. A água também pode ser um efetivo transportador dos metais pesados, alterando suas capacidades de mobilidade, dentro das matrizes cimentícias. A absorção e a tortuosidade refletem nas características do sólido poroso. E são as

características desta estrutura que definirão uma maior ou menor liberação dos metais pesados das matrizes cimentícias.

A absorção capilar é o transporte de líquidos devido à tensão superficial atuante nos poros capilares. A absorção depende das características do líquido (viscosidade, densidade e tensão superficial) e do sólido poroso (raio dos poros, tortuosidade e continuidade dos poros, energia superficial, conteúdo de umidade).

Neste ensaio, a amostra será colocada sobre uma pedra porosa, constantemente em contato com uma lâmina d'água, onde a água passa a ser absorvida pela argamassa por pressão capilar dos poros. A Figura 2 possibilita uma visualização esquemática deste ensaio.

Figura 2 – Ensaio de absorção capilar.



Conforme a água vai sendo absorvida, é possível quantificar esta absorção, pelas leituras no tubo de Mariotte graduado.

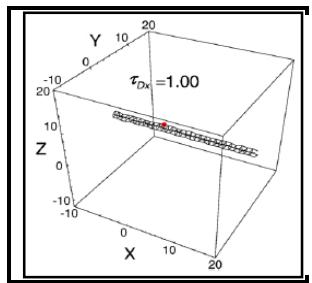
Por meio deste ensaio de absorção poderá-se calcular a sorptividade das argamassas, ou seja, a capacidade de absorção de água por capilaridade das argamassas. Sorptividade (S) é a inclinação da reta de um gráfico $\sqrt{t} \times i$, onde t [s] é o tempo que a água leva para ser absorvida, e i [g/cm^2], é o volume de água absorvida, por área de secção do corpo-de-prova, parâmetros abordados na Equação 7.

$$i = S \times \sqrt{t} \quad [\text{Eq. 07}]$$

3.2.3. Tortuosidade

A tortuosidade é uma das propriedades intrínsecas do meio poroso, de uma amostra sólida, juntamente com a distribuição, conexão e tamanho dos poros. Uma definição clássica da tortuosidade (τ) é dada como a razão entre a distância média efetiva (Le), percorrida por um fluido ou partícula elétrica, dentro de um corpo poroso, e a menor distância possível de ser percorrida (L) pelo fluido. Portanto, a tortuosidade será sempre maior ou igual a um. A Figura 3 representa o caminho percorrido por um fluido, num sistema unidimensional (eixo x) onde a tortuosidade é igual a 1,00 (PROMENTILLA M. A. B. *et al.*, 2009).

Figura 3 - Sólido poroso e cúbico, apresentando tortuosidade igual a um.



Fonte: PROMENTILLA M. A. B. *et al.* (2009).

O sistema de poros é macroscopicamente e microscopicamente complexo. Ainda no estudo de Promentilla M. A. B. *et al.* (2009), foi salientado que a tortuosidade (τ) pode ser relacionada a difusão. As partículas de um sólido poroso se movimentam dentro dos espaços livres deste sólido, ou seja, dentro dos poros (D_0) e no fluido que os preenche (D_∞). Ambos os coeficientes são medidos em função do tempo. Nos espaços dos poros, a difusão é dificultada e tende a ser menor. Essa proporção de diminuição da difusão, determinada pela tortuosidade, também é decorrente da porosidade (Φ) e um fator de formação (F) (Equação 8). Este fator é a razão existente entre a resistividade elétrica do corpo, no estado úmido e a resistividade do líquido que o atravessa.

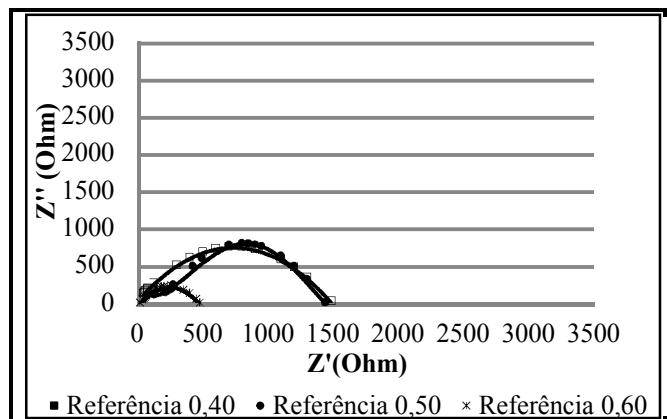
$$D_0/D_\infty = \tau = F \cdot \Phi \quad [\text{Eq. 08}]$$

Desta forma, este fator de formação poderá ser determinado através dos ensaios elétricos com as argamassas saturadas e não-saturadas.

4. RESULTADOS PRELIMINARES

Os resultados dos ensaios de impedância foram dispostos nos espectros de impedância, apresentados na Figura 4, Figura 5, Figura 6 e Figura 7. Referentes aos ensaios das argamassas com 3, 7, 14 e 28 dias de cura.

Figura 4 – Espectro de impedância aos 3 dias de cura das argamassas.

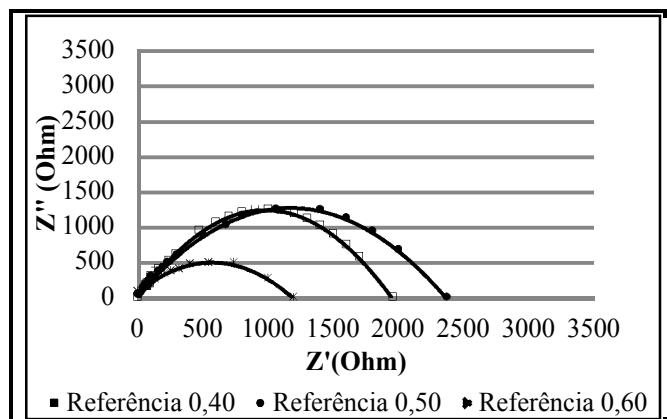


De acordo com a Figura 4, a argamassa de maior relação a/c foi a amostra que apresentou menor valor de resistência elétrica total, ponto onde o arco formado intercepta o eixo da

abscissas. Conforme diminuiu a relação a/c, aumentou o diâmetro dos arcos formados para as argamassas aos 3 dias de cura.

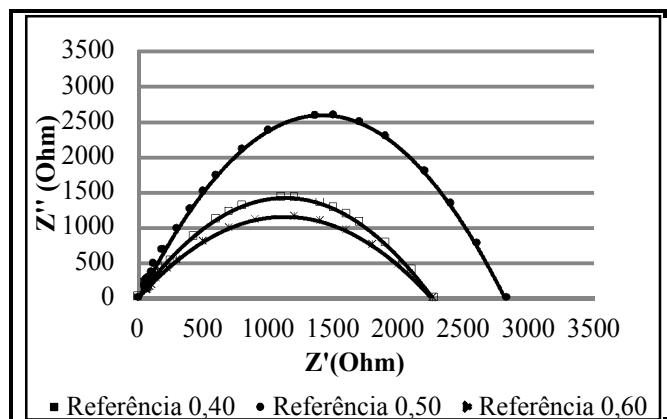
Já nas argamassas com 7 dias de cura (Figura 5), a amostra de relação a/c igual a 0,50 apresentou uma resistência elétrica um pouco maior do que a argamassa de relação a/c igual a 0,40. No entanto, como foi verificado também aos 3 dias de cura, a argamassa de maior relação a/c foi a que apresentou menores valores de resistência e reatância elétrica. E de maneira geral, todas as argamassas apresentaram um aumento no diâmetro dos arcos de impedância aos 7 dias de cura, considerando os espectros das argamassas cujas idades era de 3 dias.

Figura 5 – Espectro de Impedância aos 7 dias de cura das argamassas.



Aos 14 dias de cura a argamassa de maior relação a/c apresentou um aumento significativo de resistência elétrica, em relação às outras argamassas (Figura 6).

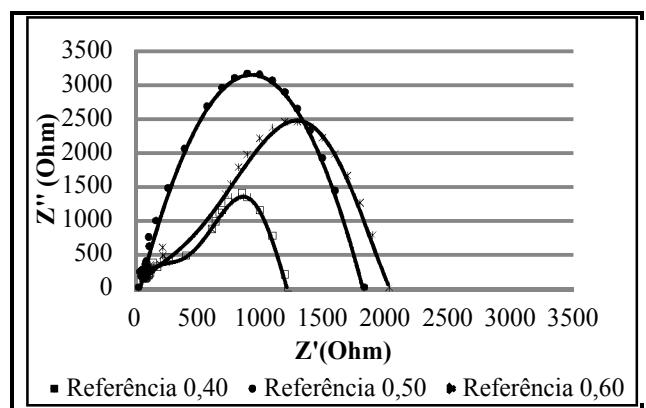
Figura 6 – Espectro de Impedância aos 14 dias de cura das argamassas.



Finalmente, aos 28 dias de cura (Figura 7), as argamassas apresentam espectros com um diâmetro um pouco menor do que o apresentado aos 14 dias de cura, representando uma diminuição da resistência elétrica das argamassas. Outra característica observada foi um aumento da altura dos arcos, referente a um aumento dos valores de reatância elétrica das argamassas. A reatância elétrica depende unicamente da frequência do circuito e da capacidade da amostra. Uma vez que a faixa de frequência foi mantida constante durante esta

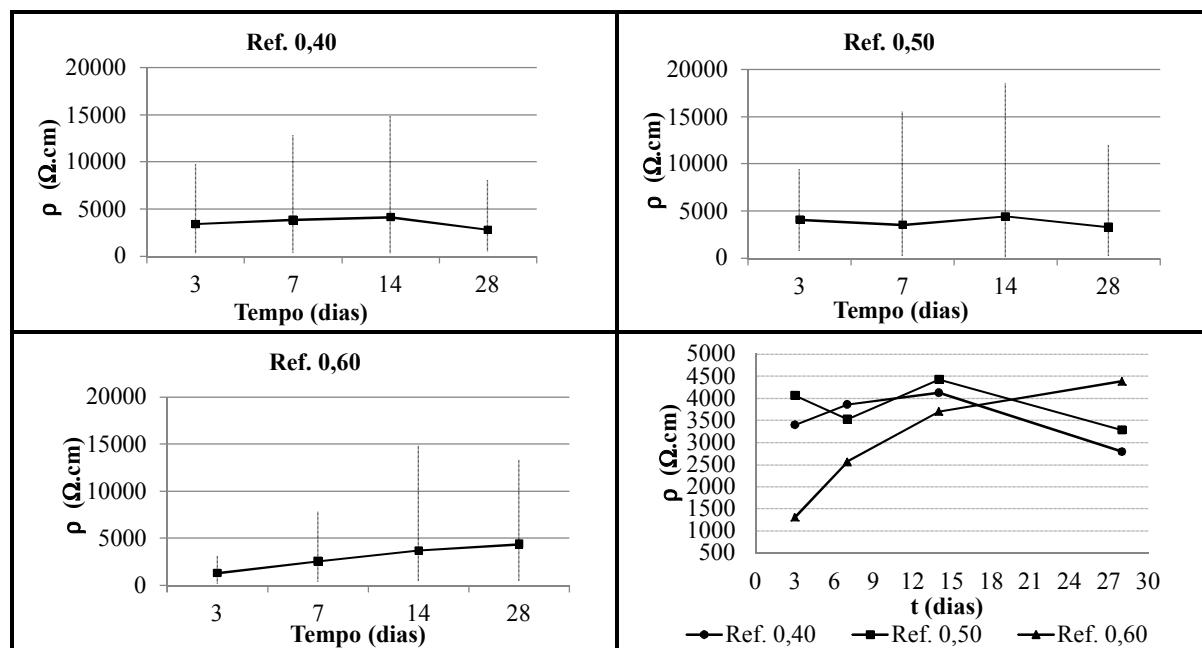
avaliação, pode-se dizer que a capacidade das argamassas aumentaram aos 28 dias de cura.

Figura 7 – Espectro de Impedância aos 28 dias de cura das argamassas.



Após a coleta dos dados de impedância e do cálculo das parcelas resistivas, foi possível determinar a resistividade elétrica das argamassas. Como a água que estava presente nos corpos-de-prova, era proveniente da própria mistura, esta resistividade medida, representa de maneira análoga, a evolução da microestrutura das argamassas com o tempo (Figura 8). Nestes gráficos foram plotados os valores médios, máximos e mínimos, da resistividade elétrica, para a faixa de frequência analisada. Em cada frequência foi encontrado um valor de impedância e consequentemente, um valor de resistência elétrica e de resistividade elétrica.

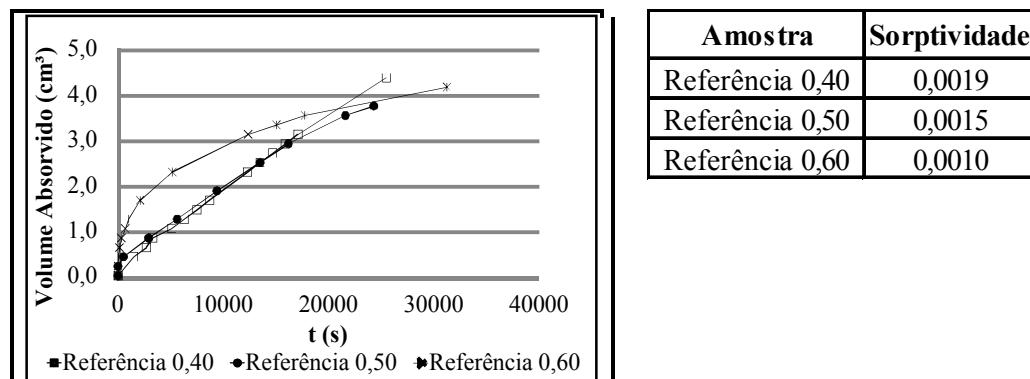
Figura 8 –Resistividade elétrica das argamassas ao longo do tempo.



De acordo com a Figura 8, verificou-se que a resistividade elétrica das argamassas aumentou até os 14 dias de cura e depois diminuiu um pouco, aos 28 dias. Possivelmente, com o desenvolvimento da estrutura da argamassa, houve maior formação de C-S-H gel, cuja propriedade condutividade, resultou na diminuição da resistividade.

Com o ensaio de absorção foi possível verificar a capacidade de absorver a água por capilaridade das amostras com diferentes relações a/c (Figura 9).

Figura 9 – Volume de água absorvido pelas argamassas e suas respectivas sorptividades.



De acordo com o gráfico da Figura 9, o volume de água absorvido pelas argamassas, foi praticamente o mesmo. No entanto, a velocidade com que este volume de água foi absorvido (sorptividade), foi maior para a argamassa de relação a/c igual a 0,40 e foi menor para a referência de relação a/c igual a 0,60.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a avaliação da impedância elétrica ao longo do período de cura foi possível verificar que a resistividade elétrica aumentou com o tempo e diminuiu um pouco no período dos 14 até os 28 dias de cura.

Quanto maior foi a quantidade de água presente nas argamassas, maior também o diâmetro dos arcos formados no espectro de impedância. Aos 28 dias de cura, as argamassas apresentaram valores maiores de capacidade elétrica.

Ao final dos 28 dias, a amostra de maior relação a/c apresentou maior resistividade elétrica, decorrente, possivelmente, de um maior volume de vazios. No entanto, de acordo com o ensaio de absorção capilar, esta amostra apresentou menor capacidade de absorção de água. Logo, esta argamassa pode conter muitos poros que não estão conectados entre si, aumentando assim, a tortuosidade desta amostra.

Uma vez que as propriedades físicas podem ser avaliadas por meio das medidas elétricas e que estas propriedades afetam a liberação dos metais pesados das argamassas, estima-se que os parâmetros elétricos possam avaliar a influência dos metais pesados em matrizes cimentícias.

REFERÊNCIAS

ABNT – NBR 10005 - Procedimento para Obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos; 2^a Edição; p.1-16. Brasil (2004).

BONEN, D.; SARKAR, S. L. [The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials](#). Journal of Hazardous Materials. Volume 40, Ed. 3, Páginas 321-335. University of Sherbrook, Canadá (1995).

- CABEZA M., KEDDAM M., NÓVOA X. R., SÁNCHEZ I., TAKENOUTI H. Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste. *Electrochimica Acta*. Volume 51, Páginas 1831–1841. Universidade de Vigo, Espanha (2006).
- DOTELLI G., MARI C. M. The evolution of cement paste hydration process by impedance spectroscopy. *Materials Science and Engineering*. Volume 303, Páginas 54–59. Politecnico di Milano, Itália (2001).
- GARROUCH Ali. A., ALI L., e QASEM F. Using Diffusion and Electrical Measurements to Assess Tortuosity of Porous Media. *Ind. Eng. Chem. Res.* Volume 40, Páginas 4363-4369. Kuwait University, Kuwait (2001).
- LIAO Y., WEI X., LI G. Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations. *Construction and Building Materials*. Volume 25, Ed. 4, Páginas 1572-1579. Huazhong University of Science and Technology, China (2011).
- NEITHALATH, N.; WEISS, J.; OLEK, J. Characterizing Enhanced Porosity Concrete using electrical impedance to predict acoustic and hydraulic performance. *Cement and Concrete* Volume 36, Páginas 2074–2085. Clarkson University, EUA (2006).
- PROMENTILLA M. A. B., SUGIYAMA T., HITOMI T., TAKEDA N. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. *Cement and Concrete Research*. Volume 39, Ed. 6, Páginas 548-557. Hokkaido University, Japão (2009).
- PUERTAS F., GARCÍA-DÍAZ I., BARBA A., GAZULLA M. F., PALACIOS M., GÓMEZ M. P., MARTÍNEZ-RAMÍREZ S. [Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production](#). *Cement and Concrete Composites*. Volume 30, Ed. 9, Páginas 798-805 (2008).
- SALTAS V., VALLIANATOS F., SOUPIOS P., MAKRIS J. P., TRIANTIS D. Dielectric and conductivity measurements as proxy method to monitor contamination in sandstone. *Journal of Hazardous Materials*. Páginas 520-525. Grécia (2007).
- SÉGER M., COUSIN I., FRISON A., BOIZARD H., RICHARD G. [Characterisation of the structural heterogeneity of the soil tilled layer by using in situ 2D and 3D electrical resistivity measurement](#)s. *Soil and Tillage Research*. Volume 103, Ed. 2, Páginas 387-398. França (2009).
- TUMIDAJSKI P. J. [Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume](#). *Cement and Concrete Research*. Volume 35, Ed. 7, Páginas 1262-1268. Ontário, Canadá (2005).
- XU G., BEAUDOIN J. J., JOLICOEUR C., PAGÉ M. [The effect of a polynaphthalene sulfonate superplasticizer on the contribution of the interfacial transition zone to the electrical resistivity of mortars containing silica and limestone fine aggregate](#). *Cement and Concrete Research*. Volume 30, Ed. 5, Páginas 683-691. University of Sherbrook, Canadá (2000).
- ZEID, N. A., BALDUCCI M., BARTOCCI F., REGNI R., SANTARATO G. [Indirect estimation of injected mortar volume in historical walls using the electrical resistivity tomography](#). *Journal of Cultural Heritage*, Volume 11, Ed. 2, Páginas 220-227. University of Ferrara, Itália (2010).
- ZHANG, H.; HE, P. J.; SHAO, L. M. Implication of heavy metals distribution for a municipal solid waste management system — a case study in Shanghai. *Science of the total environment*. Volume 402, Páginas 257 – 267. Tongji University, China (2008).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a bolsa de mestrado do Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq).