

**Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
de Processos Químicos e Bioquímicos**

RAPHAEL COELLI IVANOV

**INFLUÊNCIA DO DICROMATO DE POTÁSSIO NO  
COMPORTAMENTO DO CIMENTO ALUMINOSO VISANDO AO  
PROCESSO DE S/E DE RESÍDUOS COM CROMO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2013

RAPHAEL COELLI IVANOV

**INFLUÊNCIA DO DICROMATO DE POTÁSSIO NO  
COMPORTAMENTO DO CIMENTO ALUMINOSO VISANDO AO  
PROCESSO DE S/E DE RESÍDUOS COM CROMO**

Dissertação submetida ao programa de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos”. Área do conhecimento: Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Caroline Angulski da Luz

Co-Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Teixeira Marques

PATO BRANCO

2013

193i Ivanov, Raphael Coelli  
Influência do dicromato de potássio no comportamento do cimento aluminoso visando ao processo de S/E de resíduos com cromo/Raphael Coelli Ivanov. -- Pato Branco: UTFPR, 2013.  
165 f. il. 30 cm

Orientador: Prof. Dra. Caroline Angulski da Luz  
Co-Orientador: Dra. Patricia Teixeira Marques

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Pato Branco, 2013.  
2013.

Bibliografia p. 145-153

1. Cimento aluminoso. 2. Estabilização e Solidificação. 3. Cromo Hexavalente. I. Luz, Caroline Angulski, orient. II. Marques, Patricia Teixeira, Co-orient. III. Título. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

CDD 22ª ed. 540



**Título da Dissertação**

**Influência do Dicromato de Potássio no Comportamento do Cimento Aluminoso  
Visando ao Processo de S/E de Resíduos com Cromo**

**Autor**

**Raphael Coelli Ivanov**

Esta dissertação foi apresentada às 9 horas do dia 30 de agosto de 2013, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de Pesquisa Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Caroline Angulski da Luz –  
UTFPR  
Orientadora

Prof.<sup>a</sup> Dra. Patricia Teixeira Marques –  
UTFPR  
Examinadora

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior –  
UTFPR  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dra. Janaíde Cavalcante Rocha –  
UFSC  
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof.<sup>a</sup> Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha  
Coordenadora do PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

Aos meus pais e irmão, Valmir, Maria e Thiago, pelo amor incondicional.

E a meus padrinhos, Eloir e Adelino, aos quais admiro e amo.

## AGRADECIMENTOS

É com imenso reconhecimento e alegria que agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, com gestos de apoio, carinho e conhecimento que foram determinantes para o fechamento desta pesquisa. Agradeço:

A minha orientadora, Professora Dra. Caroline Angulski da Luz, pela oportunidade e incentivo para a realização desse trabalho que com sua dedicação, paciência, respeito e conhecimento contribuíram para que a meta traçada fosse alcançada.

Ao Professor, Dr. Henrique Emílio Zorel Jr. pelo auxílio e realização dos ensaios de análise Térmica, que foi de fundamental importância para conclusão do trabalho. Ao Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha, pelas contribuições em publicações e apoio no decorrer do programa. Ao Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima cuja contribuição para as análises estatísticas foram essenciais. A Prof.<sup>a</sup> e coordenadora do PPGTP Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha, a qual possibilitou a realização do estágio de docência e forneceu auxílio e informações no transcorrer do programa. A prof.<sup>a</sup> Dra Elídia Aparecida Vetter Ferri pela ajuda e realização de análise de microscopia eletrônica de varredura. Ao Prof. Dr. Rodolfo André Kuche Sanches pelo auxílio na montagem e realização das análises de calorimetria de hidratação.

Ao departamento de pesquisas LAMIR da UFPR-Curitiba por ter permitido a realização das análises de difração aos raios X (DRX) por meio do prof. Dr. José Manoel dos Reis. Além dos Técnicos de laboratório que contribuíram com conhecimento e tempo para a realização desse ensaio.

Aos técnicos de laboratório e bolsistas de IC, Rúbia Bosse, Eloise Langaro, Marta Arnold, Mariane de Pieri que sempre se demonstraram prestativos e competentes.

A todos os amigos e colegas do PPGTP, pela troca de experiência, atenção e amizade.

A minha família e namorada pelo apoio ao longo desta jornada.

A Capes e coordenação do PPGTP pela bolsa de pesquisa e pelo auxílio com demais despesas utilizadas em análises.

Se não houver frutos,  
Valeu a beleza das flores.  
Se não houver flores,  
Valeu a sombra das folhas.  
Se não houver folhas,  
Valeu a intenção da semente.  
(CEOLIN, Maurício, 1982).

## RESUMO

A quantidade de resíduos gerados em diversos segmentos industriais vem aumentando com o passar dos anos. Temas como a disposição final de resíduos e os riscos de poluição de sistemas biológicos onde esses são depositados, denotam-se como grandes problemáticas envolvidas nos avanços destes segmentos. Dentre as técnicas mais utilizadas de disposição final de resíduos, o processo de Solidificação/Estabilização (S/E) em matriz de cimento é apresentado como uma tecnologia de destaque para imobilização de materiais residuais contendo metais pesados. Neste estudo, os cimentos Aluminosos Fondu e Secar (51) e cimento Portland (ARI) foram empregados como materiais aglutinantes objetivando a imobilização do dicromato de potássio, o qual apresenta como principal constituinte o Cr no estado hexavalente. As variações ocorridas durante a hidratação dos cimentos frente à adição de dicromato de potássio foram investigadas utilizando técnicas de monitoramento da temperatura de hidratação e determinação das principais fases consumidas e formadas. Para isto difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas (diferenciais e termogravimétricas) foram utilizadas. Os resultados obtidos para esta etapa mostram que as adições de dicromato de potássio acarretaram em reduções no consumo das fases anidras, bem como, na formação das principais fases hidratadas para os três cimentos estudados, sendo a adição de 2,5% de cromo (VI) a responsável pelas maiores quedas. Para investigação da eficiência da retenção do cromo (total e hexavalente) e a avaliação da integridade estrutural dos produtos formados, técnicas de lixiviação e resistência mecânica foram empregadas. Como resultados, foram verificadas que as matrizes de cimento Aluminoso registraram os maiores valores de eficiência na retenção do cromo atingindo níveis superiores a 99%. Entretanto, o parâmetro resistência à compressão apresentou quedas de até 60% em relação às argamassas de referência com 0% de cromo. Já para o cimento Portland, a adição do sal de cromo não influenciou de maneira significativa nas resistências à compressão, entretanto a análise de retenção do metal indica a menor eficiência deste tipo de cimento, uma vez que as concentrações acima de 0,5% de cromo foram lixiviadas a níveis superiores ao estabelecidas pela norma.

Palavras chaves: cimento Aluminoso, estabilização e solidificação, cromo hexavalente.

## ABSTRACT

The increasing amount of waste generated in several industries has been increasing over the years. Topics such as waste disposal and pollution risks of biological systems where these are deposited denote as main issues involved in advancing these sectors. Among the most widely used techniques of waste disposal process, Solidification / Stabilization (S / E) in the cement matrix are a prominent technology for immobilization of waste materials containing heavy metals. In this study, the aluminous cement (Fondu and Secar 51) and Portland cement (ARI) were used as binder materials aimed at immobilizing the potassium dichromate, which has as its main constituent Cr in the hexavalent state. The variations during hydration of cements before the addition of potassium dichromate were investigated using techniques of hydration heat monitoring and determination of the main phases formed and consumed. For this purpose, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermal gravimetric analysis and differential thermal analysis were used. The results show that for this step adding of potassium dichromate resulted in reductions in the consumption of anhydrous phases, as well as the formation of the main hydrated phases for the three cements studied, being the addition of 2.5% of chromium (VI) responsible for the biggest decay. To investigate the efficiency of retention of chromium (hexavalent and total) and the evaluation of the structural integrity of the products formed, leaching techniques and mechanical strength were used. As results, the aluminous cement matrices showed the highest values of efficiency in retaining chrome, achieving more than 99%. However, the compressive strength parameter showed declines of up to 60% compared to the references folders with 0% chromium. As for the Portland, adding the chromium salt did not have a significantly influence in the compressive strength, however, the metal retention analysis indicates the ineffectiveness of this type of cement, since the concentrations above 0.5% chromium were leached to levels above the established norm.

Keywords: aluminous cement, stabilization and solidification, hexavalent chrome

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Inventários estaduais para a geração de resíduos industriais. ....	21
Tabela 2 - Quantidade estimada de resíduos sólidos e líquidos no setor de curtume, metalurgia e metalomecânica no ano de 2001. ....	23
Tabela 3 - Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de S/E. ....	32
Tabela 4 - Principais óxidos presentes no cimento Portland .....	34
Tabela 5 - Composição química e características do cimento Portland.....	35
Tabela 6 - Composição química (PAE).....	40
Tabela 7 - Incorporação resíduos tóxicos em sítios cristalinos do cimento Portland .....	42
Tabela 8 - Características químicas do cimento aluminoso.....	45
Tabela 9 - Principais hidratos cimento aluminoso.....	46
Tabela 10 - Principais temperaturas de liberação de água quimicamente combinada do cimento aluminoso .....	50
Tabela 11 - Composição química dos cimentos. ....	63
Tabela 12 - Características físicas cimentos.....	63
Tabela 13 - Frações granulométricas areia.....	65
Tabela 14 - Proporções das pastas para estudo microestrutural. ....	66
Tabela 15 - Levantamento bibliográfico condições de análises. ....	73
Tabela 16 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DTA. ....	73
Tabela 17 - Levantamento bibliográfico condições de análises. ....	76
Tabela 18 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DRX. ....	77
Tabela 19 - Proporções da argamassa.....	81
Tabela 20 - Idades e concentrações de dicromato de potássio adicionadas às argamassas para teste de Lixiviação. ....	86
Tabela 21 - Temperatura de hidratação das pastas de cimento Portland (ARI). ....	89
Tabela 22 – Temperatura de hidratação das pastas de cimento Fondu. ....	90
Tabela 23 – Temperatura de hidratação das pastas de cimento Secar (51). ....	92
Tabela 24 – Perda mássica (%) da água quimicamente combinada do cimento Fondu em 7 e 28 dias de hidratação. ....	98
Tabela 25 - Perda mássica (%) da água quimicamente combinada do cimento Secar (51) em 7 e 28 dias de hidratação. ....	102
Tabela 26 - Picos característicos do cimento Aluminoso nos difratogramas .....	103
Tabela 27 - Picos característicos do cimento Portland. ....	110
Tabela 28 - Valores de pH das argamassas dos cimento Fondu, Secar (51) e Portland (ARI). ....	121
Tabela 29 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 7 dias. ....	123
Tabela 30 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 28 dias. ....	124

Tabela 31 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 90 dias. ....	126
Tabela 32 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 180 dias. ....	127
Tabela 33 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 7 dias. ....	129
Tabela 34 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 28 dias. ....	131
Tabela 35 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 90 dias. ....	132
Tabela 36 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 180 dias. ....	133
Tabela 37 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 7 dias. ....	135
Tabela 38 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 28 dias. ....	136
Tabela 39 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 90 dias. ....	137
Tabela 40 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 180 dias. ....	138
Tabela 41- Dados ensaio lixiviação do cimento Fondu com 28 dias de hidratação. ....	139
Tabela 42 - Dados ensaio lixiviação do cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação. ....	140
Tabela 43 - Dados ensaio lixiviação do cimento Portland (ARI) com 28 dias de hidratação. ....	140
Tabela 44 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Fondu. ....	154
Tabela 45 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Fondu. ....	154
Tabela 46 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Fondu. ....	155
Tabela 47 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Fondu. ....	155
Tabela 48 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Secar (51). ....	155
Tabela 49 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Secar (51). ....	156
Tabela 50 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Secar (51). ....	156
Tabela 51 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Secar (51). ....	156

Tabela 52 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Portland (ARI). .....	157
Tabela 53 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Portland (ARI). .....	157
Tabela 54 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Portland (ARI). .....	157
Tabela 55 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Portland (ARI). .....	158
Tabela 56 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Fondu. ....	158
Tabela 57 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 7 dias. ....	159
Tabela 58 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 28 dias. ....	159
Tabela 59 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 90 dias. ....	160
Tabela 60 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 180 dias. ....	160
Tabela 61 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Secar (51). .....	161
Tabela 62 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 7 Dias. ....	161
Tabela 63 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 28 Dias. ....	162
Tabela 64 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 90 Dias. ....	162
Tabela 65 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 180 Dias. ....	163
Tabela 66 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Portland (ARI). ....	163
Tabela 67 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 7 Dias. ....	164
Tabela 68 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 28 Dias. ....	164
Tabela 69 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 90 Dias. ....	165
Tabela 70 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 180 Dias. ....	165

## LISTA FIGURAS

Figura 1 - Estrutura tetraédrica dos compostos de cromo (VI); (a) $\text{CrO}_4^{-2}$ ion; (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ion. ....	25
Figura 2 - Diagrama mostrando a predominância relativa das diferentes espécies de cromo (VI) em água como uma função do pH e da concentração de Cr (VI). ....	25
Figura 3 - Representação esquemática para a hidratação do cimento Portland .....	35
Figura 4 - Calor de hidratação para a pasta de referência (0%) e para as pastas com adição de PAE de 5, 15 e 25% em relação à massa de cimento. ....	40
Figura 5 - Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC mostrando as diferentes barreiras de energia de ativação para os hidratos comumente formados. ....	49
Figura 6 - Gráfico da identificação dos hidratos (CAC) através de DTA. ....	50
Figura 7 - Curva DTA cimento Secar 71 (a/c: 0,3) 15 dias de hidratação (taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). ....	51
Figura 8 - Resistência à compressão: (a) Condição 1; (b) Condição 2. ....	53
Figura 9 - Comparação formação hidratos entre as condições de cura. ....	54
Figura 10 - Curva DTA das pastas de CAC com 0, 1, 2,5 e 5% de cromo. ....	55
Figura 11 - Imagem das pastas com 9 dias de hidratação .....	56
Figura 12 - Curvas DTA cimento aluminoso mais aditivo; (A) Pastas com 5% de aditivos: 1- Referência (0%); 2 – Cinzas voláteis; 3 – Cinzas fluidizadas; 4 – Cimento Portland. (B) Pastas com 25% de aditivos: 1 – Referência (0%); 2 – Cinzas voláteis; 3 – Cinzas fluidadas; 4 – Cimento Portland. ....	57
Figura 13 - Micrografias (MEV) das pastas hidratadas durante 28 dias a $38^\circ\text{C}$ , (A) CAC pasta de referência (0% de material pozzolânico), (B) CAC com adição de 20% de cinzas, (C), CAC com adição de 3,5% de sílica ativa. ....	58
Figura 14 - Micrografia cimento aluminoso. ....	59
Figura 15 - DRX das pastas: Mo – CAC referência; Ma – 80% CAC + 20% cinzas; Ma - 80% CAC + 20% + (2% $\text{NaSO}_4$ ); Ma - 80% CAC + 20% + (3,5% $\text{NaSO}_4$ ). ....	60
Figura 16 - DRX cimento aluminoso (Secar 51). ....	61
Figura 17- Fluxograma representativo da metodologia empregada na pesquisa. ....	62
Figura 18 - Cimentos anidros, A - Cimento Portland, B - Cimento FONDU e C - Cimento Secar (51) .....	64
Figura 19 - Dicromato de potássio .....	64
Figura 20 - Diagrama mistura dos componentes secos. ....	66
Figura 21 - Molde acrílico. ....	67
Figura 22 – Sala climatizada. ....	67
Figura 23 - Diagrama interrupção hidratação. ....	68
Figura 24 – Calorímetro .....	70
Figura 25 - Imagem equipamento análise térmica STD Q600 .....	72
Figura 26 - Representação difração seguindo a equação de Bragg. ....	75
Figura 27 - Imagem difratometro de difração de raios X utilizado nas análises. ....	76

Figura 28 - Preparo amostras para ensaio de DRX. ....	77
Figura 29 - Componentes básicos MEV .....	78
Figura 30 - Equipamento MEV e EDS. ....	79
Figura 31 - Amostra submetida ao recobrimento por ouro. ....	80
Figura 32 - Metalizador .....	80
Figura 33 - Diagrama preparo da Argamassa .....	81
Figura 34 - pH metro de bancada .....	82
Figura 35 - Ilustração processo de ruptura. ....	83
Figura 36 – Prensa mecânica .....	84
Figura 37 - (a) Molde cilíndrico para confecção das amostras submetidas aos testes de lixiviação, (b) Corpo de prova; (c) Fragmentos argamassa para análise de lixiviação. ....	86
Figura 38 - Ensaio lixiviação argamassas.....	87
Figura 39 - Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Portland (ARI). .....	88
Figura 40 – Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Fondu. ....	90
Figura 41 – Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Secar (51). ...	92
Figura 42 – Curvas DTA das pastas de cimento Fondu com 7 dias de hidratação.....	94
Figura 43 - Curvas TG das pastas de cimento Fondu 7 dias de hidratação.....	95
Figura 44 – Curvas DTA das pastas de cimento Fondu com 28 dias de hidratação.....	96
Figura 45 - Curvas TG das pastas de cimento Fondu 28 dias de hidratação. ....	97
Figura 46 – Curva de DTA das pastas de cimento Secar-51 com 7 dias de hidratação.....	98
Figura 47 - Curvas TG pasta Secar (51) com 7 dias de hidratação.....	99
Figura 48 – Curva de DTA das pastas de cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação. ....	100
Figura 49 – Curva de TG das pastas de cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação. ....	101
Figura 50 – Difratoograma cimento Fondu com 7 dias de hidratação. ....	104
Figura 51 - Difratoograma cimento Fondu com 28 dias de hidratação. ....	105
Figura 52 - Sobreposição difratogramas das pastas de cimento Fondu contendo 2,5% de cromo (VI) aos 7 e 28 dias de hidratação. ....	107
Figura 53 - Difratoograma cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação. ....	108
Figura 54 - Difratoograma cimento Secar (51) com 28 dias hidratação. ....	109
Figura 55 - Difratoograma cimento Portland 7 dias hidratação. ....	111
Figura 56 – Difratoograma das pastas de cimento Portland aos 7 dias hidratação contendo 0 e 2,5% de cromo (VI). ....	112
Figura 57 - Difratoograma cimento Portland 28 dias de hidratação. ....	113
Figura 58 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 0% de dicromato de potássio. ....	114
Figura 59 - Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 0,5% de dicromato de potássio. ....	115
Figura 60 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 1,0% de dicromato de potássio. ....	116
Figura 61 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 2,5% de dicromato de potássio. ....	116
Figura 62 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 0% de dicromato de potássio. ....	117
Figura 63 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 0,5% de dicromato de potássio. .	118

Figura 64 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 1,0% de dicromato de potássio. .	119
Figura 65 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 2,5% de dicromato de potássio. .	119
Figura 66 - Micrografias análise química via mapeamento da amostra de cimento Fondu contendo 0,5% de dicromato de potássio. ....	120
Figura 67 - Resistência à compressão das argamassas de cimento Fondu. ....	122
Figura 68 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Fondu. ....	124
Figura 69 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Fondu. ....	125
Figura 70 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Fondu. ....	126
Figura 71 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Fondu. ....	127
Figura 72 – Resistência à compressão das argamassas de cimento Secar (51). ....	128
Figura 73 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Secar (51). ....	129
Figura 74 - Imagem da argamassa contendo 2,5% de dicromato de potássio com 7 dias de hidratação. ....	130
Figura 75 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Secar (51). ....	131
Figura 76 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Secar (51). ....	132
Figura 77 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Secar (51). ....	133
Figura 78 – Resistência à compressão das argamassas de cimento Portland (ARI). ....	134
Figura 79 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Portland (ARI). ....	135
Figura 80 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Portland (ARI). ....	136
Figura 81 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Portland (ARI). ....	137
Figura 82 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Portland (ARI). ....	138

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	36
Equação 2 .....	36
Equação 3 .....	36
Equação 4 .....	37
Equação 5 .....	37
Equação 6 .....	38
Equação 7 .....	38
Equação 8 .....	44
Equação 9 .....	47
Equação 10.....	47
Equação 11.....	47
Equação 12.....	48
Equação 13.....	48
Equação 14.....	71
Equação 15.....	74
Equação 16.....	87
Equação 17.....	112

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas;  
CONAMA - Conselho nacional do meio ambiente;  
ABRELPE - Associação brasileira de limpeza pública e de resíduos especiais;  
ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry;  
UR - Umidade relativa;  
CAC - Cimento aluminoso;  
DRX - Difração de raios X;  
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva;  
ICP - AES – espectrometria de absorção atômica;  
pH - Potencial de hidrogênio;  
S/E - Solidificação e estabilização;  
ARI - Alta resistência inicial;  
TG - Termogravimétrica;  
DTA - Análise térmica diferencial;  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura;  
UF - Unidade federativa;  
DNA - Ácido desoxirribonucleico;  
°C - Grau Celsius;  
mg/L - Miligrama por litro;  
g.cm<sup>-3</sup> - Grama por centímetro cúbico;  
E° - Energia de ativação ;  
mm - Milímetros ;  
t/ano - Tonelada por ano;  
g/L - Grama por litro;  
% - Por cento;  
°C/min - Graus Celsius por minuto;  
g/mol - Grama por mol;  
ppm - Parte por milhão;

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>15</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2 Objetivo</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 Objetivos específicos .....	20
<b>CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Resíduos Industriais</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 Resíduos industriais contendo cromo .....	23
2.1.2 Tratamentos Atuais .....	28
<b>CAPITULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>62</b>
<b>3.1 MATERIAIS</b> .....	<b>63</b>
3.1.1 Cimentos .....	63
3.1.2 Dicromato de Potássio .....	64
3.1.3 Areia .....	64
<b>3.2 Métodos</b> .....	<b>65</b>
3.2.1 Estudo microestrutural em pasta .....	65
3.2.2 Estudo em argamassa .....	81
<b>CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>88</b>
<b>4.1 Estudo microestrutural</b> .....	<b>88</b>
4.1.1 Calor de Hidratação .....	88
4.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) .....	93
4.1.3 Difração de raios X (DRX) .....	102
4.1.4 Microscopia eletrônica de varedura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	114
<b>4.2 Estudo argamassa</b> .....	<b>121</b>

4.2.1 Determinação do pH das argamassas .....	121
4.2.2 Resistência compressão.....	122
4.2.3 Lixiviação.....	139
<b>CAPITULO 5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>142</b>
<b>SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>144</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>154</b>

## CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

A quantidade de resíduos gerados em processos industriais vem aumentando gradativamente com o passar dos anos. Temas como a disposição final de resíduos e os riscos de poluição de solos e sistemas aquáticos onde esses são depositados são notados como grande problemática envolvida nos avanços dos setores industriais. Neste contexto, o aumento em estudos visando tratamentos seguros, eficientes e que possibilitem a valorização destes materiais é observado (BARTH; PERCIN, 1990, ERDEM; OZVERDI, 2008, CHEN et al., 2009, BERGER et al., 2011).

Dentre as técnicas mais utilizadas de disposição final de resíduos, o processo de incorporação em matrizes cimentícias se destaca. Este método denominado Solidificação/Estabilização (S/E) baseia-se na adição do resíduo tóxico em um material aglutinante, formando uma matriz solidificada capaz de reduzir sua mobilidade e toxicidade. Dentre os principais materiais aglutinantes, o cimento Portland apresenta grande destaque. As razões para seu emprego estão vinculadas na sua capacidade de fornecer um meio alcalino, gerando a possibilidade da precipitação de metais pesados ou provimento da retenção desses metais via formação de compostos hidratados.

Além do cimento Portland inúmeros estudos motivam na exploração de outros materiais aglutinantes de forma a substituí-lo (WENG et al., 1996, BREHM, 2004, LUZ; PANDOLFELLI, 2011). Dentre as principais justificativas, apresentam-se a baixa eficiência no processo de retenção de metais pesados pelo cimento Portland juntamente com queda nos valores de resistência à compressão e inibição de formação de hidratos (MURAT; SORRENTINO, 1996, WANG; VIPULANANDAN, 1999). Além disso, o cimento Portland é um dos maiores consumidores de calcário fator que torna seu processo de obtenção um dos maiores geradores de CO<sub>2</sub> que contribui ao aumento do efeito estufa. Neste contexto, cimentos aluminosos apresentam-se como alternativas interessantes para estudo (LUZ; PANDOLFELLI, 2011).

Os cimentos aluminosos (CAC) são considerados uma classe especial de cimento. Seus principais constituintes são os aluminatos, e suas características estão intrinsecamente ligadas ao rápido desenvolvimento de resistência mecânica inicial e elevada resistência a ataques químicos (sulfatos). Essas propriedades se mostram bastante interessantes, uma vez que estudos apontam que a adição de

resíduos contendo metais pesados (Cr, Cu e Pb) atuam como agentes retardadores de hidratação prejudicando a eficiência do processo (S/E) (WENG et al.,1996, WANG; VIPULANANDAN, 1999). Com base em suas características, o estudo da utilização de CAC como material aglutinante, torna-se justificável (PACEWSCA; WILINSKA; NOWACKA, 2011).

Associado aos estudos de Kindness, Macias e Glasser (1994) e Navarro-Blasco et al. (2013) o cromo hexavalente se apresenta como um material residual de alta toxicidade, sendo gerado em larga escala por diversos segmentos industriais. Os principais setores que geram esses resíduos são as indústrias de galvanoplastia, curtume de couro, produção de aço e pigmentos.

A problemática associada a efluentes contendo cromo se dá pela presença do metal em sua forma mais nociva (cromo hexavalente). Segundo a resolução do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA N°397 (2008), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, sendo o valor máximo permitido de cromo hexavalente em resíduos sólidos de 0,1mg/L.

De acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004), resíduos contendo este metal no estado de oxidação +6 são classificados como resíduos sólidos perigosos – classe I. Dessa forma faz-se necessário o tratamento adequado visando à redução dos impactos no sistema em que este material for depositado.

Com isso, a importância de estudos visando tratamento de resíduos contendo cromo hexavalente via (S/E) não só possibilita a valorização desses materiais, mas, também auxilia na geração de conhecimentos relacionados à forma em que ocorre sua fixação.

Neste sentido, o presente trabalho traz como objetivo principal estudar e avaliar a eficiência do cimento Aluminoso na retenção do cromo hexavalente. Para estudo de microestrutura foram utilizadas técnicas de análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia (EDS). A técnica de espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) foi utilizada para estudos de liberação do cromo lixiviado. Ensaio de compressão, medição de pH e medição da temperatura de hidratação também foram realizados.

## 1.2 OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo principal a avaliação da eficiência do cimento Aluminoso na retenção do cromo hexavalente.

### 1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Avaliar a influência do dicromato de potássio no processo de hidratação do cimento Aluminoso;
- Avaliar a influência do dicromato de potássio no desempenho mecânico de argamassas de cimento Aluminoso;
- Comparar a eficiência do cimento Aluminoso em relação ao cimento Portland em presença de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em suas estruturas.
- Determinar o limite de cromo que pode ser incorporado nas matrizes cimentícias a partir de teste de lixiviação.

## CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

O crescimento industrial em diversos países, atrelado ao aumento no consumo de recursos naturais (matérias-primas) para a produção de bens e serviços, vem aumentando significativamente. A problemática associada a este crescimento decorre da geração excessiva de resíduos, os quais podem poluir e degradar o meio em que são depositados.

Segundo a resolução 313 do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA de 2002, entendem-se como resíduos industriais aqueles resíduos (sólido, líquido, gasoso ou combinação desses) provenientes de processos industriais, e que por suas características físicas, químicas ou microbiológicas, não podem assimilar-se aos resíduos domésticos necessitando tratamentos específicos para sua deposição.

De acordo com Freire et al. (2000), nas definições de resíduos industriais ficam inclusos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, cinzas, óleos, materiais alcalinos ou ácidos, escórias, poeiras, substâncias lixiviadas e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Um levantamento realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) no ano de 2007 traz as quantidades de resíduos sólidos gerados em algumas unidades federativas do Brasil (Tabela 1) classificando-os em perigosos e não perigosos.

**Tabela 1 - Inventários estaduais para a geração de resíduos industriais.**

UF	Perigosos	Não perigosos	Total
	(t/ano)	(t/ano)	(t/ano)
AC	5.500	112.765	118.265
AP	14.341	73.211	87.552
MT	46.298	3.448.856	3.495.154
GO	1.044.947	12.657.326	13.702.273
PR	634.543	15.106.393	15.740.936
SP	535.615	26.084.062	26.619.677
RJ	293.953	5.768.562	6.062.515

Fonte: ABRELPE (2013).

De acordo com a Tabela 1, as unidades federativas que mais geram resíduos industriais são Goiás, Paraná e São Paulo.

A classificação brasileira para resíduos é descrita pela norma brasileira NBR 10.004 (2004), a qual subdivide os resíduos em duas classes: Classe I – Perigosos, Classe II – Não Perigosos, sub-classificados em II A – Não inertes e II B – Inertes.

Enquadram-se na Classe I – Perigosos, os resíduos sólidos ou misturas de resíduos que, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, tendo contribuição ou colaboração no aumento da mortalidade ou incidência de doenças, apresentando efeitos adversos ao meio ambiente, durante o seu manuseio ou disposição de forma incorreta.

Na classe II A – Não inertes, estão inseridos os materiais residuais cujo não apresentam periculosidade e reatividade. Os resíduos de classe II B – Inertes, são compostos por resíduos que, quando submetidos ao ensaio de solubilidade, de acordo com NBR 10.006 (2004), não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores de potabilidade da água.

De acordo com Braille e Cavalcanti (1993) as características do efluente industrial e as concentrações de seus constituintes variam de acordo com o tipo de indústria, levando-se em consideração o modo de processo e os métodos empregados para controle dos despejos.

Neste contexto, resíduos industriais contendo concentrações de metais pesados de classificação perigosa (classe I) necessitam atenções especiais, já que em excesso podem causar diversas doenças e sérios problemas fisiológicos, tais como: dermatites, ulcerações, problemas respiratórios, cardiovasculares entre outros (MILANEZ et al., 2005).

Dentre os metais de maior potencial poluidor, Jimenez, Bosco e Carvalho (2004) citam o cádmio, cromo, manganês, níquel e chumbo como contaminantes frequentes em resíduos industriais.

De acordo com Figueiredo (2001), alguns dos setores industriais de principal geração de resíduos contendo metais pesados são citados na Tabela 2, juntamente com as respectivas quantidades de resíduo sólido e líquido gerados no ano de 2001, pelas indústrias de curtume metalurgia e metalomecânica.

**Tabela 2 - Quantidade estimada de resíduos sólidos e líquidos no setor de curtume, metalurgia e metalomecânica no ano de 2001.**

<b>Indústria</b>	<b>Quantidade (tonelada/ano)</b>
Curtume	Aproximadamente 30.000
Metalurgia e metalomecânica	Aproximadamente 1.326.645

**Fonte : Adaptado de Figueiredo (2001).**

Na Tabela 2, é observado que as quantidades de resíduos oriundos das indústrias de metalurgia e metalomecânica são superiores às quantidades de resíduos gerados pelos processos de curtimento do couro, entretanto os dois setores são apontados como dois dos principais geradores de resíduos contendo metais pesados (FIGUEIREDO, 2001).

### **2.1.1 Resíduos industriais contendo cromo**

O cromo é um metal de transição de símbolo Cr, pertencente ao grupo 6B da tabela periódica e seus estados de valência podem variar de -2 a +6. Sua extração esta geralmente associada ao minério isométrico denominado cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), o qual possui, densidade entre 4,1 e 4,7 g/L, tendo em sua composição quantidades variadas de óxidos de cromo, ferro, alumínio, magnésio e outros elementos subordinados em quantidades mínimas, como vanádio, níquel, zinco, titânio, manganês e cobalto (LIMA, 2009).

A produção de cromo envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício seguido de purificação.

Embora o cromo exista em diversos estados de oxidação, somente Cr (III) e Cr (VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente. (BARCELOUX, 1999).

Kota's e Stasicka (2000) citam que o cromo em sua forma trivalente é a de ocorrência mais comum na natureza. Neste estado de valência o cromo forma complexos octaédricos hexacoordenados com uma grande variedade de ligantes tais como água, amônia, uréia, etilenodiamina e ligantes orgânicos contendo átomos doadores de elétrons, oxigênio, nitrogênio ou enxofre. A complexação de Cr (III) por moléculas ou ânions aumenta sua solubilidade. Contudo, quando os ligantes são

macromoléculas, como ácidos húmicos, o complexo é menos solúvel e, portanto, mais imóvel no ambiente.

Outro aspecto importante relacionado ao cromo trivalente está associado ao seu papel no metabolismo da glicose, onde potencializa a ação da insulina, e auxilia na ativação de enzimas e na manutenção da estabilidade estrutural de proteínas e ácidos nucleicos, sendo considerado elemento traço. Dentre as fontes alimentares de cromo destacam-se oleaginosas, aspargo, cerveja e vegetais. A ingestão diária e segura de cromo em adultos está estimada entre 50 e 200 µg/dia (GOMES; ROGERO; TIRAPGUI, 2005).

Em contraste ao cromo trivalente considerado elemento traço, é apresentado o cromo hexavalente o qual possui elevada toxicidade. Segundo Freitas (2006), Alvarado, Torres e Aicheng (2013) a toxicidade do cromo (VI) está associada a sua elevada solubilidade e facilidade em penetrar nas células vivas. Essa facilidade de penetração celular acarreta na possibilidade de redução intracelular do cromo (VI) em cromo (III).

De acordo com Matos et al. (2008), o cromo (III) intracelular proveniente da redução do cromo hexavalente, pode afetar diretamente na atividade de polimerização durante a duplicação ou o reparo do DNA, acarretando resultados mutagênicos. Devido a este comportamento o contato ou ingestão deste elemento no estado de valência +6, pode desencadear problemas de saúde, tais como, dermatites, ulcerações e consequências carcinogênicas.

A principal ocorrência do cromo hexavalente é na forma de óxidos, tais como  $\text{CrO}_3$  (óxido de cromo, também conhecido como trióxido de cromo),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (íon cromato) e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (íon dicromato). (CASTILHOS; VIDOR; TEDESCO, 2000).

De acordo com Shupack (1991) os cromatos e dicromatos podem ser subdivididos em três categorias levando em consideração a sua solubilidade relativa. No primeiro grupo, designado como ligeiramente solúvel a insolúvel incluem-se os cromatos de zinco, chumbo, bário e estrôncio. No segundo grupo, de solubilidade intermediária, incluem-se o cromato de cálcio e o dicromato de potássio. Os cromatos de sódio e potássio, juntamente com os dicromatos de sódio e cálcio encontram-se na terceira classe, destinada aos compostos altamente solúveis.

O comportamento do Cr (VI) em soluções aquosas é resultado da existência de várias reações químicas, onde o equilíbrio é função da concentração total de cromo hexavalente e do pH da solução. Em soluções básicas acima de pH 6, o

óxido de cromo forma íon cromato de estrutura tetraédrica (Figura 1) e coloração amarela ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ); entre pH 2 e 6 ocorre a formação dos íons laranja ( $\text{CrO}_4^-$ ) e ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ); a valores de pH menores que 1 a principal espécie é o ácido crômico  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (TANDOM et al., 1983). Esta representação esta descrita na Figura 2.

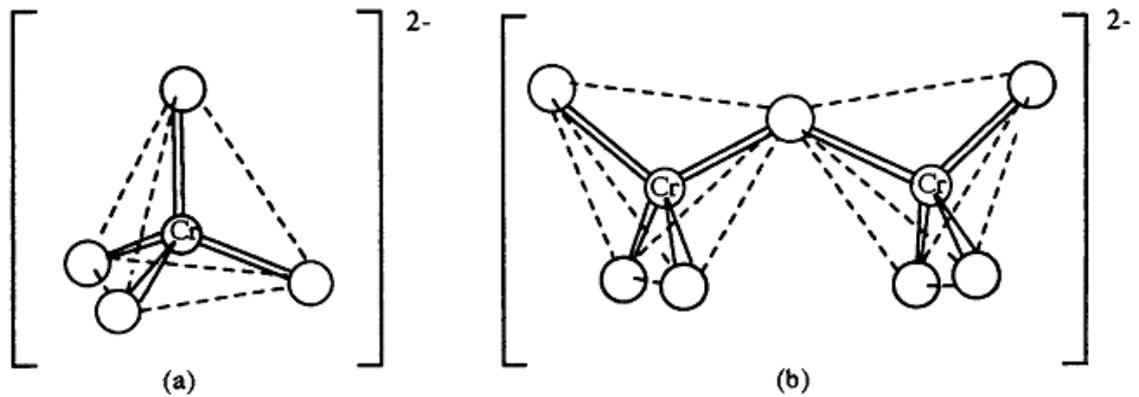


Figura 1 - Estrutura tetraédrica dos compostos de cromo (VI); (a)  $\text{CrO}_4^{2-}$  ion; (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion.  
Fonte: Shupack (1991).

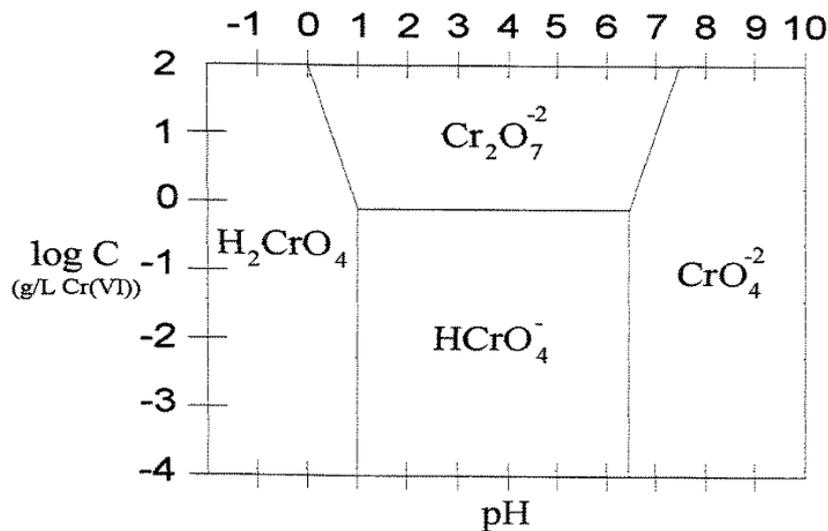


Figura 2 - Diagrama mostrando a predominância relativa das diferentes espécies de cromo (VI) em água como uma função do pH e da concentração de Cr (VI).  
Fonte: Sengupta e Clifford (1986).

Apesar de seu alto grau de toxicidade, o cromo hexavalente quando incorporado a materiais como ligas metálicas, gera propriedades bastante interessantes, como exemplos: resistência a ataques químicos; resistência ao desgaste mecânico; resistência à fricção e resistência a elevadas temperaturas.

De acordo com “Agency for toxic substances and disease registry” ATSDR (2008) três são os principais setores industriais que mais utiliza o metal cromo: metalúrgico, químico e refratário.

O setor metalúrgico e metalomecânico responsável pelo consumo de aproximadamente 85% da produção mundial de minério de cromo o utilizam principalmente nos processos de fabricação de ligas Ferro-Cromo, e no revestimento de peças (LIMA, 2009).

Já o segundo setor de maior utilização de minérios de cromo é representado pelas indústrias químicas, cujo consumo atinge 8% da produção mundial de cromita. Neste setor enquadram-se indústrias de curtimento de couro, pigmentos entre outras (GONÇALVES, 2001).

Como terceiro segmento de maior utilização de minérios de cromo estão as indústrias de refratários, responsável por 6% do consumo mundial de cromita. Neste processo o cromo participa como um componente fundamental na fabricação de tijolos refratários para revestimento de fornos metalúrgicos, no refinamento de ligas de metais não-ferrosos, na fabricação de vidros e no processamento do cimento (LIMA, 2009).

A problemática associada aos três processos industriais citados está vinculada à geração excessiva de efluentes contendo como contaminantes alguns de seus metais utilizados no processo de fabricação de bens de consumo. Para melhor exemplificar este fato, são citados três processos industriais englobados pelos setores, metalúrgico de revestimento e químico.

O primeiro está ligado ao acabamento de metais, de modo que a galvanotécnica é o método mais utilizado. Essa técnica consiste no revestimento de superfícies metálicas com outras superfícies metálicas, possuindo como finalidade criar uma camada protetora contra a ação da corrosão além de conferir ao produto melhor acabamento estético (AJMAL; RAO; SIDDIQUI, 1996).

De acordo com Suksabye e Thiravetyan (2012) existem dois tipos básicos de banhos: simples, onde as peças são imersas no tanque durante certo tempo; e o banho eletrolítico, cujos tanques são equipados com barras de cobre e latão, a

deposição do metal se dá pela sua aderência, o qual se desprende do ânodo, através do banho.

Os banhos de cromo normalmente têm dois ingredientes: anidro crômico e ácido sulfúrico. A eficiência desse processo é de aproximadamente 60 a 70%, dos quais o restante é normalmente descartado na forma de despejos ácidos contendo cromo. O tratamento mais utilizado para esse processo é a precipitação química (HAYASHI, 2001).

Já o segundo está interligado ao processo de fabricação do couro, onde sais de cromo são utilizados para transformar as fibras da pele em um produto não perecível, ou seja, o couro. Embora haja diversos reagentes utilizáveis no curtimento, apenas cinco são empregados com expressão: tanino vegetal, tanino sintético, cromo, sais de alumínio e zircônio (SMANIOTTO; DALLAGO; OLIVEIRA, 2005). Dentre estes, Teixeira et al. (2011) citam que o curtimento ao cromo vem sendo utilizado desde o começo do século XI, uma vez que gera vantagens como redução no tempo de curtimento, e produz couro de maior resistência ao calor.

O processo de curtimento do couro absorve os sais de cromo na proporção de 3 a 7% de seu peso, sendo esta operação realizada no banho de piquelagem, adicionando-se sais de cromo (sulfato) com um mínimo de 1,5% e um máximo de 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (HAYASHI, 2001).

O processo mais usual de recuperação de cromo dos despejos de curtumes baseia-se na reação do cromo com agentes redutores de forma a transformar o cromo (VI) em cromo (III), reduzindo sua solubilidade e causando sua precipitação, esse processo de tratamento possui eficiência aproximada de 75% (HAYASHI, 2001).

O terceiro processo industrial de maior geração de resíduos contendo cromo é caracterizado pela indústria de corantes e pigmentos. Em geral a coloração de materiais sintéticos, a produção de revestimentos coloridos e preventivos de corrosão são baseados no uso de pigmentos, cuja composição principal consiste na presença de óxidos, sulfetos, cromatos de metais e misturas de metais.

Os efluentes destes processos contêm concentrações nas faixas de 0,5 mg/L de cromo hexavalente e de 0,1 a 0,5 mg/L de cromo total. Em geral esses tipos de efluentes são tratados através de precipitação química, com posterior filtração mecânica em carvão ativado (HAYASHI, 2001).

Com base no elevado consumo de cromo, vinculado a sua toxicidade e baixo rendimento em aplicações industriais, o tratamento deste metal pesado faz-se necessário.

## **2.1.2 Tratamentos Atuais**

Existem várias técnicas para o tratamento de cromo presente em resíduos industriais, dentre as quais se destacam a retenção em resinas de troca iônica, a precipitação química, a absorção em carvão ativado, redução eletroquímica e solidificação e estabilização (PERON, 2008).

### **2.1.2.1 Troca iônica**

Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução.

O processo de troca-iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presente em uma matriz sólida insolúvel (ALVARADO; TORRES; AICHENG, 2013)

Uma reação de troca-iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa) (BREHM, 2004).

O uso mais difundido deste processo está no abrandamento de águas domésticas, onde os íons de sódio provenientes de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, de forma a reduzir sua dureza (HAYASHI, 2001).

De acordo com Tenório e Espinosa (2001) este processo pode ser utilizado para tratamento de efluentes contendo metais pesados, tal como cromo. Entretanto os autores ressaltam que resíduos contendo uma diversidade grande de metais podem acarretar em uma grande redução da eficiência do processo de tratamento.

### **2.1.2.2 Precipitação química**

A precipitação química envolve a adição de produtos químicos para alteração do estado físico dos sólidos dissolvidos e em suspensão, visando facilitar sua remoção por sedimentação. Em alguns casos, essa alteração é pequena e a remoção é efetuada pelo envolvimento das partículas, nos flocos volumosos do precipitado, consistido basicamente do coagulante (SILVA; PEDROZO, 2001, GIOVANNINI; TAVARES; BENDASSOLLI, 2008).

Entre os produtos químicos utilizados na precipitação química, podem ser citados: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, óxido de cálcio, cloreto férrico e sulfato férrico. A eficiência dos processos que envolvem a precipitação química depende da quantidade do produto utilizado e do controle da dosagem (CASTILHOS; VIDOR; TEDESCO, 2000).

Silva e Pedrozo (2001) citam que o grande problema da precipitação por processos convencionais é a produção excessiva de lodo. Às vezes corre-se o risco de eliminar um problema e criar outro, sendo esse novo resíduo criado um próprio alimentador de aterros. Devido a essa limitação, indica-se a avaliação de fontes alternativas para o tratamento de resíduos contendo metais pesados.

Os principais setores que utilizam a precipitação química são indústrias galvânicas, curtumes além de estações de tratamentos de água (AJMAL; RAO; SIDDIQUI, 1996, PERON, 2008).

### **2.1.2.3 Absorção em carvão ativado**

O processo de tratamento por carvão ativado consiste em passar o material contaminado na fase líquida (efluente líquido), por um material de alto grau de porosidade, de forma que os contaminantes fiquem retidos nessas estruturas porosas.

É um tratamento muito usado para remover compostos orgânicos refratários, bem como compostos inorgânicos, tais como sulfitos, nitrogênio e metais pesados. Sua desvantagem para o tratamento de resíduos contendo metais pesados está na relação com altas concentrações de sólidos suspensos que podem formar depósitos nos granulos de carbono, resultando em uma perda de pressão, formação e

bloqueio de canais ocasionando a perda na capacidade de absorção. Este tipo de processo é sensível a taxa de fluxo e temperatura (HAYASHI, 2001).

Segundo Brasil et. al. (2007) a adsorção em carvão ativado remove pequenas quantidades de espécies tóxicas, necessitando um tratamento prévio do efluente, o que torna o processo mais oneroso. Este tipo de tratamento, normalmente serve como complemento nos processos de tratamento de águas de abastecimento.

#### **2.1.2.4 Redução eletroquímica**

Na redução eletroquímica o cromo hexavalente é facilmente reduzido para a forma trivalente mediante a dosagem de agentes redutores. Dentre eles, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e metabisulfito de sódio são os mais utilizados, sendo que o último é atualmente o reagente mais encontrado no tratamento de efluentes industriais (FREITAS, 2006).

O processo de redução eletroquímica, consiste na redução do cromo hexavalente, em pH ácido. A reação de redução é monitorada através da mudança da cor, onde o azul caracteriza a formação do cromo (III). Um dos problemas associados a esse tipo de tratamento está na eficiência do processo, uma vez que não é capaz de reduzir 100% do cromo presente em solução (PETTINE; TONNINA; MILLERO, 2006).

Outra problemática associada ao tratamento via redução eletroquímica está na geração de lamas contendo concentrações elevadas de cromo trivalente e pequenas concentrações de cromo hexavalente, ou seja, a geração de um novo resíduo de menor toxicidade na forma sólida. A principal aplicação deste tipo de tratamento está relacionada à indústria de pigmentos (FREITAS, 2006).

#### **2.1.2.5 Solidificação e estabilização (S/E) em matriz sólida**

Os termos solidificação e estabilização, apesar de empregados muitas vezes em conjunto, denotam significados e técnicas distintas. De acordo com Trussell e Spence (1994), o termo estabilização refere-se às técnicas que reduzem o potencial de periculosidade de um determinado resíduo através da conversão do contaminante em fases menos solúveis, menos móveis ou menos tóxicas, de forma

que as características físicas não são necessariamente alteradas pelo processo de estabilização.

Já o termo solidificação se refere às técnicas cujo resíduo é encapsulado em um sólido de alta integridade estrutural. Esse processo não necessariamente envolve uma interação química entre resíduos e reagentes solidificantes (agente ligante), mas pode ligar mecanicamente o resíduo ao bloco de integridade estrutural (PARK, 2000).

Em geral os processos (S/E) adsorvem, encapsulam ou mudam a forma físico-química do poluente no resíduo, resultando assim em um produto menos lixiviável.

Barth e Percin (1990) definem a tecnologia de (S/E) como o processo de tratamento empregado para atingir objetivos como: redução da área superficial do resíduo; limitar a solubilidade de qualquer constituinte perigoso do resíduo; transformar o resíduo de caráter perigoso em um material que não apresente essa propriedade.

Segundo, Luz et al. (2006) o processo (S/E) além de melhorar as condições físicas e químicas do resíduo, também é barato se comparado a outras técnicas de tratamento. Neste processo, a identificação de ligantes capazes de assumir a fixação de contaminantes, torna-se essencial para o sucesso da técnica.

Entre os fatores que podem inviabilizar o processo (S/E), a compatibilidade entre resíduo e material aglutinante é de extrema importância. A Tabela 3 mostra algumas das características importantes a serem consideradas no momento da definição do agente solidificante.

Tabela 3 - Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de S/E.

Compostos presentes nos resíduos	Tipos de aglutinantes para técnica de solidificação e estabilização		
	Cimento	Termoplásticos	Polímeros Orgânicos
<b>Solventes orgânicos e óleos</b>	Impedem a cura e podem escapar na forma de vapor	Orgânicos podem vaporizar-se com o calor	Podem impedir ou retardar o endurecimento do polímero
<b>Sólidos orgânicos (plásticos, resinas e alcatrão)</b>	Bom – em geral aumentam a durabilidade	Possível uso como agente ligante	Podem impedir ou retardar o endurecimento do polímero
<b>Resíduos ácidos</b>	Ácidos são neutralizados	Pode ser neutralizado antes da incorporação	Compatível
<b>Oxidantes</b>	Compatível	Pode causar colapso da matriz	Pode causar colapso da matriz
<b>Sulfatos</b>	Pode retardar a cura do cimento	Pode desidratar e reidratar causando defeitos estruturais	Compatível
<b>Halogênio</b>	Facilmente lixiviado do cimento; pode retardar a cura	Podem ocorrer reações indesejáveis	Compatível
<b>Metais pesados</b>	Compatível	Compatível	pH ácido solubiliza os metais
<b>Materiais radioativos</b>	Compatível	Compatível	Compatível

Fonte: Melchert, (2012).

Dentre os aglutinantes referidos na Tabela 3, o cimento é uma das alternativas de maior utilização, pois diversos cátions de metais pesados são

relativamente insolúveis em soluções alcalinas, fator que possibilita a redução na mobilidade do resíduo incorporado (PERON, 2008).

Diversos estudos apontam que o cimento apresenta bons resultados na capacidade de imobilização reduzindo a toxicidade dos efluentes contendo metais pesados tais como: cromo, cádmio, cobalto e níquel (KINDNESS; MACIAS; GLASSER, 1994, OLMO; CHACON; IRABIEN, 2001, CHEN et al., 2007, MELCHERT, 2012, NAVARRO-BLACO et al., 2013).

Chen et al. (2009) citam que nos processos (S/E) com cimento, o mecanismo de fixação dos metais pesados, em muitas vezes, ocorre através da precipitação química de espécies de baixa solubilidade, que está ligada ao pH do sistema, podendo afetar aspectos como tempo de hidratação, resistência à compressão, permeabilidade e outras propriedades finais do material.

Neste contexto a busca por soluções ambientais para a eliminação segura de subprodutos na forma materiais cimentícios possibilitando a valorização do resíduo, tem ganhado gradual incentivo. De forma que essas variações podem interferir diretamente nas reações de hidratação, retardando ou acelerando a solidificação da pasta de cimento (ZIEGLER; JOHNSON, 2001, BREHM, 2004, LAFOREST; DUCHESNE, 2005).

#### 2.1.2.5.1 Cimento Portland

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos complexos com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que ao serem misturadas com água, iniciam um processo chamado de hidratação, acarretando o endurecimento da massa podendo apresentar resistência mecânica. (PERON, 2008).

O processo de fabricação do cimento Portland consiste essencialmente na moagem da matéria prima, mistura das proporções adequadas e queima dessa mistura em um grande forno rotativo até uma temperatura de cerca de 1450 °C. Nessa temperatura, o material sofre uma fusão incipiente formando pelotas, conhecidas como clínquer. Este material denominado clínquer é resfriado e moído até atingir uma granulometria bem fina podendo assim ocorrer à adição de um pouco de gesso. Este processo resulta no cimento Portland comercial largamente utilizado em todo o mundo (NEVILLE, 1997, MOREIRA, 2004).

Os principais óxidos do cimento Portland e suas abreviações literárias estão descritas na Tabela 4: (NEVILLE, 1997).

**Tabela 4 - Principais óxidos presentes no cimento Portland**

<b>Nome do composto</b>	<b>Composição em óxidos</b>	<b>Abreviação</b>
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

**Fonte: Neville (1997)**

As características principais desses compostos são:

$\text{C}_3\text{S}$  (alita) – Endurecimento rápido, desprendimento moderado de calor de hidratação, altas resistências iniciais.

$\text{C}_2\text{S}$  (belita) – Endurecimento lento, baixo calor de hidratação, altas resistências finais.

$\text{C}_3\text{A}$  – Reação rapidíssima (controlada pelo gesso), calor de hidratação muito alto, resistência muito baixa.

$\text{C}_4\text{AF}$  – Reação muito rápida, calor de hidratação alto, resistência desprezível, age como fixador da alumina na mistura (GIAMMUSSO, 1992, LAWRENCE, 1998).

Além desses quatro compostos existem compostos secundários, como  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . No entanto, eles não atingem mais do que uma pequena porcentagem da massa de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 1994, NEVILLE, 1997, BREHM, 2004).

A composição química e características físicas do cimento Portland, são descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química e características do cimento Portland.

Característica	Valores (%)	Erro absoluto
Perda Fogo	3,20	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,50	0,1
CaO	44,87	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,65	0,2
SiO <sub>2</sub>	27,26	0,05
TiO <sub>2</sub>	<<	0,02
MgO	2,74	0,003
SO <sub>3</sub>	2,31	0,09

Fonte: Mehta e Monteiro (1994).

### Hidratação

Os compostos citados na Tabela 4 quando misturados à água, iniciam um processo denominado hidratação, que com o transcorrer do tempo fornece uma massa firme e resistente, devido à formação de uma estrutura cristalina (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A Figura 3 representa as principais etapas de hidratação do cimento Portland.

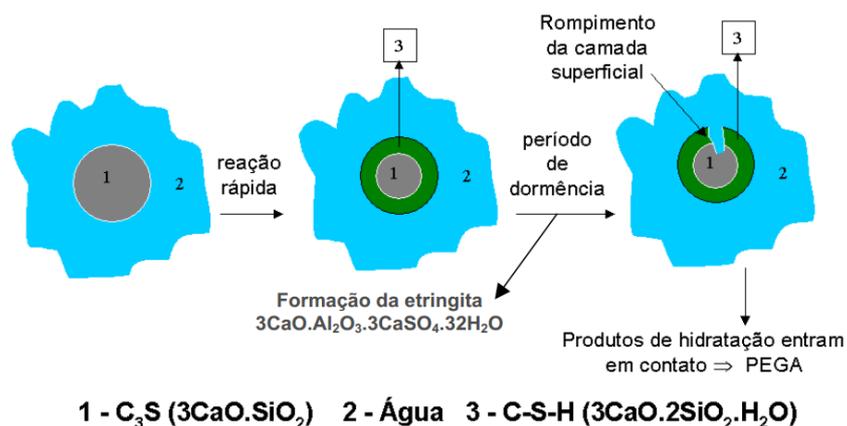


Figura 3 - Representação esquemática para a hidratação do cimento Portland

Fonte: Brehm, (2004)

Inicialmente os silicatos C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S entram em contato com a água e iniciam a formação de uma camada de C-S-H e hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub>, sendo a última

de ocorrência mais lenta. As reações de hidratação estão descritas na Equação 1 e 2 (MELCHERT, 2012).

Reação de hidratação do C<sub>3</sub>S Equação 1:



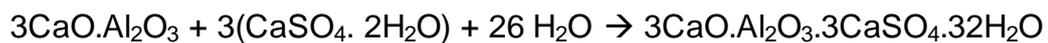
**Equação 1**

Reação de hidratação do C<sub>2</sub>S Equação 2:



**Equação 2**

Com o aumento da concentração dos íons de Ca<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, inicia-se a formação da etringita, decorrente da interação entre os íons citados com SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (presentes no C<sub>3</sub>A) que precipitam na superfície das partículas de cimento não hidratadas, ocorrendo liberação de calor nessa fase. A reação de hidratação do C<sub>3</sub>A é descrita na Equação 3 (BREHM, 2004).

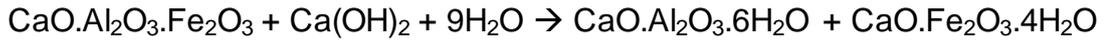


**Equação 3**

**(Etringita)**

Transcorrida à primeira hora após a mistura da água com o cimento a taxa de hidratação cai significativamente, devido à camada de gel depositada sobre os grãos anidros oriundos do processo de precipitação inicial da etringita. Esse período é denominado de dormência (BREHM, 2004).

Na sequência com o processo de nucleação dos cristais a concentração dos aluminatos se eleva novamente e as reações de hidratação são retomadas com destaque para hidratação da fase C<sub>4</sub>AF, Equação 4 (RIBEIRO; YUAN; MORELLI, 2011).



Equação 4

Os principais produtos originados nesse processo de hidratação para o cimento do tipo Portland são:

- Hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou CH: também conhecido como Portlandita, corresponde de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta endurecida. Em altas dosagens o hidróxido de cálcio implica em uma menor resistência a sulfatos.
- Silicato de cálcio hidratado ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou C-S-H: que corresponde a 50-60% do volume de sólidos do cimento Portland completamente hidratado. Sua principal contribuição está ligada a resistência mecânica.
- Sulfoaluminatos de cálcio ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ou  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ : Também conhecido como etringita constituem de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta. Sua formação contribui na pega do cimento e na resistência mecânica.
- Outras fases sólidas estão em concentrações menores que 10% as quais não influenciam significativamente nas propriedades do cimento Portland, uma vez que sua formação acontece de forma minoritária (NEVILLE, 1997).

Segundo Isaia (2011), além dos principais produtos originados no processo de hidratação, verifica-se a carbonatação como reação frequente nas estruturas do cimento Portland. A reação de carbonatação está associada à ação do  $\text{CO}_2$  atmosférico nas superfícies expostas das estruturas cimentíceas, de modo que o mecanismo do processo tem como uma de suas etapas a dissolução do dióxido de carbono na superfície dos poros do cimento, essa reação ocorre de forma lenta uma vez que a permeabilidade do  $\text{CO}_2$  é reduzida à medida que a porosidade superficial diminui tendo em vista a colmatação dos poros. Equação 5.



Equação 5

Paralelamente, íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  vão sendo obtidos na solução do poro, principalmente oriundos da dissolução do hidróxido de cálcio, conforme se vê na Equação 6; todavia eles podem ser decorrentes da decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e das fases aluminato.



**Equação 6**

Numa etapa posterior, completando o processo, o  $\text{CO}_3^{2-}$  reage com o  $\text{Ca}^{2+}$ , formando o carbonato de cálcio, segundo Equação 7.



**Equação 7**

No caso descrito anteriormente, tem-se a carbonatação do hidróxido de cálcio, porém, essa reação pode ocorrer tanto para a estrutura do C-S-H quanto para as fases de aluminatos. A principal alteração gerada nas estruturas cimentíceas decorrente desse processo, esta ligada a diminuição da porosidade total, fator que pode até elevar valores de resistência à compressão com base no avanço das idades de hidratação (ISAIA, 2011).

#### Trabalhos (S/E) utilizando cimento Portland

A utilização do cimento Portland como material aglutinante é evidenciado em diversos estudos, dentre eles, Wang e Vipulanandan (1999) estudaram a influência da adição de 0%, 0,5%, 2,0% e 5,0% de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) em matriz de cimento Portland comum frente aos parâmetros de lixiviação, hidratação (tempo de início e fim de pega) e resistência a compressão aos 28 dias, as curas das amostras foram realizadas em temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 96%. Os resultados obtidos para os tempos de pega mostram que a adição de 0,5% ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) retardaram o início e fim da pega em aproximadamente 2 horas, esse retardo é

ainda maior quando adicionado 5% de sal de cromo (VI) podendo chegar em 8 horas de retardo. Já para o parâmetro resistência mecânica o decréscimo em seus valores foi proporcional à adição de cromo em que os valores obtidos para as pastas de 0%, 0,5%, 2,0% e 5,0% foram respectivamente de (41, 32, 26 e 23 MPa). A maior redução no valor da resistência à compressão foi obtida com a argamassa de concentração igual a 5,0%, essa queda se aproxima a 44%. Por fim os autores relatam que o parâmetro lixiviação do cromo (VI), ocorreu em duas etapas, onde inicialmente o cromo hexavalente superficial foi liberado nas primeiras horas. Depois disso, o gradiente concentração entre a fase líquida e sólida diminuiu resultando em um pequeno aumento de Cr (VI) no lixiviado em função do tempo. As eficiências de retenção de cromo (VI) obtidas pelas matrizes de cimento portland foram de 82% e 85%, onde a menor eficiência corresponde à argamassa com maior concentração de ( $K_2Cr_2O_7$ ).

Em estudo semelhante, Palamo e Palacios (2002) adicionaram 2,6% de óxido de cromo a pastas de cimento Portland com o objetivo de avaliar a resistência mecânica e formação de compostos cristalinos via difração de raios X. De acordo com o autor uma pequena variação na resistência mecânica é observada entre a argamassa de referência (0% óxido de cromo) e a argamassa com 2,6% de óxido de cromo, de modo que a adição do metal reduziu levemente esse valor. Já para o parâmetro formação de compostos cristalinos, a adição de cromo acarretou na drástica diminuição da formação de portlandita (CH).

No estudo de Trezza e Ferraiuelo (2003), os autores avaliaram a influência do dicromato de potássio na formação de compostos hidratados e as propriedades físico mecânicas via análise de DRX, espectroscopia de infravermelho e ensaios mecânicos de lixiviação. O estudo indicou que a eficiência da imobilização do cromo (VI) em matrizes de cimento está associada as características de elevada alcalinidade e composição do material aglutinante, de forma que cimento Portland se torna um material de interesse nesse processo. Os resultados obtidos pelos autores indicam uma tendência na formação de Cr-etringita, entretanto, mais pesquisas são necessárias de modo a dismantelar as etapas envolvidas nesse processo.

Com o objetivo de avaliar a liberação de calor de hidratação do cimento Portland frente a adição de resíduo contendo metais pesados (Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd, Mo, Co). Vargas, Masuero e Vilela (2004), adicionaram 0%, 5,0%, 15% e 25% de pó de aciaria elétrica (PAE) em cimento Portland, a composição química do PAE

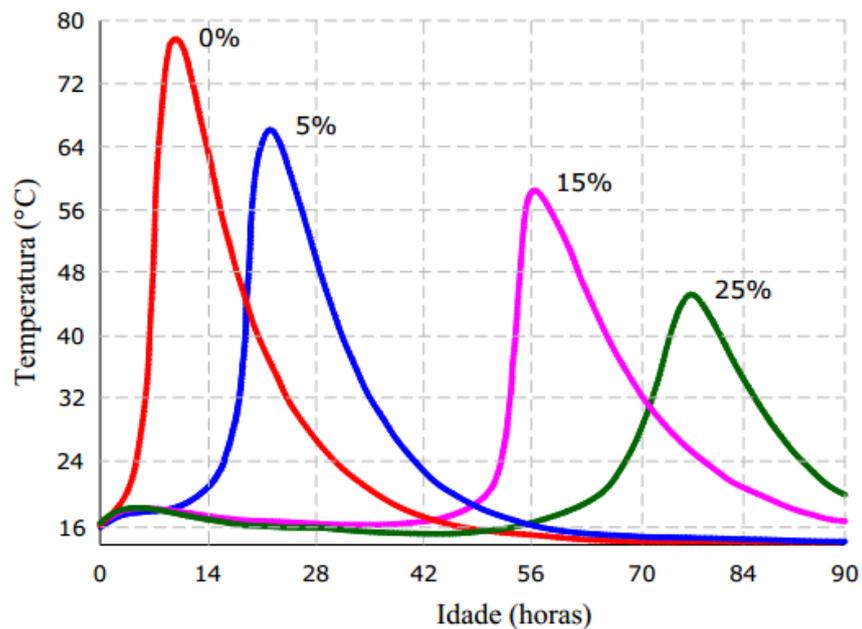
é representada na Tabela 6, a qual mostra a presença de diversos metais em concentrações variadas.

**Tabela 6 - Composição química (PAE).**

Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Fe	42,00	Pb	1,34	Na	0,84	Cd	0,11
Zn	13,30	Si	1,29	S	0,32	Mo	0,07
Ca	4,28	C	1,10	Cu	0,24	Al	0,29
Mn	1,90	Cr	1,05	Ni	0,19	Co	0,05
Mg	1,61	K	0,97	P	0,17	---	---

Fonte: Vargas, Masuero e Vilela (2004).

Os resultados obtidos neste ensaio, em um período de 96 horas, podem ser visualizados na Figura 4.



**Figura 4 - Calor de hidratação para a pasta de referência (0%) e para as pastas com adição de PAE de 5, 15 e 25% em relação à massa de cimento.**

Fonte: Vargas, Masuero e Vilela, (2004).

De acordo com os autores, os valores máximos obtidos para os picos de temperatura para as pastas de 0%, 5%, 15% e 25% de adição do PAE foram de aproximadamente 10, 22, 56 e 78 h, respectivamente. Dessa forma, é possível verificar que maiores concentrações de resíduo resultam em um maior tempo para início das reações de hidratação (VARGAS; MASUERO; VILELA, 2004).

Outro estudo que traz a menor eficiência no processo de retenção do cromo por matrizes de cimento Portland Ordinário é descrito por Gilergiczny e Król (2008), em que os autores adicionaram 10% de cinzas hospitalar e pó metalúrgico contendo elevadas concentrações de (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd e Mn) em cimento Portland comum. Os autores verificaram que com exceção do Cr, a imobilização dos demais metais foi bastante eficiente, chegando a uma eficiência de 99,8%. Para o metal cromo esse valor caiu para 85%.

Laforest e Duchesne (2005) também relatam a falta de fixação química do cromo (VI) em cimento Portland sem a adição de um agente redutor, neste contexto é de interesse para o processo de imobilização, a utilização de cimentos que contenham maiores teores de alumínio e ferro, uma vez que o cromo hexavalente ao ser reduzido para cromo (III) pode substituir esses sítios ficando quimicamente combinado a matriz do cimento, reduzindo sua lixiviação.

Buscando aglutinantes cimentícios alternativos, Park (2000) estudou a influência de resíduos siderúrgicos contendo metais pesados no processo de solidificação e estabilização em três tipos de cimento, sendo eles, cimento Portland ordinário, cimento Portland modificado com poeira de forno de clínquer e cimento sulfoaluminato de cálcio. No estudo o autor adicionou 12,5% de contaminantes nas amostras de cimento, e após 7 dias de hidratação foi analisada a lixiviação, a estrutura cristalina e as resistências mecânicas. De acordo com o autor, os melhores resultados para formação de compostos cristalinos, resistência mecânica e redução na mobilidade dos metais, foram encontrados para a pasta de cimento sulfoaluminato de cálcio, uma vez que esse tipo de cimento fornece rápida hidratação e resistências mecânicas elevadas em idades precoces. Ainda segundo o autor, o cimento Portland modificado apresentou boa retenção dos metais pesados, devido à adição de agentes de alta alcalinidade presentes no pó de clínquer. Já para o cimento Portland a quantidade de resíduo adicionada retardou drasticamente o tempo de pega, influenciando negativamente na resistência mecânica.

Outro estudo buscando aglutinantes alternativos é descrito por Kindness, Macias e Glasser (1994), onde relatam que cimentos com maiores teores de alumina auxiliam na imobilização do cromo, ocorrendo por intermédio da substituição do metal cromo (III) em alguns sítios de alumínio que se encontram nas fases de aluminato de cálcio hidratado. Alguns exemplos de sorção no cimento Portland estão mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7 - Incorporação resíduos tóxicos em sítios cristalinos do cimento Portland**

Forma de Incorporação	Exemplo
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 $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$

Fonte: Pinto (2005)

Com base nos estudos apresentados, a pesquisa por novos materiais aglutinantes para a imobilização e solidificação de resíduos contendo o cromo (VI) torna-se interessante, uma vez que o retardo excessivo no processo de hidratação, bem como a perda de resistência mecânica e a menor eficiência de retenção deste metal, surtem como justificativas para essa busca (WANG; VIPULANANDAN, 1999, PARK, 2000, PALAMO; PALACIOS, 2002, VARGAS; MASUERO; VILELA, 2004, LAFOREST; DUCHESNE, 2005, PEYSSON; PÉRA; CHABANNET, 2005, GIERGICZNY; KRÓL, 2008,).

#### 2.1.2.5.2 Cimento Aluminoso

A busca de soluções para o problema do ataque das estruturas de concreto de cimento Portland por águas contendo sulfatos levou Jules Bied, na França, ao desenvolvimento do cimento aluminoso no começo do século XX. A comercialização desse material cresceu durante a Primeira Guerra Mundial, levando ao uso substancial em estruturas de concreto expostas ao mar e fundações em solos com alto teor de sulfatos. Contudo, a alta reatividade e versatilidade dos cimentos

aluminosos permitiram o emprego desse material em diversas outras aplicações (NEVILLE, 1997).

Dentre as diversas aplicações dos cimentos Aluminosos as principais são: escavações de túneis, construção de minas e materiais refratários. Em alguns países, principalmente no Reino Unido, os danos causados pela Segunda Guerra originaram um crescimento acelerado na construção civil da época. Os processos de cura a vapor para concreto pré-moldado de cimento Portland não tinham sido bem desenvolvidos e, conseqüentemente, o rápido endurecimento do concreto de cimentos aluminosos proporcionou sua utilização em diversas estruturas pré-moldadas e protendidas. Além dessas aplicações, a alta taxa de evolução de calor durante a hidratação estendeu a utilização do cimento aluminoso a concretagens em clima frio, levando a várias aplicações no Ártico (FILHO, 2005).

Em alguns países como a África do Sul, onde alguns efluentes são extremamente agressivos devido a fatores hidráulicos ou descargas industriais com baixo pH, canais de concreto com cimentos Aluminosos estão sendo produzidos. A escolha desse material dá-se pelo fato de apresentar uma alta capacidade de neutralização ácida, resistindo melhor ao ataque sulfúrico biológico do que canais produzidos com cimento Portland (ALEXANDER; FOURIE, 2001).

Segundo Neville (1997), essa resistência aos sulfatos é decorrente de dois fatores, sendo o primeiro a ausência de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  no cimento Aluminoso quando hidratado. E o segundo fator se dá ao efeito protetor do gel de alumina, que é relativamente inerte. Este segundo é formado durante o processo de hidratação.

A respeito das diversas aplicações para o concreto de cimentos Aluminosos, alguns acontecimentos envolvendo a utilização desse material geraram um clima de incerteza quanto à sua utilização em estruturas com objetivo estrutural. Dessa forma, mudanças nas normas foram feitas para prevenir efetivamente o uso desse material em aplicações estruturais. De acordo com o autor a inviabilidade da aplicação de cimentos aluminosos em estruturas decorre das conversão de fases em que hidratos hexagonais de aluminato de cálcio passam para a forma cúbica de maior estabilidade e densidade. Esta conversão é usualmente seguida de uma perda de resistência (SCRIVENER, 2001).

Segundo Filho (2005), o conhecimento insuficiente, a falta de entendimento sobre a química e comportamento cristalográfico em longo prazo desse tipo de

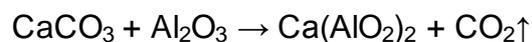
cimento e principalmente a falta de regras adequadas para sua utilização, levaram a casualidades fatais envolvendo a utilização desses materiais.

Após quase um século de experiência, as aplicações dos cimentos Aluminosos são cada vez mais diversas. O custo desse material significa que não é um substituto para o cimento Portland em aplicações onde este último apresente desempenho favorável. Todavia, onde seu custo seja justificado por suas propriedades distintas, isto estenderá o campo de aplicações de materiais cimentícios em geral (SCRIVENER, 2001).

### Fabricação

As matérias primas básicas para a produção do cimento Aluminoso são constituídas de calcário e bauxita. A bauxita é um depósito residual formado pelo intemperismo, em condições tropicais, de minerais contendo alumínio, em que consiste de alumina hidratada, óxidos de ferro, óxidos de titânio e pequenas quantidades de sílica. Existem vários processos de obtenção do cimento aluminoso no principal, a bauxita é reduzida por britamento a fragmentos não maiores do que 100mm. O pó e as pequenas partículas formadas durante a fragmentação são aglomeradas em briquetes de igual tamanho. A segunda matéria prima importante é geralmente o calcário, também britado em fragmentos de cerca de 100mm. O calcário e a bauxita, nas proporções devidas, são colocados juntos no topo de um forno que é uma combinação dos tipos de cúpula. Usa-se carvão pulverizado para queima, num total de cerca de 22% da massa do cimento produzido. No forno, são retirados a umidade e o CO<sub>2</sub> (NEVILLE, 1997).

Segundo Andrade, Santos e Oliveira (2008) no método de fusão, o CaCO<sub>3</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes no calcário e bauxita, são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550°C em fornos elétricos a arco. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada. De uma forma geral a formação do CAC pode ser descrita por meio da reação química demonstrada na Equação 8.



**Equação 8**

Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do CAC ocorre de uma maneira complexa. No início do processo de fusão da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de  $\text{Ca}^{+2}$ . Com o aumento da temperatura mais  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de  $\text{Ca}^{+2}$ .

Na Tabela 8, Filho (2005) descreve os valores de composição química do cimento Aluminoso.

**Tabela 8 - Características químicas do cimento aluminoso**

Característica	Valores (%)	Erro absoluto
Perda Fogo	0,56	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	44,09	0,2
$\text{CaO}$	34,56	0,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,71	0,07
$\text{SiO}_2$	6,75	0,09
$\text{TiO}_2$	1,96	0,03
Sr	0,23	0,003
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,13	0,009
Na	<<	-
Mg	<<	-
S	<<	-
K	<<	-
Mn	<<	-

Fonte: Filho (2005).

Nota:

<< Abaixo do limite de Detecção

Através da comparação entre as Tabela 8 e Tabela 5, verifica-se que o cimento aluminoso apresenta maiores quantidades de aluminatos e óxidos de ferro, já as quantidades de óxido de cálcio e silicatos são maiores no cimento Portland.

Por fim, Lee et al. (2001) citam que as condições de produção, utilizadas atualmente, possibilitam a obtenção de cimentos aluminosos de elevada pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material. Estas fases apresentam distintas propriedades no

que se refere à reatividade em relação à adição de água (reação de hidratação), já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO, maior a reatividade.

### Hidratação

As reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta composta por água e cimento. Em outras palavras, na presença de água, os silicatos e os aluminatos presentes no cimento, formam produtos de hidratação que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente. (NEVILLE, 1997).

O processo de hidratação depende do tipo de cimento, da finura, da relação entre água e cimento, da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos e minerais. Em geral, cimento do tipo aluminoso tem como principal composto o monoaluminato de cálcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ou CA em nomenclatura de cimento), a sílica presente nos compostos  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{AS}$  e o ferro aparece como constituinte do  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_2\text{F}$ , que tem incorporação de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$ . Para os cimentos do tipo aluminoso, o teor de CA é de aproximadamente 50% e o de ferrita é de 20-40% (massa) (IBRACON, 2010).

Os principais produtos que podem ser formados no processo de hidratação do cimento aluminoso estão intrinsecamente ligados a sua temperatura de cura sendo eles expressos na Tabela 9.

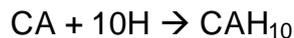
**Tabela 9 - Principais hidratos cimento aluminoso.**

Hidrato (Nomenclatura cimento)	Representação Química	Temperatura de formação (°C)
$\text{CAH}_{10}$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Abaixo de 27°C
$\text{C}_2\text{AH}_8$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Entre 10 – 40°C
$\text{AH}_3$ (gel)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gel)	Entre 10 – 40°C
$\text{C}_3\text{AH}_6$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acima de 40°C
$\text{AH}_3$ (cristalino)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cristalino)	Acima de 40°C
$\text{C}_3\text{AH}_6$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acima de 50 °C
$\gamma\text{-AH}_3$ (cristalino ou gibsita)	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cristalino ou gibsita)	Acima de 50°C

Fonte: Ibracon (2010).

De acordo com Garcia, Oliveira e Pandolfelli (2007), o monoaluminato de cálcio hidratado ou  $CAH_{10}$  ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ ) se forma no início da precipitação, sendo este o produto majoritário quando a cura é realizada em baixas temperaturas (abaixo de  $27^\circ C$ ) e com teor suficiente de água. Outra característica desse hidrato é o pequeno valor de densidade ( $1,72g \cdot cm^{-3}$ ).

A representação dessa reação de hidratação é representada na Equação 9:



**Equação 9**

Na sequência da hidratação ocorre a formação do  $C_2AH_8$  ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ ) entre 10 e  $40^\circ C$ . Este hidrato apresenta valor intermediário de densidade ( $1,95 g \cdot cm^{-3}$ ) e é o terceiro mais solúvel. Sua formação normalmente esta associada à formação da gibsita gel ( $AH_3_{gel}$ ) ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) conforme Equação 10 seguinte:



**Equação 10**

Já o  $C_3AH_6$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) é o hidrato formado majoritariamente em temperaturas acima de  $40^\circ C$  ou na presença de teores reduzidos de água, além disso este é o hidrato mais denso ( $2,52g \cdot cm^{-3}$ ) e o menos solúvel. Sua formação normalmente está associada à formação da gibsita cristalina ( $AH_3$ ). Sua reação de formação é descrita na Equação 11.



**Equação 11**

Segundo Scrivener e Capmas (2003), a densidade dos compostos hidratados pode ser associada à suas estabilidades, onde maiores valores de densidade estão intrinsecamente ligados a maior estabilidade do composto cristalino.

Entre as diferentes fases de aluminato de cálcio hidratado, o  $C_3AH_6$  é o mais estável e o  $CAH_{10}$  o menos estável, já para o  $AH_3$  a estabilidade aumenta quando este composto passa de amorfo para cristalino. Esta suposição está de acordo com o fato de que, em concretos curados em condições onde as fases  $CAH_{10}$  e  $AH_3$  na

forma de gel são favorecidas, o tempo ou aumento da temperatura faz com que estes materiais passem, gradativamente, a serem constituídos pelas fases  $C_3AH_6$  e pelo  $AH_3$  cristalino.

Segundo, Luz, Pandolfelli (2011), Pacewska, Wilinska e Nowacka (2011), este processo de conversão de fases está associado a um aumento da porosidade, devido à contração do volume de sólidos, sendo esta a principal causa do decréscimo nos valores de resistência a compressão.

As reações que descrevem essas conversões são descritas nas Equações 12 e 13.

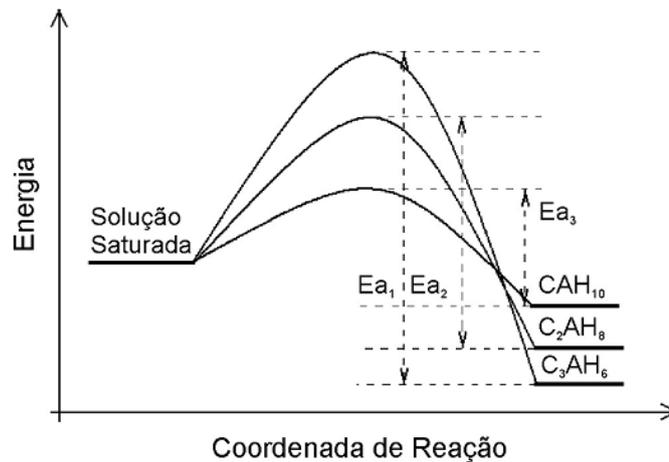


**Equação 12**



**Equação 13**

A descrição acima indica que a energia de ativação ( $E_a$ ) para a formação é maior para o  $C_3AH_6$  e menor para o  $CAH_{10}$ , isto porque o primeiro, apesar de mais estável forma-se apenas em temperaturas mais altas e em tempos mais longos indicando uma maior barreira ( $E_a$ ). Já o  $CAH_{10}$  forma-se em temperaturas mais baixas e em tempos mais curtos (menor barreira  $E_a$ ). Estas constatações estão em acordo mútuo com o fato de que o  $C_3AH_6$  é o mais denso dos hidratos formados. Isto porque, de uma forma geral, a organização de uma estrutura compacta requer mais energia do que a formação de estruturas mais abertas. Esta ideia é descrita e representada esquematicamente na Figura 5 (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).



**Figura 5 - Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC mostrando as diferentes barreiras de energia de ativação para os hidratos comumente formados.**

**Fonte: Garcia, Oliveira e Pandolfelli (2007).**

Seguindo os mesmos preceitos acima citados, pode-se aferir que a energia de ativação para a formação de  $AH_3$  amorfo deve apresentar valores comparáveis a  $E_a$  do  $CAH_{10}$ , já que estas duas estruturas são formadas a baixas temperaturas. No entanto, o valor de  $E_a$  deve aumentar conforme  $AH_3$  passa de amorfo a cristalino e, por este motivo, a forma cristalina tem maior predominância em temperaturas mais elevadas. Tal modo evidencia que o aumento da temperatura favorece a formação do hidrato mais estável, já que disponibiliza energia suficiente para que a maior barreira energética ( $E_a$ ) (figura 5) necessária para a nucleação deste composto possa ser atingida (LEE et al., 2001).

De acordo com Mercury et al. (2003) a hidratação do cimento de aluminato de cálcio pode ser acompanhada via técnica de análise térmica diferencial (DTA). Os autores citam que a água quimicamente combinada é liberada em picos característicos. Dessa forma é possível a determinação dos compostos hidratados presentes na estrutura do cimento.

Essa constatação é realizada por Scrivener e Capmas (2003), gráfico da Figura 6.

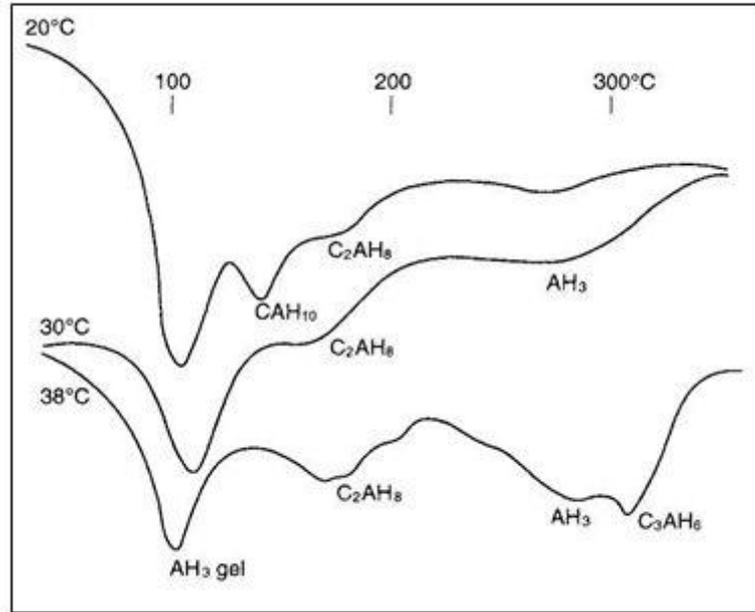


Figura 6 - Gráfico da identificação dos hidratos (CAC) através de DTA.

Fonte: Scrivener e Capmas (2003)

Carrasco (2008), cita algumas das principais temperaturas de liberação de água quimicamente combinada do cimento aluminoso (Tabela 10).

Tabela 10 - Principais temperaturas de liberação de água quimicamente combinada do cimento aluminoso

Composto hidratado	Faixa de temperatura de evaporação água combinada (°C)
CAH <sub>10</sub>	30 – 110
AH <sub>3</sub> gel	80 – 150
AH <sub>3</sub> gel	150 – 475
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	290 – 475

Fonte: Carrasco (2008)

Em estudo semelhante Luz e Pandolfelli (2011), relataram a eficiência dos processos de interrupção de hidratação entre acetona P.A e micro-ondas, os compostos hidratados formados do cimento aluminoso tipo Secar (71). Para isso os autores utilizaram a DTA (Figura 7).

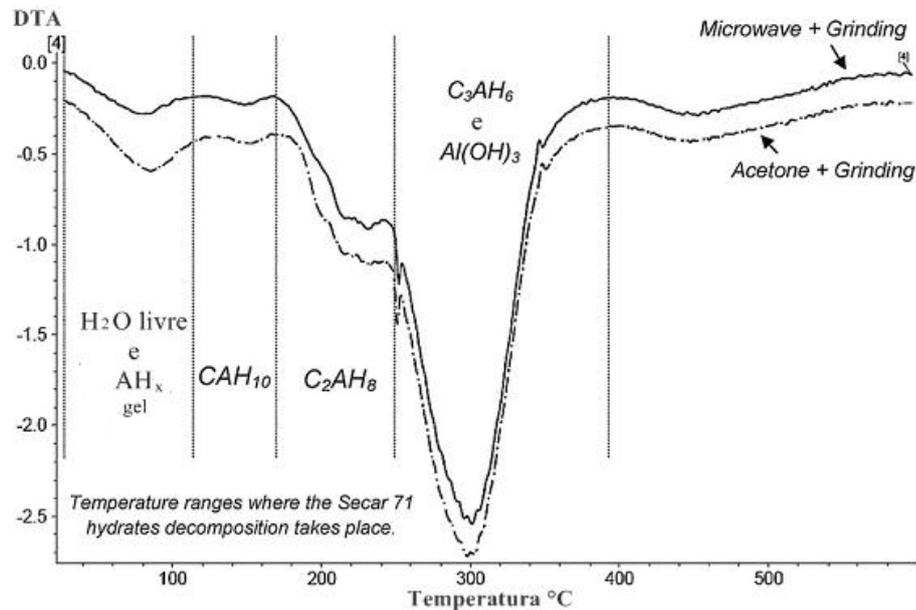


Figura 7 - Curva DTA cimento Secar 71 (a/c: 0,3) 15 dias de hidratação (taxa de aquecimento 10°C/min).

Fonte: Luz e Pandolfelli (2011).

Os autores concluíram que ambas as técnicas de secagem são eficientes, entretanto, eles ressaltam que ao utilizar o processo de secagem com micro-ondas, é necessária a trituração das amostras, de forma a evitar o aumento da pressão interna do cimento.

#### Trabalhos (S/E) cimento aluminoso

Vários autores evidenciam que a incorporação de metais pesados, em cimento Portland comum reduz drasticamente a resistência mecânica e retardam o processo de solidificação facilitando a lixiviação dos metais (KINDNESS; MACIAS; GLASSER, 1993, AUER et al., 1995, WANG; VIPULANANDAN, 1999). Neste contexto Auer et al. (1995) afirmam que a utilização de cimentos aluminosos podem eliminar esses efeitos negativos, causados por metais como: Zn, Cd, Co e Pb aumentando o potencial de retenção desses metais.

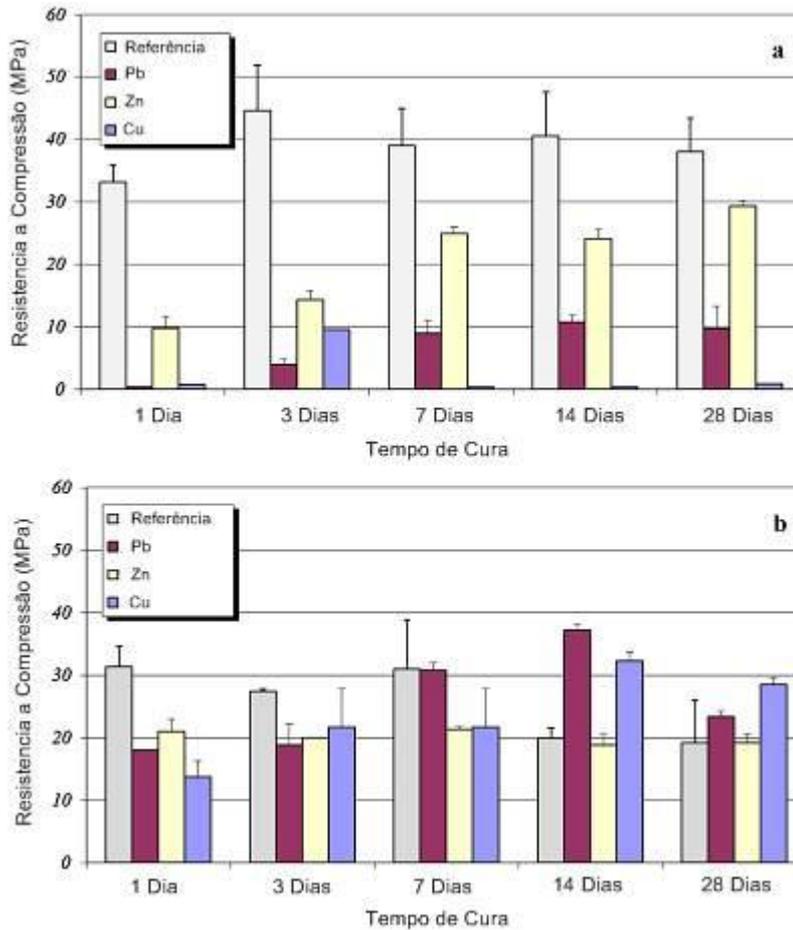
A principal justificativa apontada para uma melhor retenção de metais pesados pelo cimento aluminoso esta ligada a sua composição. Seus altos teores de

óxidos de alumínio e seu rápido tempo de pega favorecem a fixação de elementos como cromo já que, este elemento quando apresentado na forma trivalente, acaba substituindo sítios de alumínio e ferro, ficando diretamente ligado a matriz sólida do cimento (KINDNESS; MACIAS; GLASSER, 1993).

Em estudo recente Navarro-Blasco et al. (2013) avaliaram a capacidade do cimento aluminoso na encapsulação de metais tóxicos (Pb, Zn e Cu) frente aos parâmetros resistência à compressão, formação de hidratos via (DRX) e lixiviação dos metais. Para isso os autores utilizaram duas condições de cura:

- Condição 1 – Cura a 20°C e umidade relativa do ar (UR) em 95%; (objetivando o desenvolvimento majoritário de hidratos metaestáveis).
- Condição 2 – Cura a 60°C e UR em 100% durante as primeiras 24 horas, completado esse período a temperatura e UR foram deslocadas para 20°C e 95%, respectivamente. (o objetivo dessa condição foi a formação majoritária de hidratos estáveis).

Os autores verificaram que após a adição de 10% dos nitratos de chumbo, cobre e zinco uma drástica queda nos valores de resistência a compressão ocorreu para as argamassas curadas na condição 1 (Figura 8 a). Já para as argamassas curadas na condição 2, os autores verificaram que as argamassas com adições dos metais a partir de 7 dias de hidratação apresentavam resistência a compressão semelhante as pastas de referência. Sendo que na idade de 28 dias esses valores de resistência foram superiores às argamassas de referência (Figura 8 b).



**Figura 8 - Resistência à compressão: (a) Condição 1; (b) Condição 2.**

**Fonte: Navarro-Blasco et al. (2013).**

Para a determinação dos compostos hidratados, os autores citam que a condição 2 satisfaz o preconizado, de forma que a cura em temperatura elevada nas primeiras 24 horas, favorecera a formação de compostos mais estáveis, evitando assim a conversão química das fases metaestáveis que podem acarretar em uma redução volumétrica ocasionando redução na resistência mecânica, característica observada nos ensaios de resistência à compressão e confirmadas nos ensaios de DRX. Na Figura 9 são apresentadas as estimativas de formação de hidratos obtidas pelos autores nas duas condições de cura.

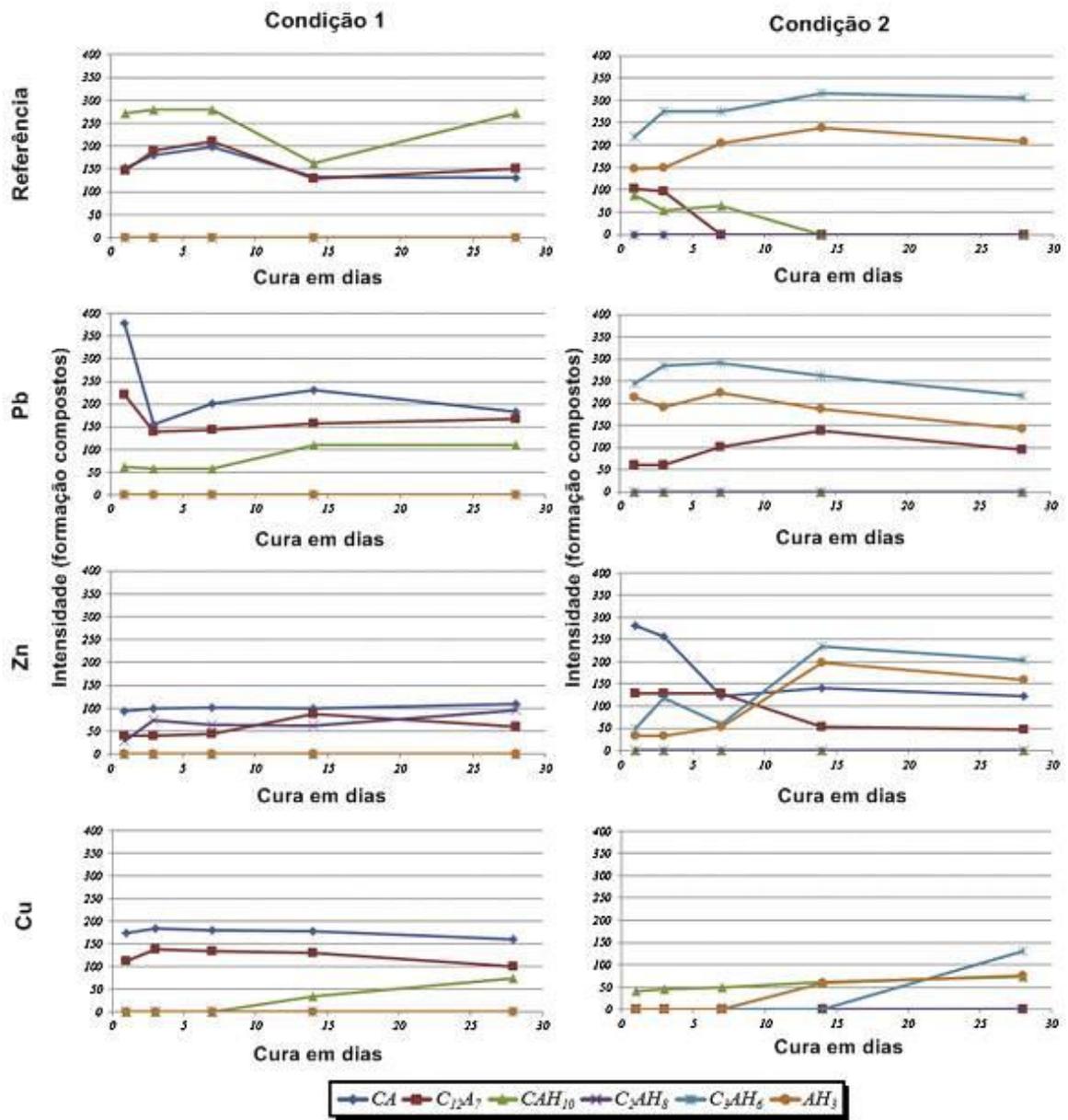


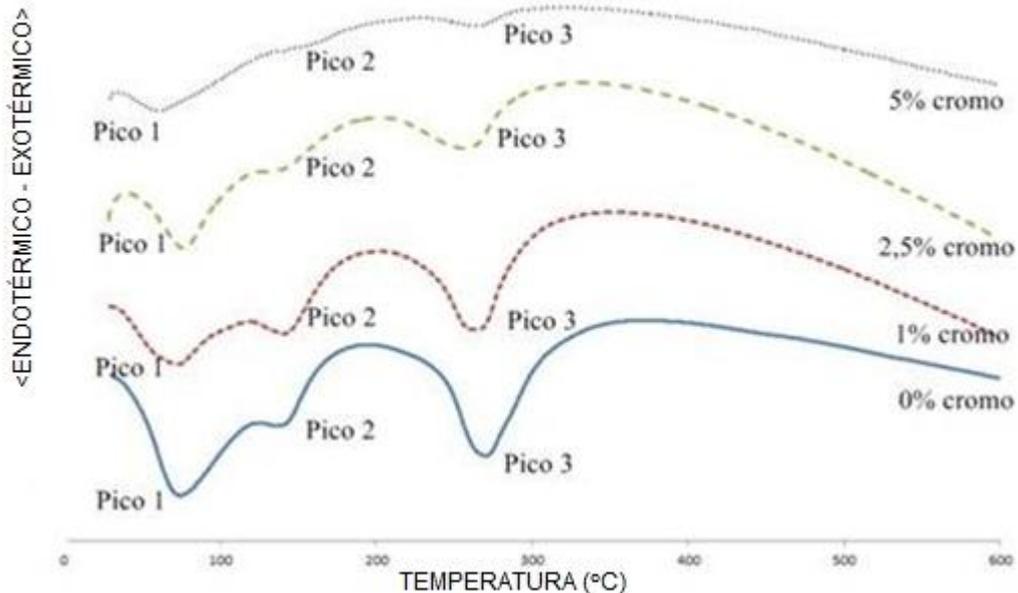
Figura 9 - Comparação formação hidratos entre as condições de cura.

Fonte: Navarro-Blasco et al. (2013).

Por fim Navarro-Blasco et al. (2013) relatam que, baseado nos testes de lixiviação, realizado com 7, 24 e 64 dias de hidratação a matriz de cimento aluminoso foi capaz de reter a um nível de 99,9% dos contaminantes adicionados.

Em estudo semelhante Ivanov et al. (2012), avaliaram a influência da adição de cromo hexavalente nas proporções de 0; 1,0; 2,5 e 5,0% no processo de hidratação do cimento aluminoso através da análise térmica diferencial DTA (Figura

10). Os autores relatam que mesmo em quantidades pequenas o cromo inibiu a formação dos compostos hidratados.

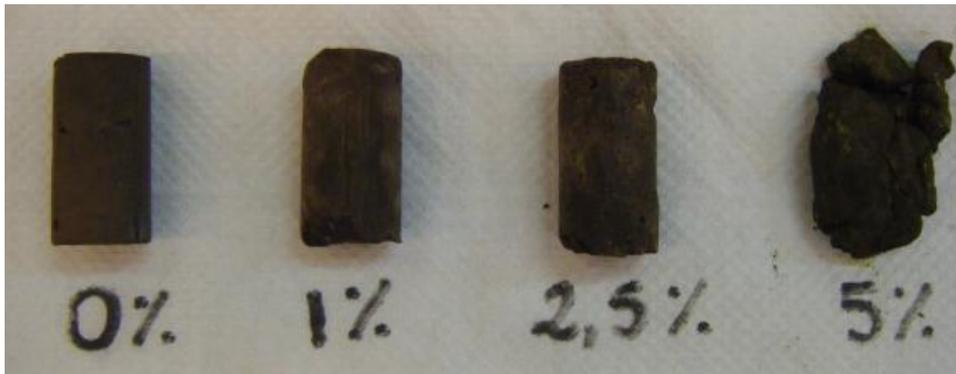


**Figura 10 - Curva DTA das pastas de CAC com 0, 1, 2,5 e 5% de cromo**

**Fonte: Ivanov, et al., 2012.**

De acordo com os autores, o pico 1 endotérmico observado nas curvas da Figura 10, que abrange a faixa de 30°C até 110°C é característico da desidratação da água superficial contida na estrutura hexagonal do monoaluminato de cálcio  $CAH_{10}$  (CARRASCO, 2008). Já o pico 2 presente somente nas amostras contendo 0%, 1% e 2,5% de cromo (VI), é característico da decomposição da gibsita gel ( $AH_3$  gel) que ocorre na faixa de 139°C. O pico 3 observado em todas as concentrações, refere-se à decomposição térmica da gibsita em sua fase cristalina ocorrendo no intervalo de temperatura 208°C à 339°C. Além disso, verifica-se que com o aumento da concentração de dicromato de potássio ocorre uma menor formação dos compostos hidratados. Nas amostras de concentração 5% cromo (VI) esses compostos hidratados tem sua formação drasticamente reduzida, e a fase hidratada condizente a gibsita (gel) não é formada.

A Figura 11 apresenta a imagem das pastas aos 9 dias.

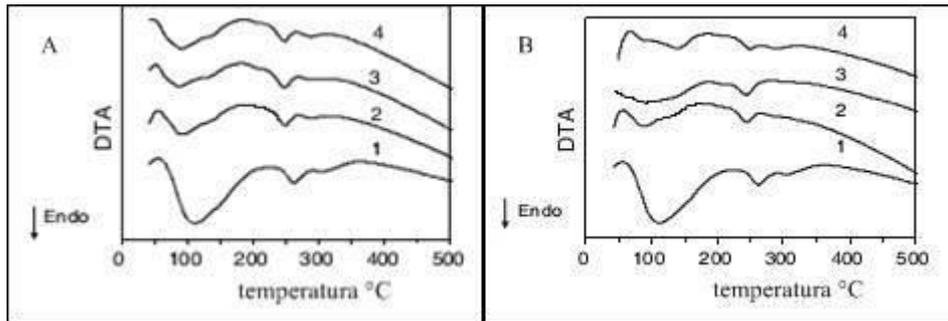


**Figura 11 - Imagem das pastas com 9 dias de hidratação**

**Fonte: Ivanov, et al., 2012.**

Através da Figura 11 é possível verificar que todas as amostras contendo o cromo se mostraram mais quebradiças. Aquela com 5%, cuja, a formação dos compostos hidratados foi drasticamente reduzida se mostrando extremamente inconsistente, analogia essa confirmada nos termogramas da figura 10.

Pacewska, Wilinska e Nowacka (2011), também estudaram a influência de adições na formação de compostos hidratados do cimento aluminoso, sendo eles: cinzas voláteis oriundas da queima de combustíveis, cinzas de leito fluidizado provenientes da queima do carvão e cimento Portland. As relações de adições utilizadas foram de 0%, 5,0% e 25% e a relação água cimento foi de 0,5. Para a identificação dos compostos hidratados, utilizou-se análise térmica diferencial, tendo como condições de análise uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. O resultado da DTA está apresentada na Figura 12.



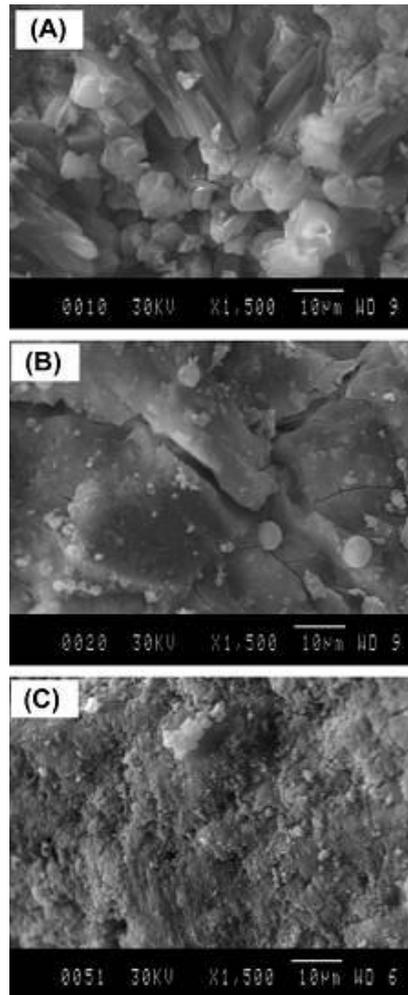
**Figura 12 - Curvas DTA cimento aluminoso mais aditivo; (A) Pastas com 5% de aditivos: 1- Referência (0%); 2 – Cinzas voláteis; 3 – Cinzas fluidizadas; 4 – Cimento Portland. (B) Pastas com 25% de aditivos: 1 – Referência (0%); 2 – Cinzas voláteis; 3 – Cinzas fluidizadas; 4 – Cimento Portland.**

Fonte: Pacewska, Wilinska e Nowacka (2011).

Os autores concluíram que a formação de compostos hidratados esta intimamente ligada à natureza do composto adicionado bem como sua quantidade. Os hidratos formados estão condizentes aos encontrados por (IVANOV, et al., 2012).

Já Souza, Sampaio e Tavares (2002), citam a importância das análises de microscopia eletrônica (MEV) na determinação de microfissuras, microporosidade do material e estrutura cristalina.

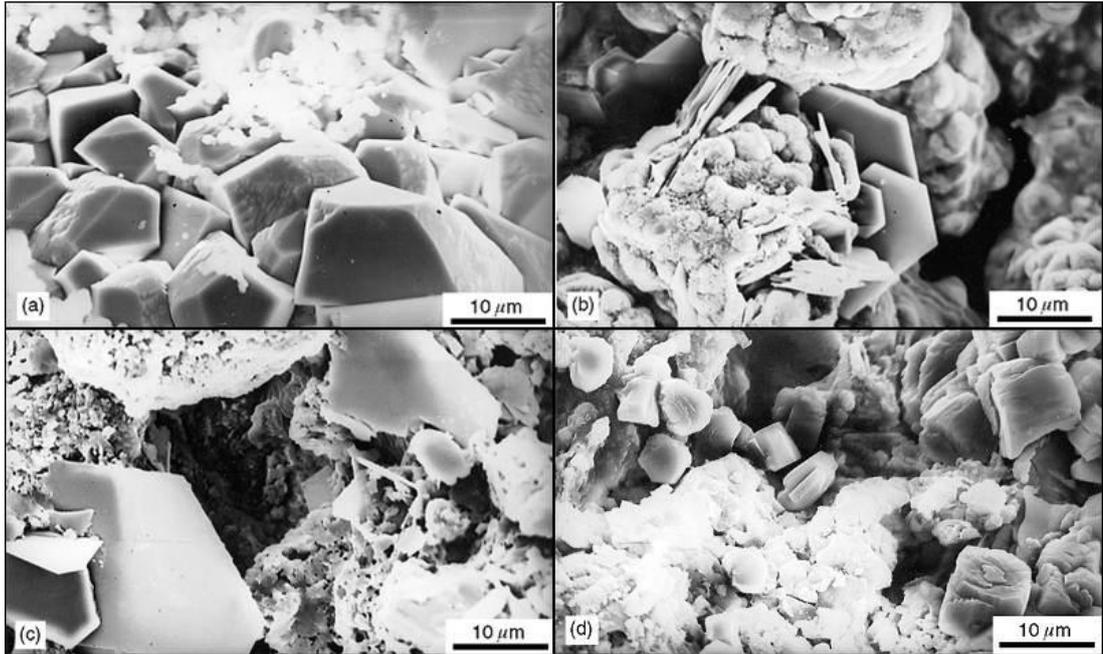
Neste contexto, Mostafa, Zaki e Elkader (2012), estudaram as superfícies de fratura das pastas com 28 dias de hidratação via microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 13 são apresentadas as microestruturas das pastas hidratadas de CAC puro e com suas respectivas adições. De acordo com os autores na Figura 13 (A) observa-se a presença de cristais cúbicos e granulares bem cristalinos de  $C_3AH_6$  bem como  $AH_3$  gel. Na Figura 13 (B) verifica-se a presença de uma fina camada escamosa, morfologia essa correspondente ao hidrato de stratlingite ( $C_2ASH_8$ ), a pequena quantidade de cristais cúbicos e granulares sugerem uma baixa quantidade de  $AH_3$  gel amorfo. Na Figura 13 (C) é observada uma estrutura maciça de stratlingite bem cristalino ( $C_2ASH_8$ ). De acordo com os autores a adição dos materiais pozolânicos contribuiu na compactação do cimento e na redução da formação de compostos metaestáveis.



**Figura 13 - Micrografias (MEV) das pastas hidratadas durante 28 dias a 38 °C, (A) CAC pasta de referência (0% de material pozolânico), (B) CAC com adição de 20% de cinzas, (C), CAC com adição de 3,5% de sílica ativa.**

**Fonte: Mostafa, Zaki e Elkader (2012).**

Das, Kumar e Poddar (1997) investigaram a morfologia do cimento aluminoso no décimo quarto dia de hidratação e o seu papel no desenvolvimento de resistência à compressão das amostras hidratadas. A relação água cimento empregada foi de 0,5. As micrografias das pastas hidratadas em 14 dias é representada na Figura 14.

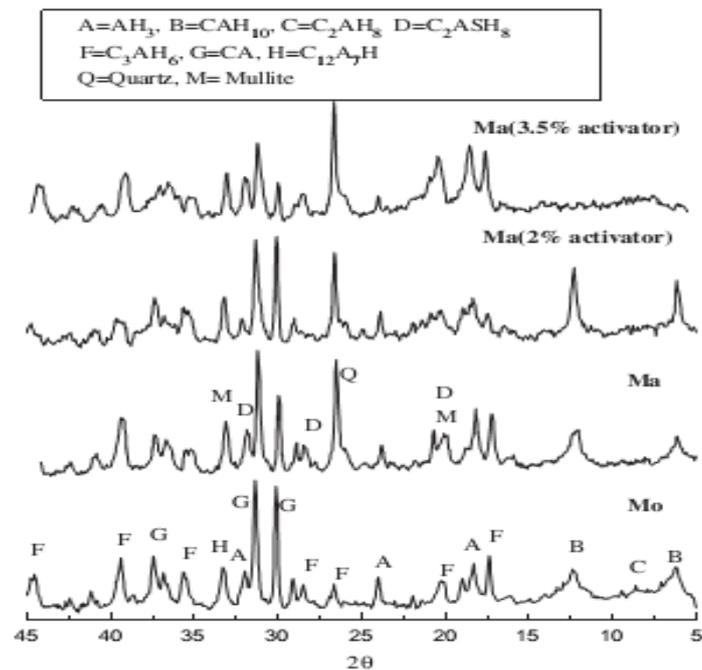


**Figura 14 - Micrografia cimento aluminoso.**

**Fonte: Das, Kumar e Poddar (1997).**

Das, Kumar e Poddar (1997) citam que cubos em formato pyrohedron observados na Figura 14 (a) são características da fase hidratada denominada gibisita ou  $AH_3$ . Já os cristais de morfologia cúbica ou esférica com duas faces facilmente identificados na figura 14 (b) pertencem ao composto cristalino  $C_3AH_6$ . A presença de pinacóides basais do sistema hexagonal pertence à fase metaestável denominada monoaluminato de cálcio hidratado ( $CAH_{10}$ ). Por fim, os autores concluíram que a utilização da microscopia eletrônica de varredura fornece grande auxílio na identificação dos compostos hidratados do cimento.

Outra técnica bastante utilizada na identificação de compostos hidratados é a difração por raios X (DRX). Mostafa, Zaki e Elkader (2012) estudaram via difração de raios X à influência da formação de compostos hidratados frente à adição de dois tipos de materiais pozolânicos em cimento aluminoso Figura 15.



**Figura 15 - DRX das pastas: Mo – CAC referência; Ma – 80% CAC + 20% cinzas; Ma - 80% CAC + 20% + (2% NaSO<sub>4</sub>); Ma - 80% CAC + 20% + (3,5% NaSO<sub>4</sub>).**

**Fonte: Mostafa, Zaki e Elkader (2012).**

De acordo com o autor através da análise de DRX foi possível a identificação dos principais hidratos formados, bem como, avaliar a influência dos aditivos no cimento aluminoso.

Luz e Pandolfelli (2011) objetivaram estudar e entender as transformações de fase do cimento aluminoso (Secar 71), neste estudo foram identificados os principais hidratos formados frente a análise de DRX figura 16.

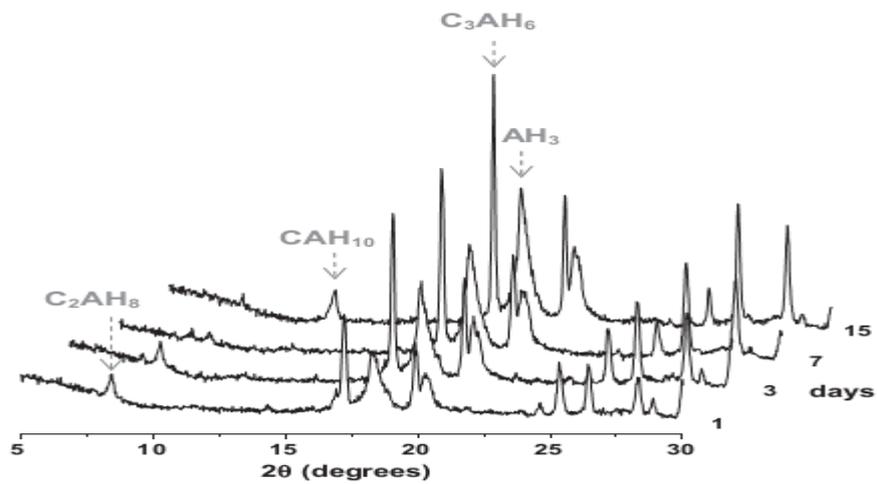


Figura 16 - DRX cimento aluminoso (Secar 51).

Fonte: Luz e Pandolfelli (2011).

Com base nas técnicas, estudos e conceitos citados na estrutura bibliográfica objetiva-se neste estudo avaliar a influência da adição do dicromato de potássio em matriz de cimento aluminoso (CAC), uma vez que o desempenho deste material aglutinante frente à adição do cromo em seu estado hexavalente pouco é relatado.

## CAPITULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os materiais utilizados, as formulações estudadas e os métodos aplicados visando avaliar a eficiência do cimento Aluminoso na retenção do cromo hexavalente e compará-la a retenção do cimento Portland.

Para isso o esquema a seguir representa o fluxograma metodológico da pesquisa (Figura 17).

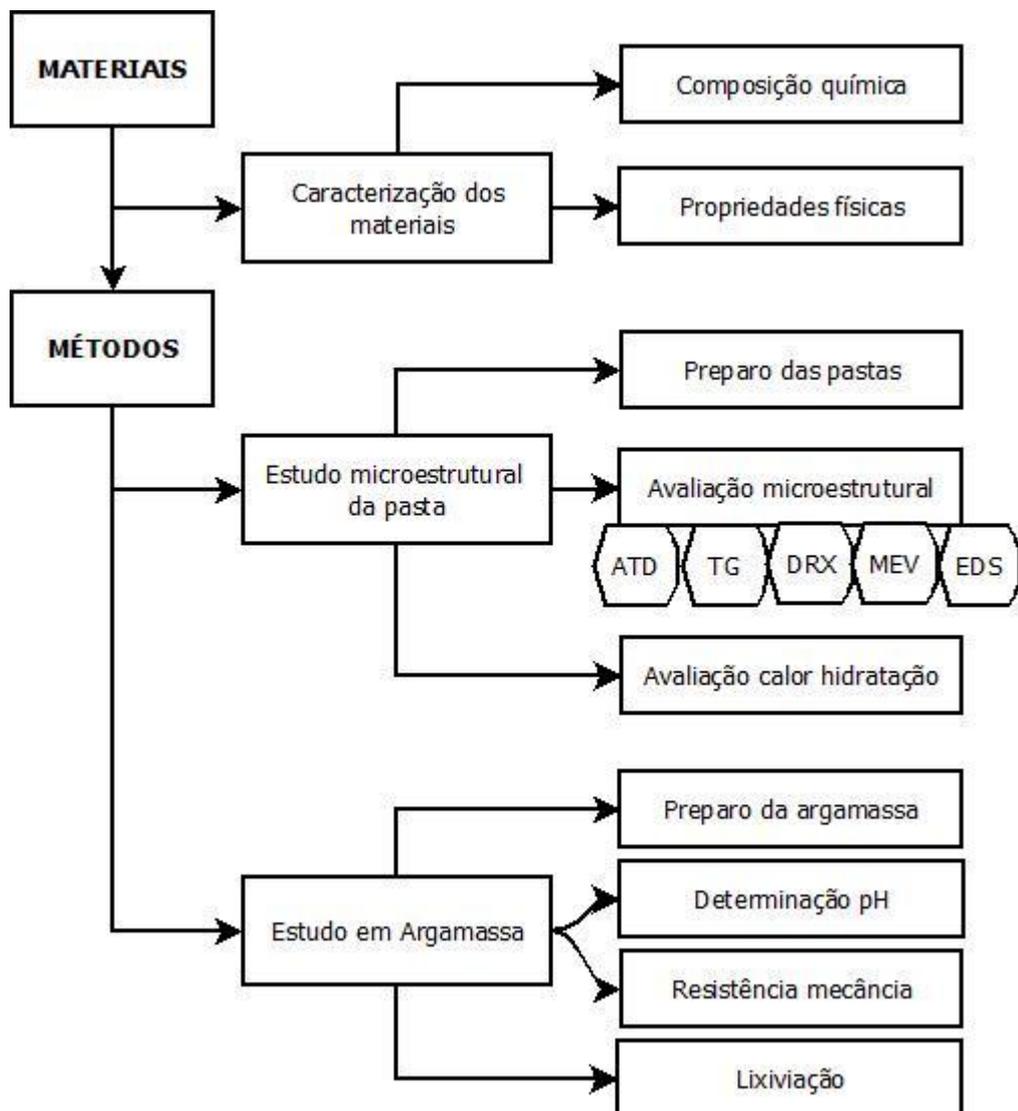


Figura 17- Fluxograma representativo da metodologia empregada na pesquisa.

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Cimentos

Os cimentos utilizados como aglutinantes do processo de estabilização e solidificação do dicromato de potássio foram os cimentos Aluminosos Fondu e Secar (51) ambos da marca Kerneos aluminete Technologies e o cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) da marca ITAMBÉ.

De acordo com as informações das cimenteiras, as composições químicas e físicas dos três cimentos estão indicadas na Tabela 11 e 12 respectivamente.

**Tabela 11 - Composição química dos cimentos.**

Composição Química	FONDU (%)	Secar (51) (%)	ARI (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,0	50,0	4,07
CaO	41,0	40,0	60,48
SiO <sub>2</sub>	6,0	--	19,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,5	2,5	2,61
MgO	--	--	4,87
SO <sub>3</sub>	--	--	2,68

Fonte: Fabricante.

**Tabela 12 - Características físicas cimentos.**

Ensaio Físico	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	Tempo inicial de pega (min)	Tempo final de pega (min)	Resistência compressão 1 dia (MPa)	Resistência compressão 28 dias (MPa)
Fondu	> 270	> 120	< 240	> 30,0	--
Secar (51)	≥ 350	>150	< 360	> 53,8	--
ARI	≥ 483,6	≥ 153	> 193	20,8	41,3

Fonte: Fabricante.

Os cimentos ARI, Fondu e Secar (51) estão representados na Figura 18.



Figura 18 - Cimentos anidros, A - Cimento Portland, B - Cimento FONDU e C - Cimento Secar (51)

### 3.1.2 Dicromato de Potássio

Para o estudo da eficiência do cimento aluminoso na retenção do cromo hexavalente utilizou-se como fonte de contaminação de cromo (VI) o sal de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) P.A - 99% de pureza (Figura 19), de massa molar 294,19 g/mol e pH de 4,60 (VETEC QUÍMICA FINA LTDA). O sal adicionado às pastas e argamassas não sofreu nem um tipo de pré-tratamento.



Figura 19 - Dicromato de potássio

### 3.1.3 Areia

Para as confecções das argamassas destinadas ao ensaio de resistência à compressão e lixiviação, foi utilizada areia normalizada pela NBR 7214 (1982), a qual esta dividida em iguais frações granulométricas de acordo com a Tabela 13.

**Tabela 13 - Frações granulométricas areia (material retido).**

<b>Denominação</b>	<b>Malha da peneira</b>
Grossa	2,4 mm e 1,2 mm
Média grossa	1,2 mm e 0,6 mm
Média Fina	0,6 mm e 0,3 mm
Fina	0,3 mm e 0,15 mm

**Fonte: NBR 7214 (1982).**

## **3.2 MÉTODOS**

As quantidades de dicromato de potássio adicionada as pastas e argamassas de cimento Portland e Aluminoso foram suficientes para obter-se uma quantidade de cromo (VI) de 0; 0,5; 1,0 e 2,5% (relação à massa de cimento). Essas concentrações foram baseadas no estudo prévio realizado por (IVANOV, et al., 2012). Neste estudo, os autores verificaram que concentrações superiores a 2,5% de cromo (VI) retardam fortemente as reações de hidratação reduzindo a integridade estrutural do material final e inviabilizando adições superiores a esta.

### **3.2.1 Estudo microestrutural em pasta**

O estudo microestrutural realizado em pasta teve como objetivos avaliar a influência do dicromato de potássio frente à formação de compostos hidratados. Para tanto foram realizadas análises de Calorimetria de Hidratação (durante 7 dias ou até ocorrência do pico de hidratação), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) (para as pastas de cimento Aluminoso com 7 e 28 dias de hidratação), Difração de Raios X (DRX) (pastas de cimento Portland e Aluminoso com 7 e 28 dias de hidratação) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (pastas de cimento Aluminoso com 28 dias de hidratação). Nesta etapa, a pesquisa também visou comparar o comportamento do cimento Aluminoso em relação ao cimento Portland quanto à adição de dicromato de potássio em suas estruturas.

### **3.2.1.1 Preparo das pastas de cimento**

As proporções de cromo (VI) estudadas foram de 0; 0,5; 1,0; e 2,5%, em massa, em relação ao cimento, a proporção água/cimento (a/c) foi constante e igual a 0,4. A Tabela 14 apresenta as quantidades empregadas de cada material para produzir as pastas.

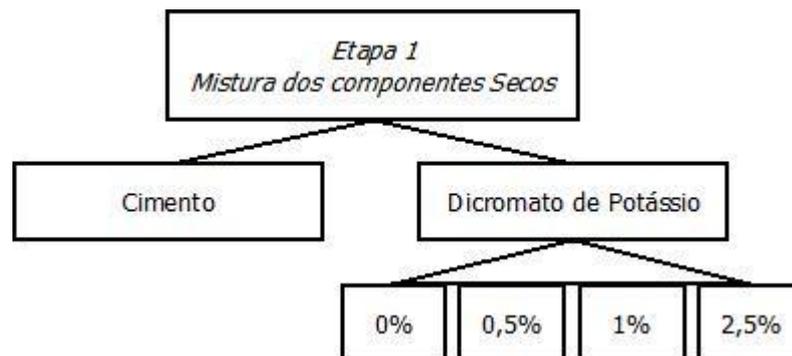
**Tabela 14 - Proporções das pastas para estudo microestrutural.**

Proporções Cr VI (%)	Cimento (g)	Água (g)	Sal (g)	Cr (g)
0	100	40	0	0
0,5	100	40	1,42	0,5
1,0	100	40	2,83	1,0
2,5	100	40	7,08	2,5

O preparo das pastas para os estudos microestruturais de Calorimetria de Hidratação, DTA, TG, DRX, MEV e EDS seguiu as seguintes etapas:

#### Etapa 1. Mistura dos componentes secos:

Os componentes secos (Figura 20) foram misturados durante 120 segundos.



**Figura 20 - Diagrama mistura dos componentes secos.**

#### Etapa 2: Adição gradual da água:

As pastas foram preparadas com água destilada na proporção água/cimento (a/c) de 0,4 uma vez que essa proporção água cimento garantia boa trabalhabilidade para os três cimentos. A água foi adicionada ao sistema de maneira gradual, com

agitação manual constante. Após a completa adição de água o sistema foi misturado por um tempo de 60 segundos (mistura manual).

Etapa 3: Moldagem e desmoldagem:

Após completa homogeneização as pastas de cimento foram moldadas em corpos cilíndricos de dimensão igual à 1,0 cm de diâmetro por 4,0 cm de altura (Figura 21), identificadas e levadas a ambiente climatizado sob temperatura constante de 23°C e umidade relativa do ar de 95% (Figura 22).



**Figura 21 - Molde acrílico.**



**Figura 22 – Sala climatizada.**

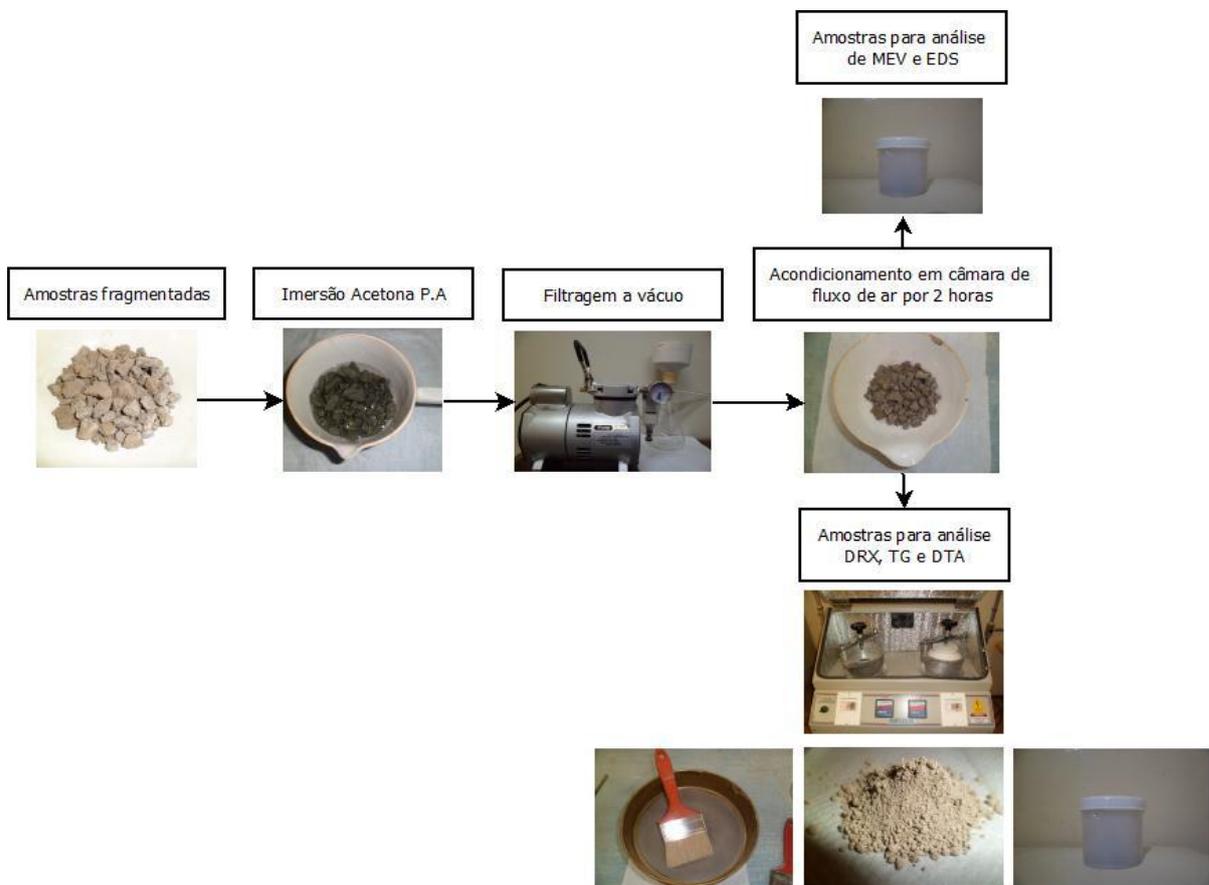
Passados 5 dias da moldagem as amostras de cimento foram desmoldadas, e armazenada em sacos plásticos lacrados, até atingirem as idades de estudo, sendo elas de 7 e 28 dias. As condições de cura (temperatura e umidade relativa) foram mantidas (23°C e 95% respectivamente).

#### Etapa 4 – Interrupção da hidratação:

Ao atingir as idades de estudo (7 e 28 dias) as amostras foram fragmentadas e imersas em solução de Acetona P.A por um tempo de 2 horas. Após esse tempo, as amostras em solução foram filtradas, com o auxílio de bomba a vácuo e acondicionadas por mais 2 horas em câmara de fluxo de ar objetivando a evaporação total da acetona residual. Por fim as amostras fragmentadas foram divididas em duas porções. A primeira porção ainda em fragmentos foi destinada as análises de MEV e EDS, estas foram acondicionadas em recipientes plásticos lacrados.

As amostras destinadas as análises de DTA, TG e DRX foram trituradas em moinho de bolas e passadas em peneira de granulometria 0,075 mm. Depois de trituradas o material obtido foi guardado em recipiente plástico lacrado.

A etapa 4 está representada no diagrama da Figura 23.



**Figura 23 - Diagrama interrupção hidratação.**

### **3.2.1.2 Calor de hidratação**

#### **Considerações gerais sobre a técnica**

De acordo com Livesey, Donnelly e Tomlinson (1991), os compostos do cimento são produtos de reações de alta temperatura. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com água para atingir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de calor. Em geral, as reações de hidratação dos compostos do cimento são exotérmicas. A quantidade total de calor liberado e as taxas de liberação de calor pela hidratação dos compostos individuais podem ser usadas como índices de sua reatividade. Os dados dos estudos de calor de hidratação podem ser usados para caracterizar o comportamento de pega e endurecimento do cimento.

Três são as principais técnicas para determinação do calor de hidratação, dentre elas: calor de dissolução, calorimetria semi-adiabática e calorimetria isotérmica ou de condução. A primeira técnica mede o calor de solução do cimento hidratado de determinada idade e do cimento não hidratado, ambas em uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico. A diferença entre as duas determinações é igual ao calor de hidratação do cimento na idade estudada. Essa técnica caiu em desuso, pois não fornece informações confiáveis no caso de cimentos com adição (LIVESEY; DONNELLY; TOMLINSON, 1991)

Na calorimetria semi-adiabática também conhecida como de Langavant, a amostra é colocada no interior de um calorímetro isolado, calibrado e mantido em ambiente climatizado. Conforme se tem a evolução da hidratação às temperaturas são registradas (BIGNO et al., 2005).

Já a calorimetria isotérmica consiste na determinação do fluxo de calor durante as reações de hidratação. O calorímetro contendo a amostra é colocado em um banho termostático, e uma célula de condução permite que o calor gerado flua para fora do calorímetro, dessa forma mede-se a diferença de calor inicial e final (KADA-BENAMEUR; WIRQUIN; DUTHOIT, 2000).

Dentre as técnicas citadas vários estudos apontam a utilização do método semi-adiabático como um método de boa eficiência (LIVESEY; DONNELLY; TOMLINSON, 1991, VARGAS; MASUERO; VILELA, 2004, BIGNO et al., 2005).

### Procedimento experimental

As pastas de cimento com as respectivas concentrações de cromo (VI) (0%, 0,5%, 1,0%, 2,5%) foram monitoradas por 7 dias (ou até a ocorrência do pico de hidratação) em ambiente climatizado de 23°C no laboratório de materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

O preparo das pastas ocorreu conforme descrito nas duas primeiras etapas do item 3.2.1.1, na sequência, as pastas foram inseridas em recipiente isolado termicamente e acondicionado por 7 dias no sistema semi-adiabático demonstrado na Figura 24. As quantidades de cimento e contaminante foram padronizadas de modo a garantir uma boa repetitividade dos ensaios de medição da temperatura de hidratação das pastas de cimento (Tabela 14).



**Figura 24 – Calorímetro**

O calorímetro constitui de uma caixa de isopor, cujo interior foi revestido com camada isolante de lã de rocha e manta de alumínio, evitando trocas de calor com o meio externo, através dos processos de condução e irradiação.

Para o monitoramento das variações de temperaturas decorrentes do processo de hidratação dos cimentos, utilizou-se termopar tipo-K acoplado a um sistema de aquisição de dados de marca HBM. O cálculo da eficiência de isolamento

do calorímetro foi medido através do monitoramento da variação do fluxo de calor da água fria e água quente, o procedimento se deu da seguinte forma:

Inicialmente adicionou-se ao calorímetro (caixa isolante) 200 mL de água fria a 9,1°C. Na sequência a temperatura foi monitorada até atingir um valor constante (temperatura de equilíbrio com o meio externo 23°C). O mesmo procedimento de monitoramento de temperatura foi realizado sem a utilização da caixa isolante. A partir da correlação entre absorção do calor fora ( $Q_{ext}$ ) e dentro da caixa ( $Q_{int}$ ) (Equação 14) foi possível obter um valor de eficiência de isolamento da caixa térmica de 80,4%. O procedimento descrito acima foi repetido para água quente (temperatura 50°C), entretanto para este caso o monitoramento refere-se à perda de calor. A eficiência de isolamento obtida para água quente se assemelhou ao relatado para água fria, valor este de 80,0%.

$$Eficiência = \frac{Q_{ext} - Q_{int}}{Q_{ext}} * 100$$

Equação 14

### **3.2.1.3 Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG)**

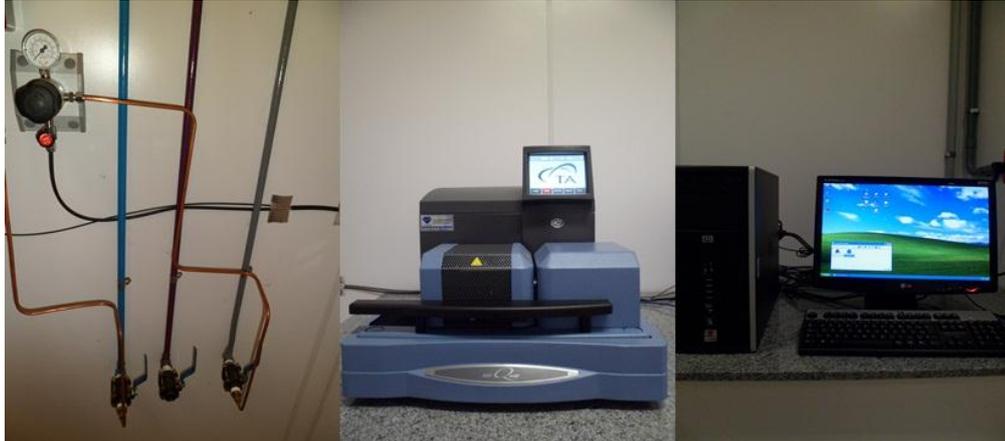
#### Considerações gerais sobre a técnica

De forma geral análise térmica é um termo que denota um grupo de técnicas as quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, são monitoradas em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Sendo assim, a análise térmica tem um vasto campo de estudos tais como: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações químicas (RODRIGUES; OTÁVIO, 2011).

### Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco, em equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT Q600 (Figura 25).



**Figura 25 - Imagem equipamento análise térmica STD Q600**

Decorrente ao tempo analisaram-se somente as pastas de cimento Aluminoso, Fondu e Secar (51), ficando como sugestão para trabalhos futuros o estudo térmico das pastas de cimento Portland.

As pastas dos cimentos Aluminosos Fondu e Secar (51) foram preparadas conforme descrito no Item 3.2.1.1.

Na busca da definição das condições experimentais, várias fontes existentes na literatura atual sobre análises térmicas de materiais à base de cimento, contendo ou não aditivos, foram consultadas e, a partir das informações obtidas (Tabela 15), as condições experimentais da presente pesquisa foram padronizadas conforme Tabela 16.

**Tabela 15 - Levantamento bibliográfico condições de análises.**

Autor	Parâmetros de análise		
	Taxa aquecimento (°C/min)	Gás	Fluxo (cm <sup>3</sup> /min)
(Mostafa, Zaki e Elkader , 2012)	10	N <sub>2</sub>	100
(Luz e Pandolfelli, 2011)	10	80% N <sub>2</sub> – 20%O <sub>2</sub>	50
(Pacewska, Wilinska, e Nowacka , 2011)	10	N <sub>2</sub>	--
(CHEN et al., 2007)	10	N <sub>2</sub>	40
(Qio, Poon e Cheeseman, 2007)	10	N <sub>2</sub>	100

**Tabela 16 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DTA.**

Instrumentação
a. Taxa de aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> ;
b. Atmosfera do forno: gás N <sub>2</sub> , fluxo de 100mL min <sup>-1</sup> ;
c. Geometria do cadinho: aberto, cilíndrico;
d. Composição do cadinho: alumina;
e. Faixa de temperatura: 30 a 600°C.

Dentre as diversas condições estabelecidas para análises térmicas, a escolha da atmosfera se reveste de fundamental importância, pois pode haver interação da amostra com os gases presentes na atmosfera ou liberados na decomposição térmica de fases da própria amostra. Os pesquisadores, citados na Tabela 15, comprovaram a eficácia do emprego de atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> em análises térmicas de materiais à base de cimento, apesar de não haver consenso quanto à influência do fluxo do gás. Dessa forma, optou-se pelo fluxo mais empregado nos ensaios citados (100 mL min<sup>-1</sup>).

Para análise do efeito da adição do dicromato de potássio na quantificação dos hidratos formados utilizou-se a análise termogravimétrica (TG) .

### **3.2.1.4 Difractometria de raios X (DRX)**

#### Considerações gerais sobre a técnica

Uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos é a difratometria de raios X (DRX). Seu princípio é baseado no processo em que os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados de forma elástica, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo e sem mudança de comprimento de onda (dispersão, espalhamento coerente ou dispersão de Bragg) (KAHN, 2001, BREHM, 2004).

O Fóton de raios X após sua colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X (KAHN, 2001).

Se os átomos que geram o espalhamento dos raios X estiverem arranjados de maneira sistemática, como uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que este espalhamento se torna periódico e constante (CULLITY, 1967).

Desta forma admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incida sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado ângulo de Bragg tem-se Equação (15):

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta.$$

**Equação 15**

Onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “ $d$ ” a distância entre os planos de átomos e “ $n$ ” a ordem de difração.

A Figura 26 representa a lei de Bragg.

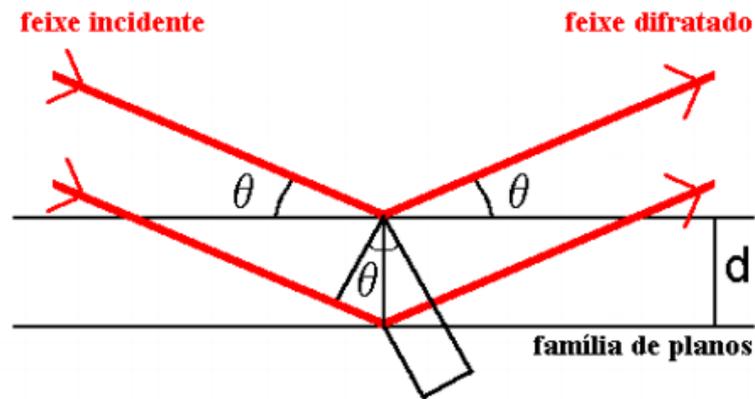


Figura 26 - Representação difração seguindo a equação de Bragg.

Fonte: Brehm (2004)

Quando um cristal espalha raios X cada máximo do feixe difratado constitui uma reflexão associada a um conjunto de planos, de acordo com a lei de Bragg. As propriedades de simetria da estrutura cristalina de um material definem o grupo espacial ao qual ele está associado (BREHM, 2004).

Tendo como base que os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo do plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância, é possível determinar a composição estrutural da rede cristalina analisada, sendo esta uma análise considerada “impressão digital” de um composto cristalino (KAHN, 2001, BREHM, 2004).

#### Procedimento experimental

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em equipamento da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator (Figura 27) localizado no laboratório de análises de minerais e rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Curitiba, com os seguintes objetivos: Identificação das principais fases cristalinas frente a adição do cromo (VI) nas matrizes cimentícias.



**Figura 27 - Imagem difratometro de difração de raios X utilizado nas análises**

Para o estabelecimento das condições experimentais de ensaio, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre análises quantitativas de fases em materiais à base de cimento por difração de raios X. Os parâmetros de análise estão sumarizados na Tabela 17 juntamente com as respectivas fontes bibliográficas. A Tabela 18 apresenta as condições experimentais adotadas neste trabalho.

**Tabela 17 - Levantamento bibliográfico condições de análises.**

Fonte	Comprimento de onda ( $\lambda$ )	Varredura (passo/ tempo segundos)	Radiação e voltagem da corrente	Intervalo de análise
(Mostafa, Zaki, e Elkader , 2012)	1,54Å	0,02 <sup>0</sup> / 1 seg	CuK $\alpha$ 40kV	4 <sup>0</sup> – 80 <sup>0</sup>
(Berger et al. 2011)	1,54 Å	0,02 <sup>0</sup> / 1 seg	CuK $\alpha$ 40kV	5 <sup>0</sup> - 60 <sup>0</sup>
(Luz e Pandolfelli, 2011)	1,54 Å	0,02 <sup>0</sup> / 1 seg	CuK $\alpha$ 40kV	5 <sup>0</sup> - 30 <sup>0</sup>
(Luz, 2005)	1,54 Å	0,05 <sup>0</sup> / 1 seg	CuK $\alpha$ 40kV	5 <sup>0</sup> - 70 <sup>0</sup>

**Tabela 18 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de DRX.**

Condições Instrumentais
Passo: 0,02°;
Tempo de passo: 10 segundo;
Intervalo de leitura: 5° a 60°;
Radiação e voltagem da corrente: CuK $\alpha$ , 40kV;
Comprimento de onda: 1,54060 Å.

O preparo das amostras foi realizado através da compactação manual dos pós de cimento em moldes apropriados (Figura 28). A análise foi realizada para as amostras com 7 e 28 dias de hidratação, dos cimentos Secar (51), Fondu e Portland (ARI).



Figura 28 - Preparo amostras para ensaio de DRX.

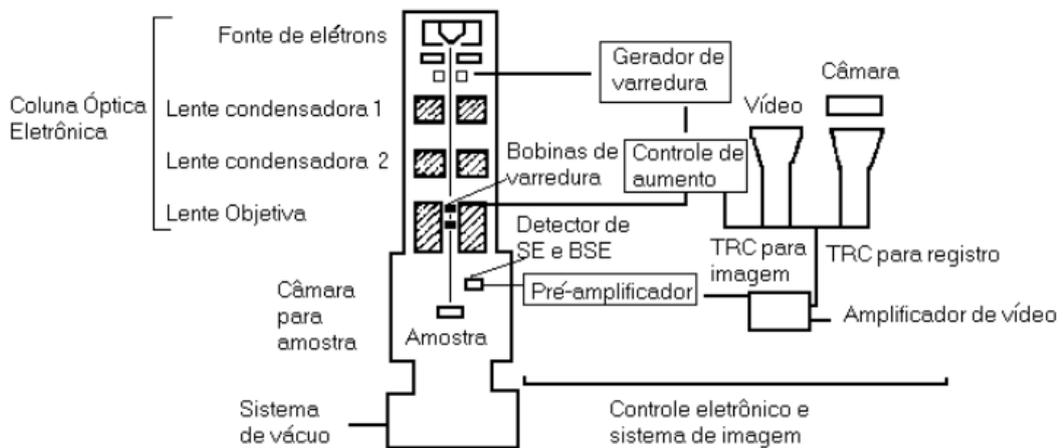
### **3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

#### Considerações gerais sobre a técnica

A microscopia eletrônica de varredura possibilita captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA, 2005).

O seu princípio de funcionamento está relacionado à irradiação de uma determinada área por um fino feixe de elétrons, onde as interações feixe e superfície irradiada geram emissões de elétrons secundários, que quando captados mostram informações características da amostra analisada.

Dessa forma a primeira necessidade do MEV é uma iluminação, para a qual é necessário um filamento, geralmente tungstênio, que quando é aquecido emite um feixe de elétrons. Este feixe de elétrons passa através de um orifício incidindo em lentes eletromagnéticas que convergirão na amostra. Em geral o sistema de lentes é composto por duas lentes condensadoras e uma objetiva. O feixe de elétrons é focalizado na amostra causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, sendo esses coletados por detectores e amplificados para fornecer um sinal elétrico, dando assim origem à imagem do MEV. A Figura 29 representa os componentes básicos de um MEV (BREHM, 2004).



**Figura 29 - Componentes básicos MEV**

Fonte: Machado (2002 apud BREHM, 2004).

Para formar a imagem em um MEV, um detector de elétrons secundário deve ser empregado para efetuar a conversão da radiação de interesse em um sinal elétrico, o qual será ampliado e convertido em imagem.

Além das observações visuais é possível acoplar ao microscópio um detector de elétrons retroespalhados, o qual será responsável por análises químicas pontuais através da técnica dispersiva de raios X. A análise no modo EDS possibilita a observação de todo o espectro de raios X de modo simultâneo, permitindo uma

análise qualitativa rápida dos principais elementos presentes na região analisada (MALISKA, 2005).

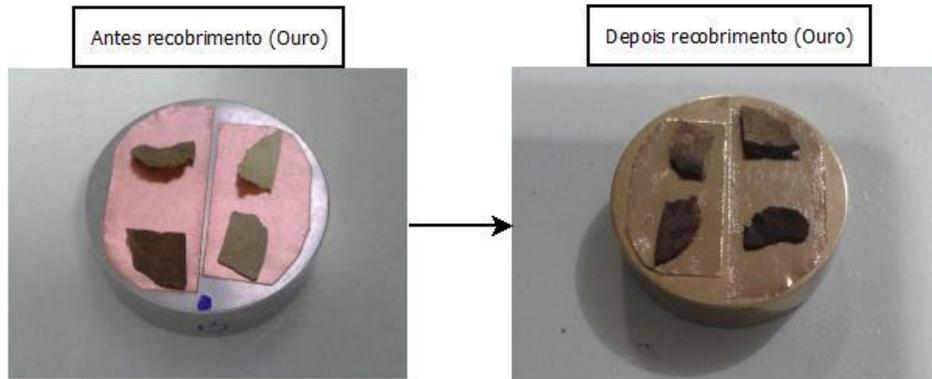
### Procedimento Experimental

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM 6360 LV - Scanning Electron Microscope, com Análise Química (EDS): THERMO- NORAN (Figura 30). O equipamento está localizado no laboratório de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR.



**Figura 30 - Equipamento MEV e EDS.**

Os fragmentos das amostras preparadas conforme descrito no item 3.2.1.1, tiveram suas superfícies de ruptura recobertas com uma camada de ouro (Figura 31) de espessura aproximada de 100 a 200 Å, cujo objetivo foi conferir maior condutividade elétrica superficial à amostra. Para recobrimento utilizou-se o metalizador de marca SCD030 Balzers Union FL9496 Balzers (Figura 32).



**Figura 31 - Amostra submetida ao recobrimento por ouro.**



**Figura 32 - Metalizador**

Não foi buscada representatividade estatística na aquisição das imagens, tendo em vista o elevado custo do ensaio. A análise química por EDS também não teve qualquer objetivo de quantificação, mas foi realizada para auxílio na identificação das fases observadas.

### 3.2.2 Estudo em argamassa

O estudo da resistência mecânica e lixiviação do cromo hexavalente e total das matrizes dos cimentos Aluminosos e cimento Portland foram realizados em argamassa.

A relação cimento, areia e água (1: 3: 0,5), foi padronizada de acordo com a normativa NBR 7215 (1996) e os teores de cromo incorporados foram os mesmos empregados no estudo na microestrutura (0,5; 1,0; 0 e 2,5%). A Tabela 19 a seguir apresenta as quantidades de materiais empregados para a confecção das argamassas.

Tabela 19 - Proporções da argamassa.

Proporções Cr (%)	Cimento (g)	Água (g)	Areia (g)	Sal (g)	Cr VI (g)
0	624	50	1872	0	0
0,5	624	50	1872	8,86	3,12
1,0	624	50	1872	17,66	6,24
2,5	624	50	1872	44,18	15,60

#### 3.2.2.1 Preparo da argamassa

O preparo das argamassas seguiu metodologia descrita pela normativa 7215 de 1996, na Figura 33 são representadas as etapas experimentais.

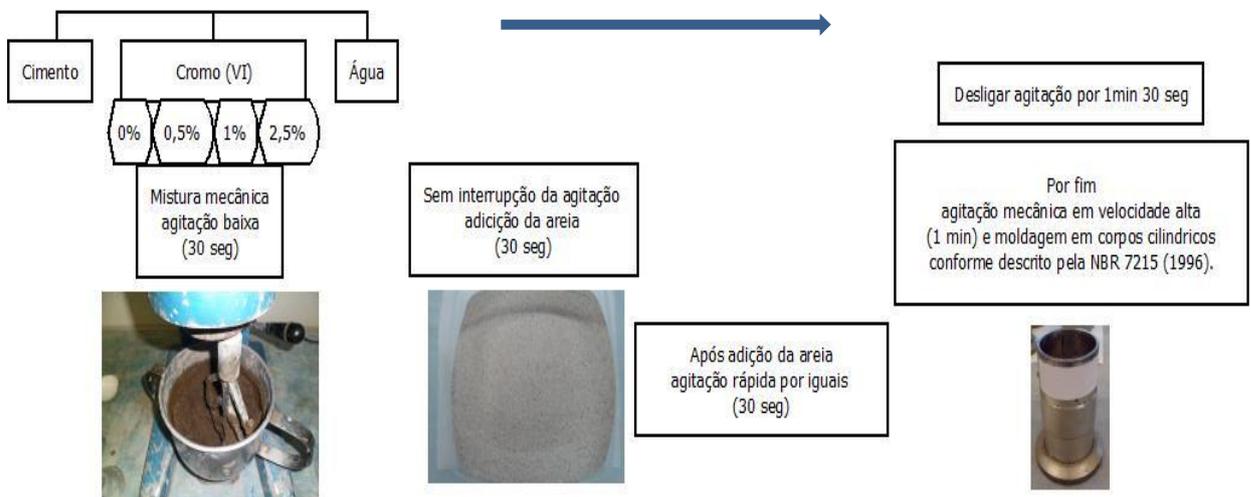


Figura 33 - Diagrama preparo da Argamassa

Os corpos de prova foram desmoldados após 5 dias de hidratação, acondicionados em sacos plásticos lacrados até alcançar as idades de estudo. A cura se deu em sala climatizada sob temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 95%.

### **3.2.2.2 Determinação pH argamassa**

As determinações do pH das argamassas de cimento com as diferentes concentrações de dicromato de potássio foram realizadas segundo o método 9045 D (EPA, 1996) para determinação de pH em solos e resíduos. Este método consiste em um procedimento eletrométrico onde é possível medir o pH de amostras sólidas, lamas ou líquidos não aquosos. O procedimento baseia-se na mistura da amostra com água destilada e homogeneizada em proporção de 1:10, procedendo então com a medição do pH da solução.

Utilizou-se para a medição o pH metro digital da marca DEL LAB (Figura 34).



**Figura 34 - pH metro de bancada**

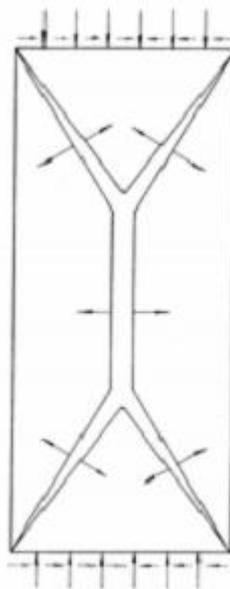
Essa medida foi realizada com o objetivo de verificar a influência da adição do dicromato de potássio no pH dos cimentos.

### **3.2.2.3 Resistência Mecânica**

#### Considerações gerais sobre a técnica

A avaliação à compressão é um fator de extrema importância tanto para construção civil, como na relação com a porosidade do material e permeabilidade da matriz (LUZ, 2005).

De acordo com Neville (1997) 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 35 mostra essas direções.



**Figura 35 - Ilustração processo de ruptura.**

**Fonte: Pinto (2005).**

De acordo com Filho (2005) os principais fatores que afetam a resistência à compressão são: relação água/cimento; ar incorporado, tipo de cimento, agregados e aditivos.

#### Procedimento experimental

O preparo dos corpos de prova seguiu metodologia descrita no item 3.2.2.1. Os moldes apresentavam dimensão cilíndrica de diâmetro igual a 5 cm e altura de

10cm. Para cada corpo de prova desmoldado a massa foi medida, visando o cálculo da densidade para efeito de verificação da homogeneidade no preparo das argamassas.

A resistência mecânica foi avaliada com base na NBR 7215 (1996) e as idades de cura foram de 7, 28, 90 e 180 dias (ensaio realizado em quadruplicata). Para o ensaio mecânico de compressão utilizou-se prensa manual de capacidade de 100 toneladas, acoplada com célula de carga de 250kN (Figura 36)



**Figura 36 – Prensa mecânica**

Para análise da verificação dos efeitos significativos em um nível de 95% de confiança os dados foram tratados estatisticamente, empregando análise de variância (ANOVA) e teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey).

Nesse processo a diferença significativa entre as médias foram dadas pela determinação do valor ( $p$ ) através da (ANOVA). No caso de ( $p$ ) possuir um valor menor que 0,05 tornam-se válidas as afirmações de que as médias de resistência à compressão apresentam diferenças a um nível de significância de 95% de confiança. Para verificação de quais as médias apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 5% de probabilidade o teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) foi aplicado. As tabelas de (ANOVA) estão apresentadas no APÊNDICE A deste trabalho. Já os testes de Tukey foram discutidos nos resultados.

#### **3.2.2.4 Lixiviação**

O procedimento de lixiviação foi realizado conforme descrito pela norma técnica brasileira NBR 10005 (2004), a qual consiste na determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, através de dissolução no meio extrator. Decorrente à falta do agitador rotatório de frascos, o teste foi adaptado para Shaker de bancada conforme descrito na norma antiga de obtenção de extrato lixiviado NBR 10005 de 1997.

Para quantificação do metal de estudo (cromo total e cromo hexavalente) presente no material lixiviado, utilizou-se a técnica de quantificação por espectroscopia de absorção atômica a qual se baseia na energização do átomo, onde resulta no movimento de elétrons de um orbital de menor energia para outro de maior energia, deixando o átomo num estado excitado. Quando a energização é elevada, transformando o átomo num íon, diz-se que ele atingiu o estado de ionização (MILAGRES et al., 2007).

Após o processo de excitação, os elétrons dos átomos excitados, retornam rapidamente ao orbital de origem, emitindo energia na forma de fótons, com comprimentos de onda específicos para cada elemento. Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento (LUZ, 2005, MILAGRES et al., 2007).

Segundo Boss e Fredeen (1997) a espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação mássica de uma grande gama de elementos, além disso, esta técnica apresenta uma alta sensibilidade podendo determinar a concentração de elementos na ordem de partes por milhão – ppm.

#### **Procedimento experimental**

Os corpos de prova preparados conforme descrito no item 3.2.2.1, foram triturados até granulometria inferior a 9,5mm (Figura 36). A Tabela 20 descreve as idades avaliadas e as respectivas concentrações de dicromato de potássio adicionadas às argamassas, onde foi priorizada a análise aos 28 dias.

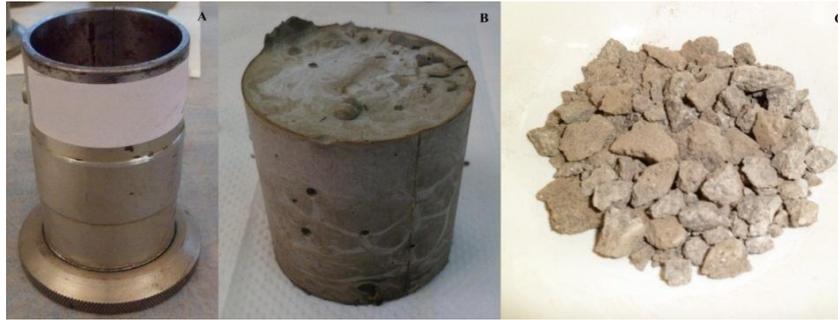


Figura 37 - (a) Molde cilíndrico para confecção das amostras submetidas aos testes de lixiviação, (b) Corpo de prova; (c) Fragmentos argamassa para análise de lixiviação.

Tabela 20 - Idades e concentrações de dicromato de potássio adicionadas às argamassas para teste de Lixiviação.

Cimento	28 dias hidratação			
	Concentração % ( $K_2Cr_2O_7$ )			
	0	0,5	1	2,5
Fondu	--	X	X	X
Secar (51)	--	X	X	X
Portland (ARI)	--	X	X	X

A seleção de amostras para análise decorre de preço elevado, dessa forma optou-se por amostras pontuais. Os ensaios de lixiviação seguiram metodologia descrita pela normativa NBR 10.005 (2004) (Figura 38).

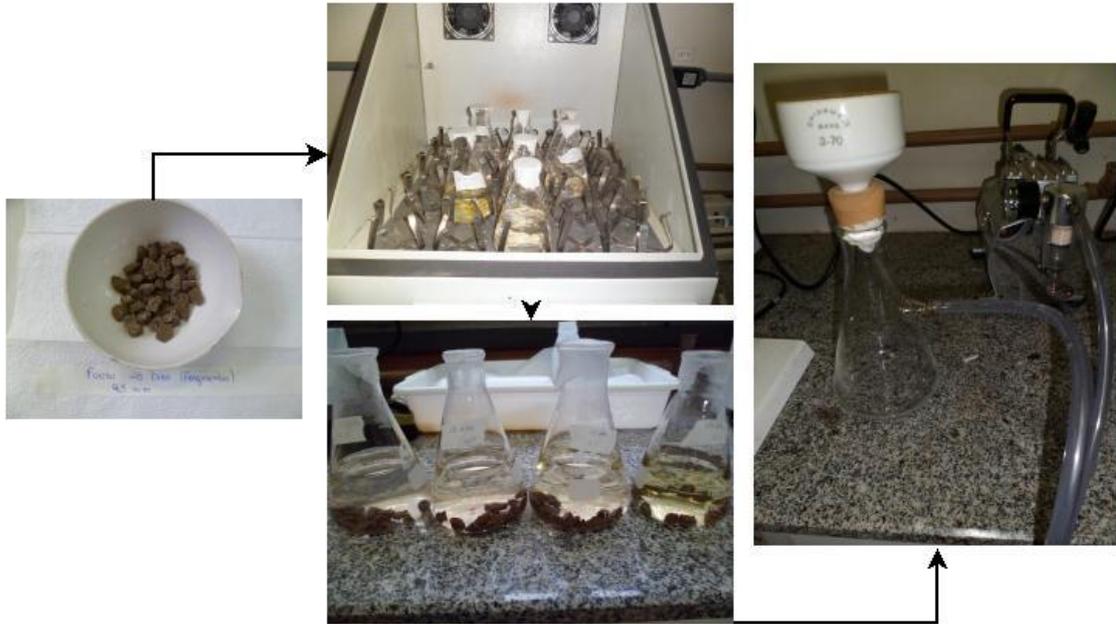


Figura 38 - Ensaio lixiviação argamassas.

A eficiência da retenção do cromo total e hexavalente nos cimentos foi calculada por meio da Equação 16.

$$Eficiência (\%) = \left(1 - \frac{Conc. L}{Conc. T}\right) \times 100$$

Equação 16

Onde:

Conc. L → Concentração lixiviada;

Conc. T → Concentração total adicionada.

A quantificação de cromo total e hexavalente foram realizadas via espectrometria de absorção atômica (ICP-AES), no laboratório de análises de qualidade A<sub>3</sub>Q localizado na cidade de Cascavel - PR.

## CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 ESTUDO MICROESTRUTURAL

#### 4.1.1 Calor de Hidratação

O monitoramento da temperatura de hidratação de cada pasta estudada foi realizada por um período de 7 dias ou até a constatação do pico exotérmico de hidratação. Este procedimento visou antecipar os ensaios de calorimetria de hidratação para todas as pastas desta pesquisa.

As pastas do cimento Portland (ARI) com suas respectivas adições de sal de cromo (VI) se deu em um máximo de 40 horas. A coleta dos dados de despreendimento de temperatura foi realizada até 55 horas.

Na Figura 39 estão apresentadas as curvas de hidratação do cimento Portland (ARI) com as respectivas adições de cromo hexavalente.

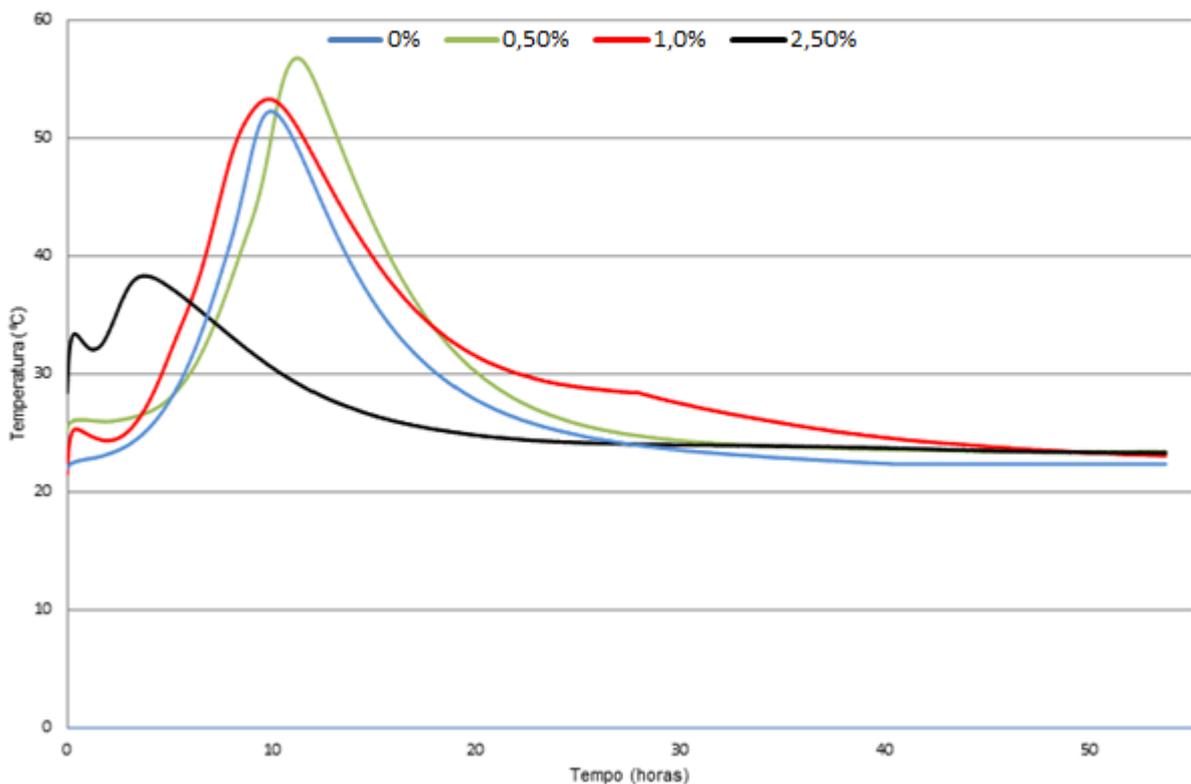


Figura 39 - Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Portland (ARI).

Os dados obtidos nas curvas de hidratação são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21 - Temperatura de hidratação das pastas de cimento Portland (ARI).**

Concentração ( $K_2Cr_2O_7$ ) (%)	Temperatura máxima (°C)	Idade de ocorrência do pico (Horas)
0	50,9	8,5
0,5	56,7	11
1,0	53,4	9
2,5	38,2	3

Com base nos dados da Tabela 21 e gráfico da Figura 39, verifica-se que a adição de 0,5% do cromo (VI) na pasta de cimento Portland acarretou em um pequeno aumento de temperatura do pico de hidratação próximo de 6,0°C quando comparado com a pasta de referência (0% de sal de cromo hexavalente). Já o tempo de ocorrência do pico de hidratação apresentou um retardo de 2,5 horas em comparação à pasta de referência.

Para a pasta contendo 1,0% de cromo (VI) a temperatura do pico de hidratação foi praticamente à mesma da pasta de referência, com uma pequena variação de 2,5°C. Já em relação ao tempo de ocorrência do pico de hidratação ouve um retardo de 0,5 horas.

A pasta contendo adição de 2,5% de cromo hexavalente, também apresentou redução no pico de hidratação em relação à referência (0% do sal de cromo hexavalente) valor próximo de 13°C. O fator tempo de ocorrência do pico de hidratação sofreu antecipação de 5,5 horas. De acordo com Schwarz (1995), a antecipação no pico de hidratação do cimento Portland para a pasta com adição de 2,5%, pode estar associada à grande quantidade de potássio adicionada à mesma, uma vez que esse elemento atua como substituinte nas fases anidras do  $C_2S$  e  $C_3S$  aumentando a velocidade da reação.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de temperatura dissipada nas primeiras 120 horas de hidratação do cimento Fondu, com as respectivas adições de dicromato de potássio (0; 0,5; 1,0 e 2,5%).

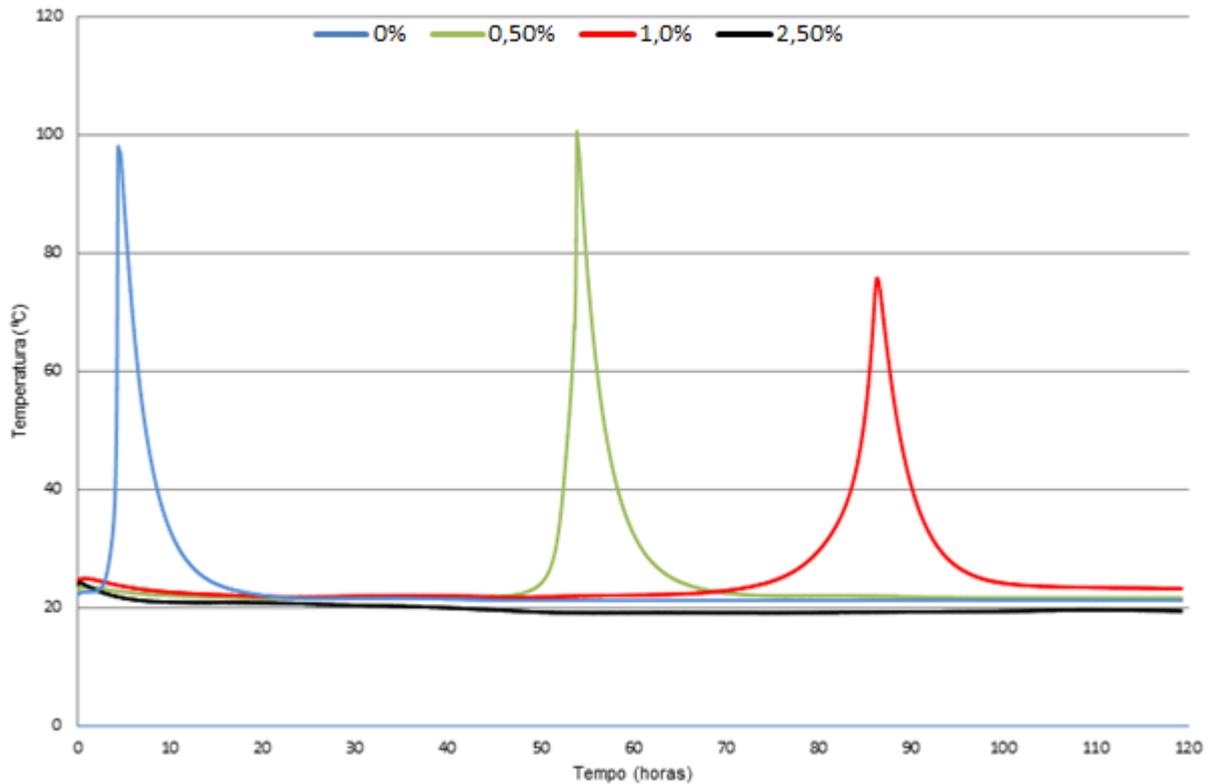


Figura 40 – Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Fondu.

Através da Figura 40, pode-se notar que o acréscimo do sal de cromo hexavalente resultou em um retardo no início das reações de hidratação do cimento Fondu. Os dados obtidos nas curvas de hidratação podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22 – Temperatura de hidratação das pastas de cimento Fondu.

Concentração ( $K_2Cr_2O_7$ ) (%)	Temperatura máxima (°C)	Idade de ocorrência do pico (Horas)
0	97,1	4
0,5	100,0	54
1,0	75,0	86
2,5	***	***

\*\*\* ausência pico hidratação

A partir dos dados apresentados na Figura 40 e Tabela 22, verificou-se que, com a adição de 0,5% do sal de cromo (VI) a temperatura do pico de hidratação do cimento Fondu mantém-se praticamente a mesma da pasta de referência, de modo que um pequeno acréscimo de 3°C é registrado. Já quando analisado o parâmetro idade de ocorrência do pico de hidratação, um retardo em 50 horas é observado.

Para a adição de 1,0% de cromo hexavalente, uma redução de aproximadamente 22°C na temperatura do pico de hidratação é observada em relação à pasta de referência contendo 0% do sal de cromo (VI). Quando analisado o fator idade de ocorrência do pico de hidratação um atraso de 82 horas é registrado.

Já para pasta de cimento Fondu contendo 2,5% de cromo hexavalente, o pico de hidratação não foi observado neste tempo de acompanhamento, decorrente à elevada concentração de sal de cromo adicionada.

As curvas de evolução da temperatura de hidratação das pastas de cimento Secar (51) contendo as respectivas adições de cromo hexavalente (0; 0,5; 1,0 e 2,5%) durante 7 dias de hidratação são apresentadas na Figura 41.

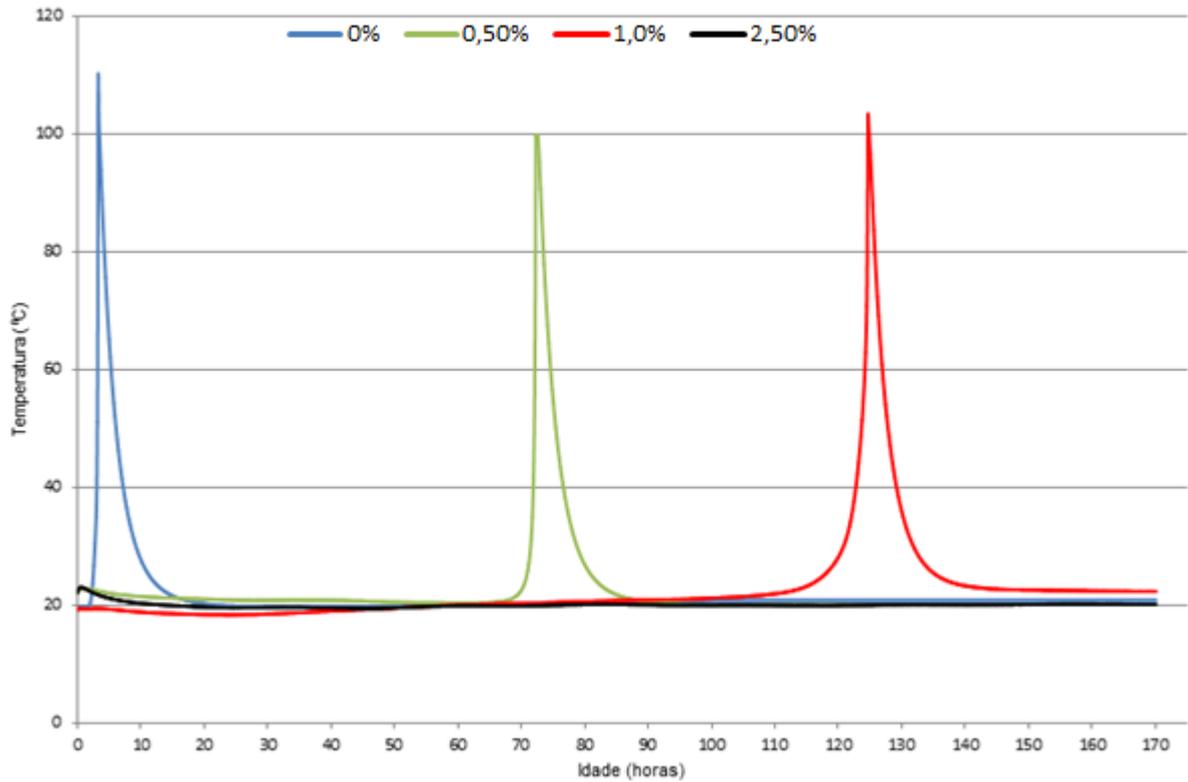


Figura 41 – Gráfico da elevação da temperatura de hidratação das pastas de cimento Secar (51).

Através da Figura 41, é possível verificar um comportamento semelhante ao registrado para o cimento Fondu, em que o retardo na idade de ocorrência dos picos de hidratação para as pastas esta diretamente ligada às concentrações de dicromato de potássio.

Os dados obtidos nas curvas de hidratação do cimento Secar (51) Figura 41 são descritos na Tabela 23.

Tabela 23 – Temperatura de hidratação das pastas de cimento Secar (51).

Concentração ( $K_2Cr_2O_7$ ) (%)	Temperatura máxima ( $^{\circ}C$ )	Idade de ocorrência do pico (Horas)
0	110,1	3
0,5	99,7	72
1,0	103,2	125
2,5	***	***

\*\*\* ausência pico hidratação

Por meio da Figura 41 e dos dados apresentados na Tabela 23, verifica-se que com a adição de 0,5% de cromo (VI) uma pequena queda na temperatura máxima de hidratação em relação à pasta de referência (0% cromo VI) é observada, sendo esta inibição de aproximadamente 10°C. Além disso, um retardo de 69 horas na ocorrência do pico de hidratação também é verificado.

Para a pasta contendo 1,0% de cromo hexavalente, a redução na temperatura máxima do pico de hidratação em relação à referência foi 6,8°C, já o retardo na ocorrência do pico de hidratação foi de 122 horas.

A pasta de concentração 2,5% de cromo (VI) não apresentou pico de hidratação.

A partir dos resultados descritos fica evidente que a inibição das reações de hidratação nas pastas de cimento Aluminoso e retardo na idade de ocorrência dos picos de hidratação decorrente das adições do dicromato de potássio é maior do que no cimento Portland. Percebe-se também que a adição de 2,5% de cromo hexavalente nas pastas de cimento Aluminoso acarreta na inexistência de pico de hidratação nos tempos observados na análise experimental, com duração máxima de 7 dias.

#### **4.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG)**

Por intermédio da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) foi possível identificar os hidratos formados nas pastas de cimento Aluminoso com 7 e 28 dias de hidratação.

Conforme descrito na bibliografia os picos endotérmicos para o cimento Aluminoso referem as seguintes fases de liberação de água quimicamente combinada:

$AH_3$  (gel) – 60 a 100°C;  $CAH_{10}$  – 110 a 170°C;  $AH_3$  (cristalina) – 150 a 475°C;  $C_3AH_6$  – 250 a 400°C (SCRIVENER; CAPMAS, 2003, CARRASCO, 2008, PACEWSKA; WILINSKA; NOWACK, 2011).

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de DTA das pastas de cimento Fondu (7 dias) contendo as respectivas adições de dicromato de potássio.

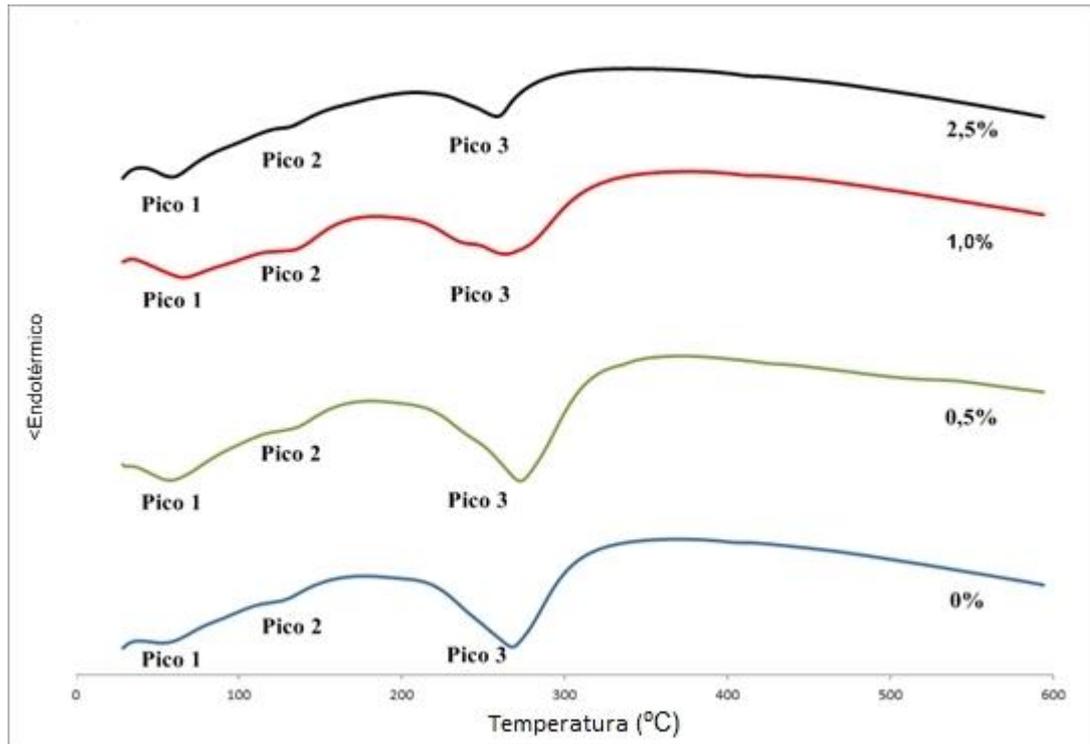
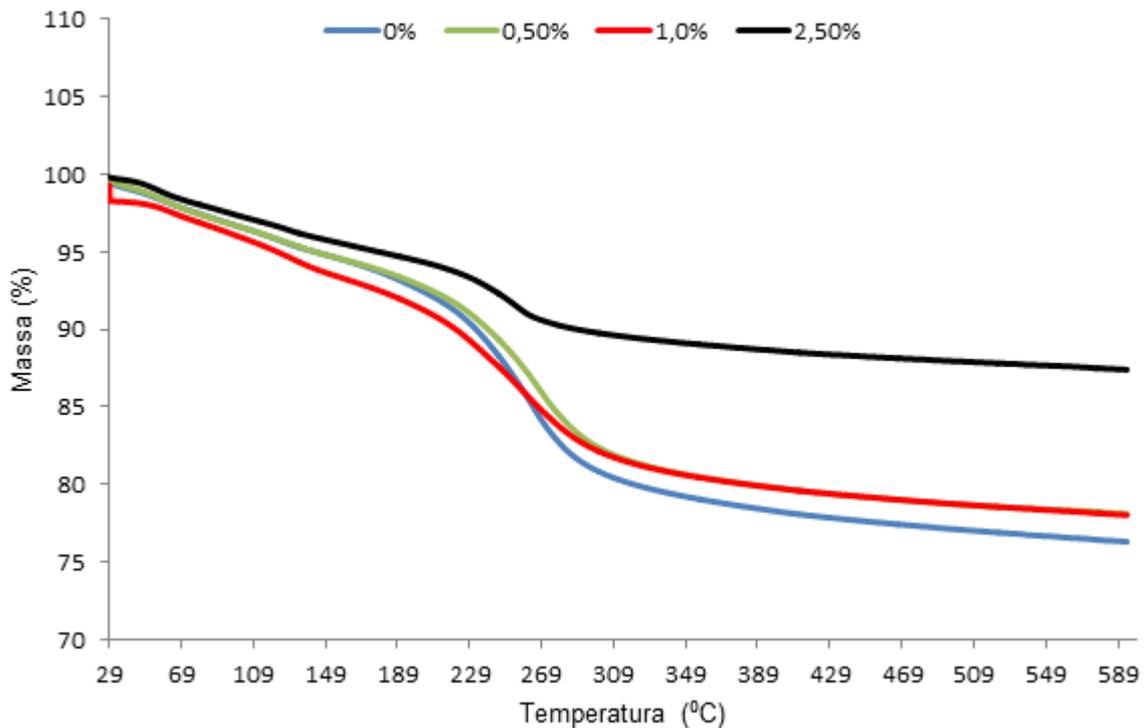


Figura 42 – Curvas DTA das pastas de cimento Fondu com 7 dias de hidratação

Com base na Figura 42 é possível identificar três transformações endotérmicas, caracterizadas pelos picos 1, 2 e 3. O pico 1 presente nas quatro pastas de cimento cada qual com sua respectiva concentração de cromo (VI), é característico das liberações da água combinada na estrutura da gibsita (gel) ( $AH_{3gel}$ ) e água livre que não foi eliminada no processo de secagem, ocorrendo em aproximadamente 60°C. O pico 2, de ocorrência em 131°C é característico do monoaluminato de cálcio hidratado ( $CAH_{10}$ ). Já o pico 3, que tem sua ocorrência em 273°C é composto por duas fases, sendo elas, gibsita cristalina ( $AH_{3\text{ cristalina}}$ ) e o aluminato tricálcico hidratado ( $C_3AH_6$ ).

Nota-se no pico 3 que conforme ocorre o aumento da concentração de cromo hexavalente um decréscimo em sua intensidade é registrado. Essa redução caracteriza a menor formação dos hidratos ( $AH_{3\text{ cristalino}}$ ) e ( $C_3AH_6$ ), a qual é confirmada através da sobreposição das curvas termogravimétricas (Figura 43).



**Figura 43 - Curvas TG das pastas de cimento Fondu 7 dias de hidratação.**

Através da Figura 43 é possível observar a menor perda mássica para a pasta de 2,5%, evidenciando a menor formação de composto hidratado. As pastas com 0,5 e 1,0% de sal, apresentam semelhança nas curvas, as quais são mais próximas da pasta de referência.

Na Figura 44, são apresentadas as curvas DTA das pastas do cimento Fondu com 28 dias de hidratação contendo 0; 0,5; 1,0; e 2,5% de cromo (VI).

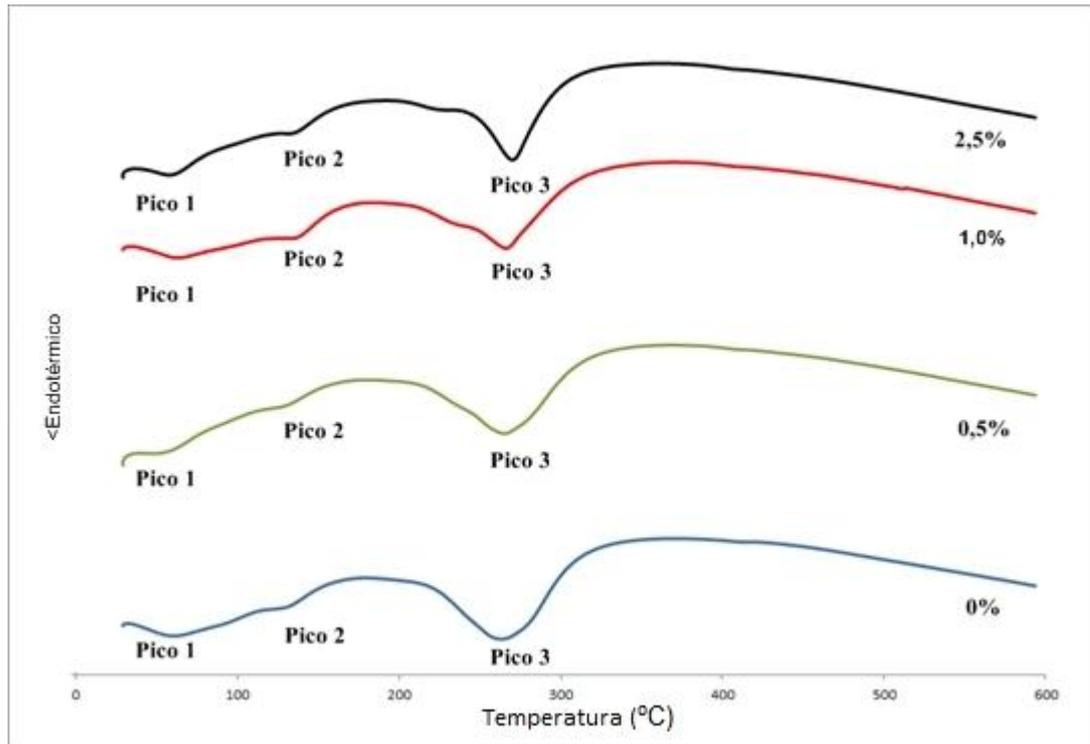
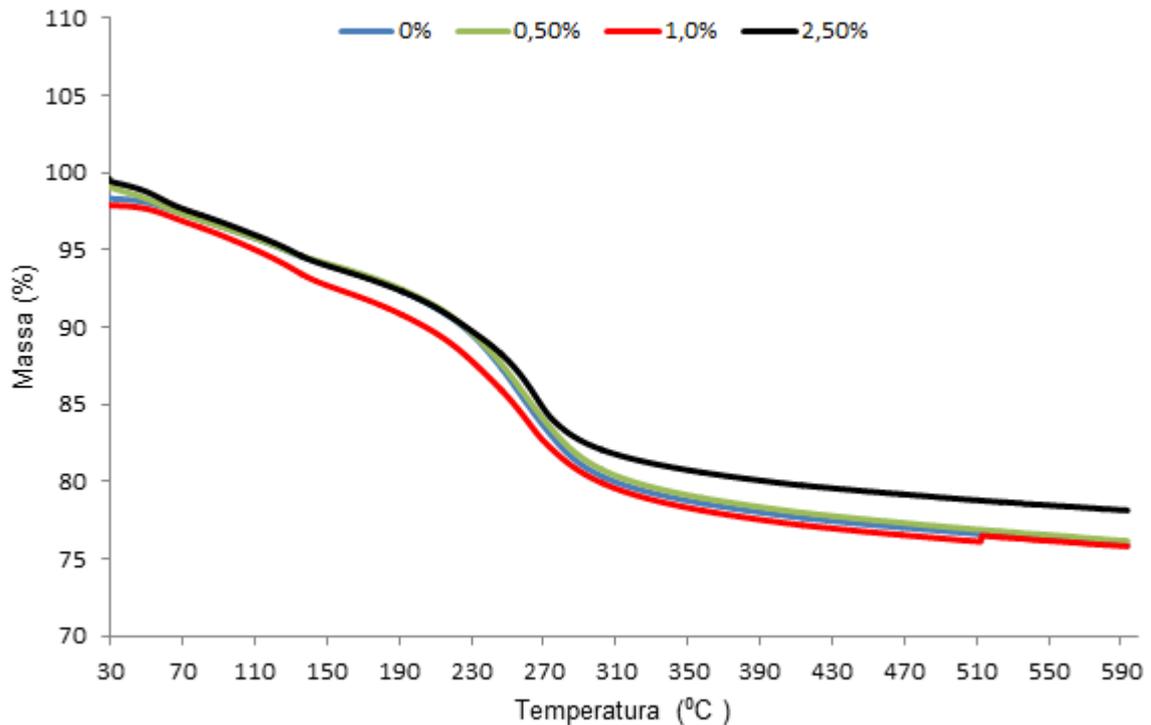


Figura 44 – Curvas DTA das pastas de cimento Fondu com 28 dias de hidratação

Os picos observados nas curvas térmicas diferenciais (Figura 44) são semelhantes aos citados na Figura 42, de modo que ocorrem nas mesmas faixas de temperatura. Já as perdas mássicas das fases hidratadas são apresentadas na Figura 45 e Tabela 24.



**Figura 45 - Curvas TG das pastas de cimento Fondu 28 dias de hidratação.**

A Figura 45 mostra que, ainda, aos 28 dias, uma menor formação de composto hidratado ocorre na pasta com 2,5% de cromo (VI) em comparação com a referência, porém, essa diferença é menos importante daquela observada aos 7 dias (Figura 43). As pastas com 0,5 e 1,0% de cromo hexavalente são bastante semelhantes aquela com 0% de cromo, também observado aos 7 dias.

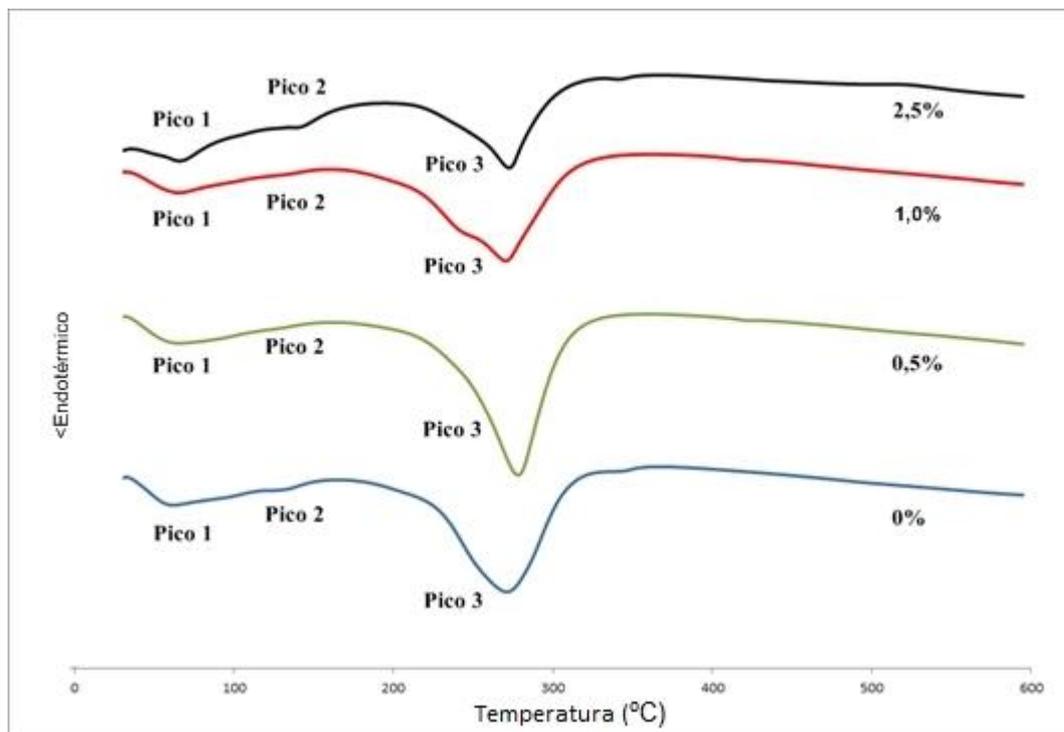
A Tabela 24 compara as perdas mássicas apresentadas aos 7 e 28 dias para cada pico. É possível observar que adição de dicromato de potássio influenciou significativamente no pico 3, relacionado à formação das fases estáveis de  $AH_{3\text{cristalino}}$  e  $C_3AH_6$ . É possível ainda observar a grande influência do percentual de 2,5%, reduzindo a perda mássica de 15,60% (amostra referência) para 6,46% aos 7 dias, e de 15,25% para 13,14% na idade de 28 dias nesse mesmo pico.

**Tabela 24 – Perda mássica (%) da água quimicamente combinada do cimento Fondu em 7 e 28 dias de hidratação.**

Cromo (VI)%	7 dias			28 dias		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
0	2,41	2,24	15,60	2,09	2,46	15,25
0,5	2,55	2,16	14,20	2,58	2,38	15,03
1,0	2,23	2,73	12,89	2,31	3,17	14,27
2,5	2,28	1,83	6,46	2,76	2,75	13,14

Nota-se também na Tabela 24, que a menor formação de hidratos pode estar diretamente ligada a ausência do pico de hidratação registrado nos ensaios de calorimetria para as pastas contendo 2,5% de cromo (VI). Esse comportamento alude que as reações de hidratação ocorram de maneira mais lenta e em temperaturas normais, favorecendo a formação de hidratos metaestáveis conforme observado na Tabela 9 (IBRACON, 2010).

Na Figura 46 são apresentadas as curvas DTA referentes às pastas do cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação.



**Figura 46 – Curva de DTA das pastas de cimento Secar-51 com 7 dias de hidratação**

De acordo com a Figura 46, o Pico 1 de ocorrência em 62°C é correspondente da liberação da água combinada com a gipsita gel ( $\text{AH}_3_{\text{gel}}$ ) e água livre que não foi retirada no processo de secagem da amostra. O pico 2, que ocorre em 136°C de forma sutil, condiz a estrutura do monoaluminato de cálcio hidratado ( $\text{CAH}_{10}$ ). E o pico 3 tem sua ocorrência registrada em 273°C caracteriza as estruturas de  $\text{AH}_3$  e  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

Os dados de perda mássica observados na Figura 47 são apresentados na Tabela 25.

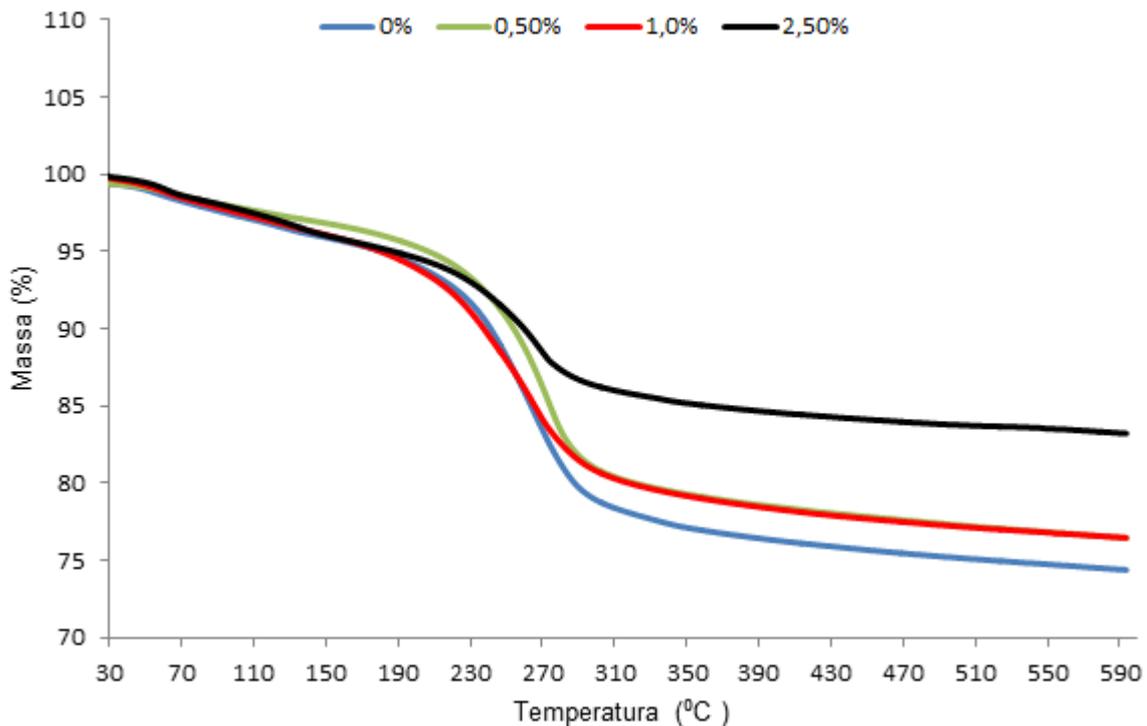


Figura 47 - Curvas TG pasta Secar (51) com 7 dias de hidratação.

Com base na Figura 47, destacam-se as quedas nas porcentagens mássica de água quimicamente combinada do Pico 3, ocorrendo de forma proporcional ao aumento da concentração cromo (VI). É possível observar que uma menor formação de composto hidratado ocorre na pasta com 2,5% de cromo hexavalente em comparação com a referência. Nota-se também que as pastas com 0,5 e 1,0% de cromo hexavalente apresentaram menor formação de hidratos estáveis

representados pelo  $AH_3$ <sub>crystalino</sub> e  $C_3AH_6$  quando comparadas a pasta com 0% de cromo.

Na Figura 48 são apresentadas as curvas DTA das pastas do cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação. Os picos observados são condizentes aos já citados na Figura 46 de forma que calham nas mesmas faixas de temperatura.

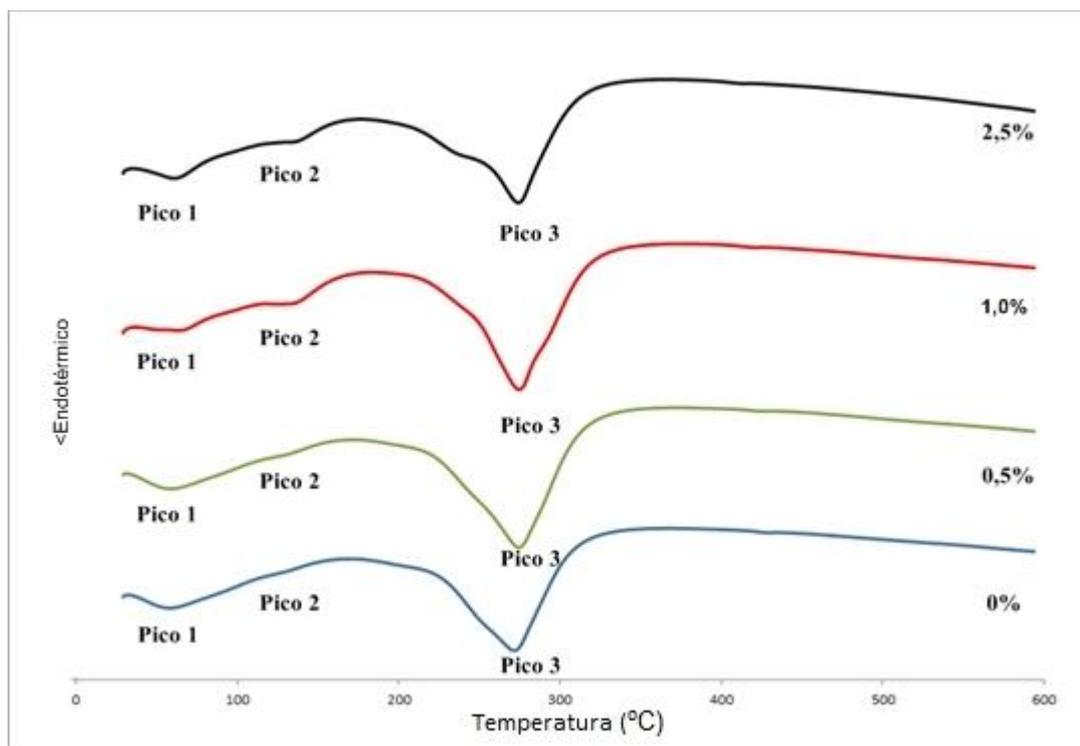


Figura 48 – Curva de DTA das pastas de cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação.

As curvas de TG do cimento Secar (51) contendo as respectivas concentrações de dicromato de potássio aos 28 dias de hidratação são apresentadas na Figura 49.

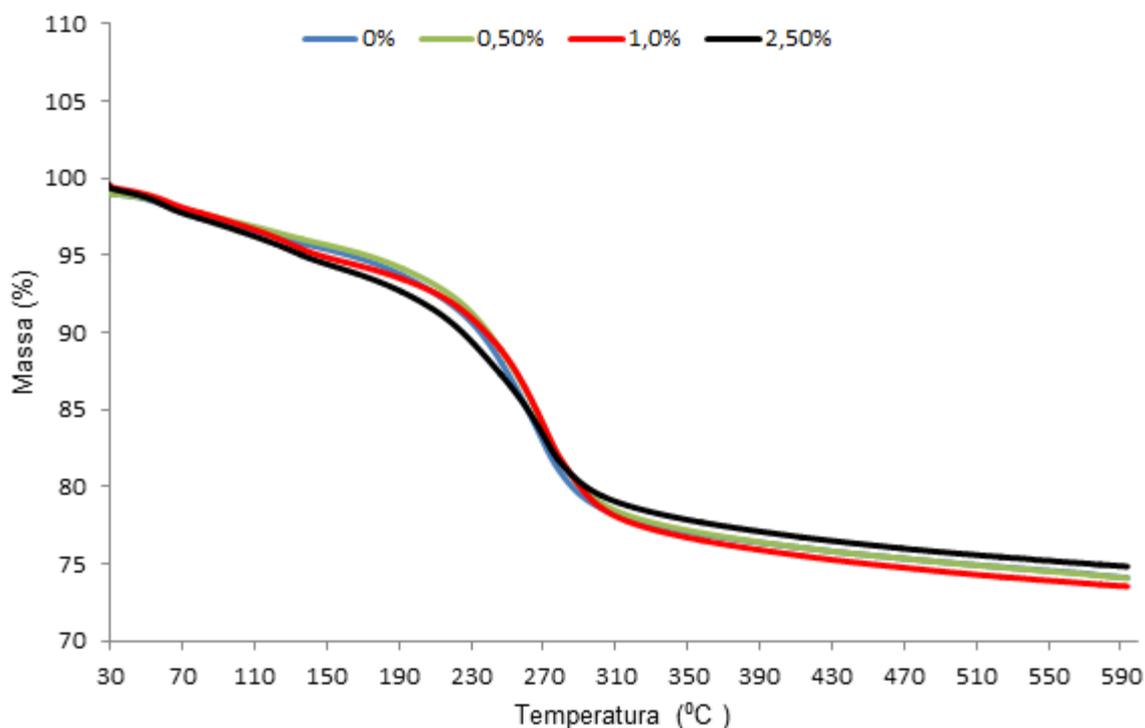


Figura 49 – Curva de TG das pastas de cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação.

Com base na Figura 49, verifica-se que semelhante ao citado para a pasta de cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação, a pasta que apresenta menor formação de hidratos é a de concentração igual a 2,5% de cromo hexavalente, entretanto, essa diferença é bem menos intensa daquela observada aos 7 dias (Figura 47). As pastas com 0,5 e 1,0% de cromo hexavalente se assemelham bastante a pasta de referência.

Na Tabela 25 são apresentadas as perdas mássicas em 7 e 28 dias para cada pico de hidratação, a qual possibilita observar que as concentrações de dicromato de potássio influenciaram de maneira significativa na formação dos hidratos representados pelo pico 3. É possível observar que a pasta com 2,5% de cromo em 7 dias reduziu de 18,94% para 10,08% e de 18,31% para 16,53% na idade de 28 dias.

**Tabela 25 - Perda mássica (%) da água quimicamente combinada do cimento Secar (51) em 7 e 28 dias de hidratação.**

Cromo (VI)%	7 dias			28 dias		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
0	1,92	1,75	18,94	1,99	1,87	18,31
0,5	1,42	1,86	17,80	1,76	1,80	18,66
1,0	2,02	1,30	16,96	2,19	2,40	18,35
2,5	1,92	1,99	10,08	2,48	2,57	16,53

Através da Tabela 25 fica evidenciado que aos 28 dias de hidratação as pastas contendo adições de cromo hexavalente apresentam quantidades mais próximas de hidratos formados (pico 3) em relação a pasta com 0% de cromo hexavalente, quando comparada com as pastas em idades de 7 dias de hidratação.

#### 4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X teve como objetivo identificar e confirmar as fases observadas nas análises de DTA e TG, bem como acompanhar as respectivas transformações ocorridas devido à adição de cromo hexavalente nos compostos cristalinos das pastas de cimento em 7 e 28 dias de hidratação.

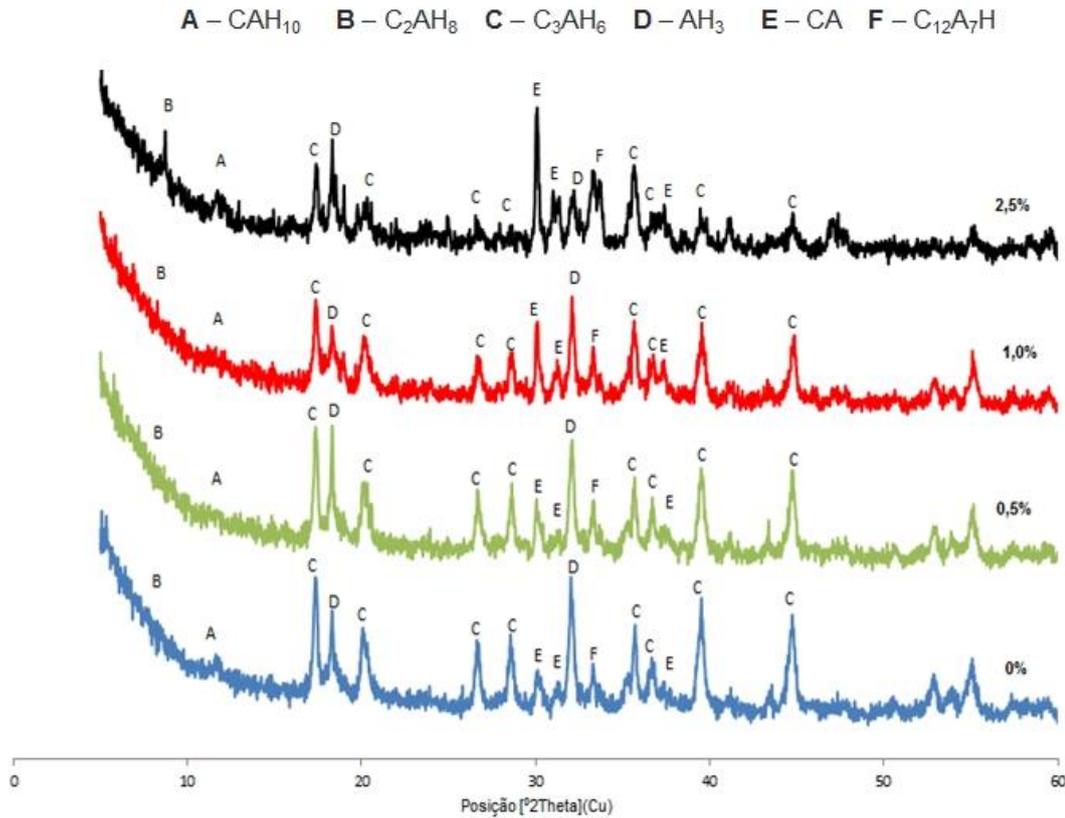
A seguir são apresentados os difratogramas das pastas dos cimentos Fondu, Secar (51) e cimento Portland (ARI) com as respectivas concentrações de dicromato de potássio.

Na Tabela 28, são apresentados os picos característicos registrados nos difratogramas dos cimentos Aluminosos baseados nos trabalhos de Luz e Pandolfelli (2011), Mostafa, Zaki, e Elkader (2012).

Tabela 26 - Picos característicos do cimento Aluminoso nos difratogramas

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Faixa de ocorrência do pico ( $2\theta$ )	Identificação hidratos
<b><i>Monoaluminato de cálcio hidratado</i></b>	CAH <sub>10</sub> (CaAl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O)	12,5.	A
<b><i>Aluminato dicálcico hidratado</i></b>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .8H <sub>2</sub> O)	8,1.	B
<b><i>Aluminato tricálcico hidratado</i></b>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O)	17,2; 26,5; 28,0; 36,3; 39,5; 45,4.	C
<b><i>Aluminato hidratado (gibbsita)</i></b>	AH <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O)	18,1; 24,2; 32,3.	D
<b><i>Aluminato de cálcio</i></b>	CA (CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	30,1; 31,2; 37,5.	E
<b><i>Heptaluminato dodecálcico hidratado</i></b>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> H (Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> .H <sub>2</sub> O)	33,0.	F

O difratograma representado na Figura 50 refere-se às pastas de cimento Aluminoso Fondu, contendo 0,5; 1,0; 0 e 2,5% de cromo (VI) em 7 dias de hidratação.



**Figura 50 – Difratoograma cimento Fondu com 7 dias de hidratação.**

A partir da Tabela 28 que traz os principais compostos cristalinos formados no processo de hidratação juntamente com suas faixas de ocorrência (pico característico) para cimento Aluminoso, identificaram-se na Figura 50 as principais fases. Nota-se que a adição de dicromato de potássio acarreta em um menor consumo da principal fase anidra CA representada pelo pico E de ocorrência em 30,1; 31,2; 37,5°, evidenciando o retardo da hidratação nas pastas com maiores concentrações do sal.

Já os picos referentes aos hidratos C (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) e D (AH<sub>3</sub>), sofrem um decréscimo em suas intensidades conforme aumento da concentração de cromo hexavalente. Essa característica também é confirmada pelas análises de DTA e TG citadas anteriormente.

Também se verifica que os picos A e B, que representam as fases metaestáveis de CAH<sub>10</sub> e C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> respectivamente, começam a ser observados nas pastas com maiores adições de cromo (VI) (1,0 e 2,5%). Essa característica pode estar ligada ao fato das reações de hidratação para ambas as pastas citadas ocorrerem de forma mais lenta e em temperaturas mais baixas, conforme observado

no avanço das idades de liberação de calor, obtido através dos ensaios de calorimetria de hidratação (Figura 40). Outra hipótese está relacionada ao efeito retardador do cromo hexavalente no processo de hidratação do cimento Aluminoso, retardando a conversão das fases metaestáveis em fases estáveis.

Na Figura 51, são apresentados os difratogramas para as pastas de 28 dias de hidratação do cimento Fondu contendo 0; 0,5; 1,0; e 2,5% de cromo (VI).

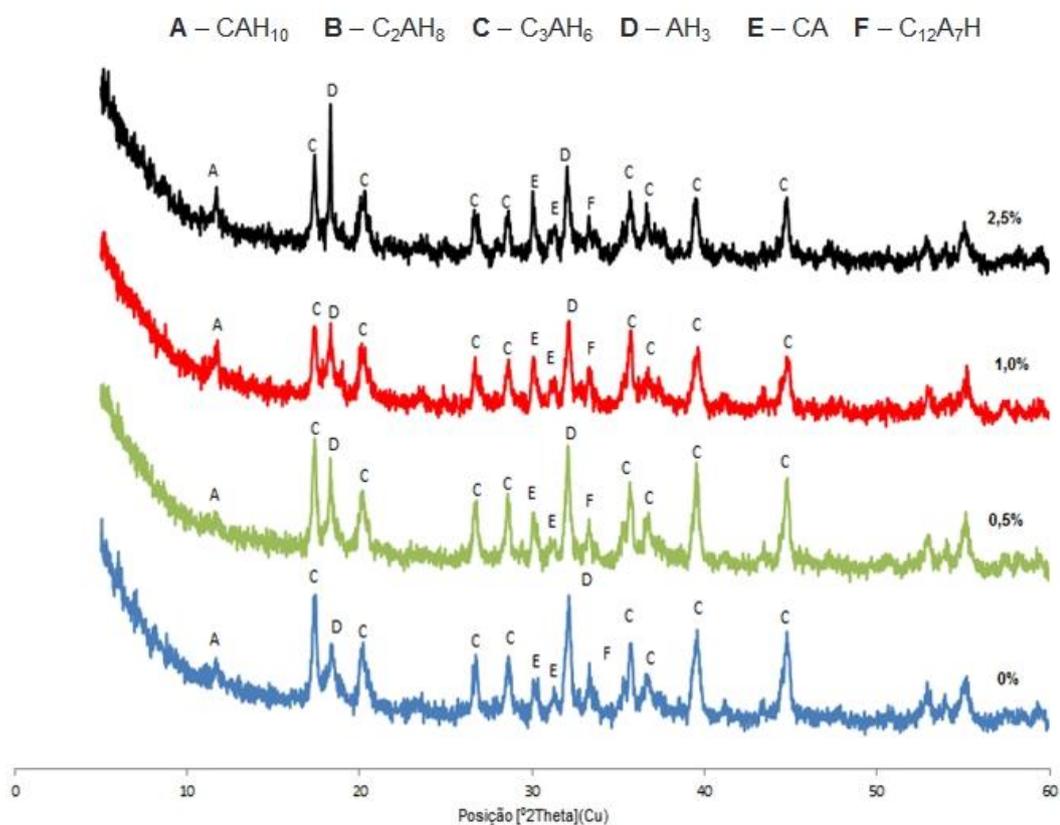


Figura 51 - Difratograma cimento Fondu com 28 dias de hidratação.

As fases citadas na Tabela 28 também são identificadas na Figura 51. Observa-se que o pico E, que representa o aluminato de cálcio (CA) registrado em  $30,1^\circ$  e  $30,2^\circ$ , tem sua intensidade aumentada com a adição do cromo, demonstrando que maiores concentrações de sal nas pastas tendem reduzir o consumo da fase anidra, evidenciando um retardo na formação dos compostos hidratados. Ao comparar as intensidades deste pico obtido nos difratogramas das pastas de cimento Fondu (Figuras 50 e 51) observa-se que as concentrações com

2,5% e 1,0% em 28 dias se assemelham mais à pasta de referência do que nas pastas com 7 dias.

Para os picos característicos dos hidratos de  $C_3AH_6$ ,  $AH_3$  e  $C_{12}A_7H$ , representados respectivamente por C, D e F, observa-se uma pequena redução em suas intensidades conforme aumento da concentração de cromo (VI), caracterizando um decréscimo na formação destes compostos. Essa redução é menos intensa do que a observada nas pastas com 7 dias de hidratação. Para as fases ( $C_3AH_6$  e  $AH_3$ ) esse mesmo comportamento é observado nas curvas de DTA e TG das Figuras 44 e 45.

Já as fases metaestáveis A ( $CAH_{10}$ ) e B ( $C_2AH_8$ ) anteriormente observadas nas pastas com concentração de 2,5 e 1,0% em 7 dias de hidratação (Figura 50), evidenciam uma situação diferente em 28 dias. Constata-se através da Figura 51 que o avanço da idade de hidratação acarreta no desaparecimento do pico de aluminato dicálcico hidratado ( $C_2AH_8$ ) e na redução do pico de monoaluminato de cálcio hidratado ( $CAH_{10}$ ), provavelmente relacionado à conversão destes nas fases cúbicas de  $C_3AH_6$  (pico C) e  $AH_3$  (pico D). Na Figura 52, que compara a pasta de 2,5 aos 7 e 28 dias é possível perceber essa conversão de fases .

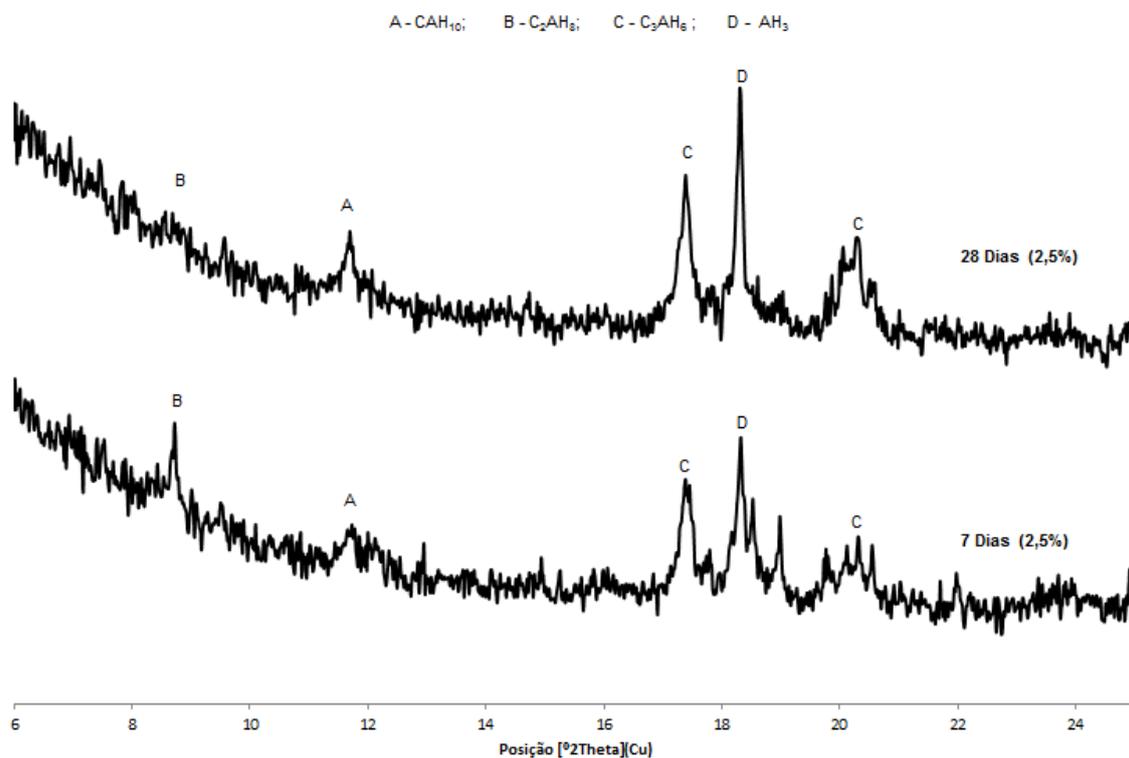
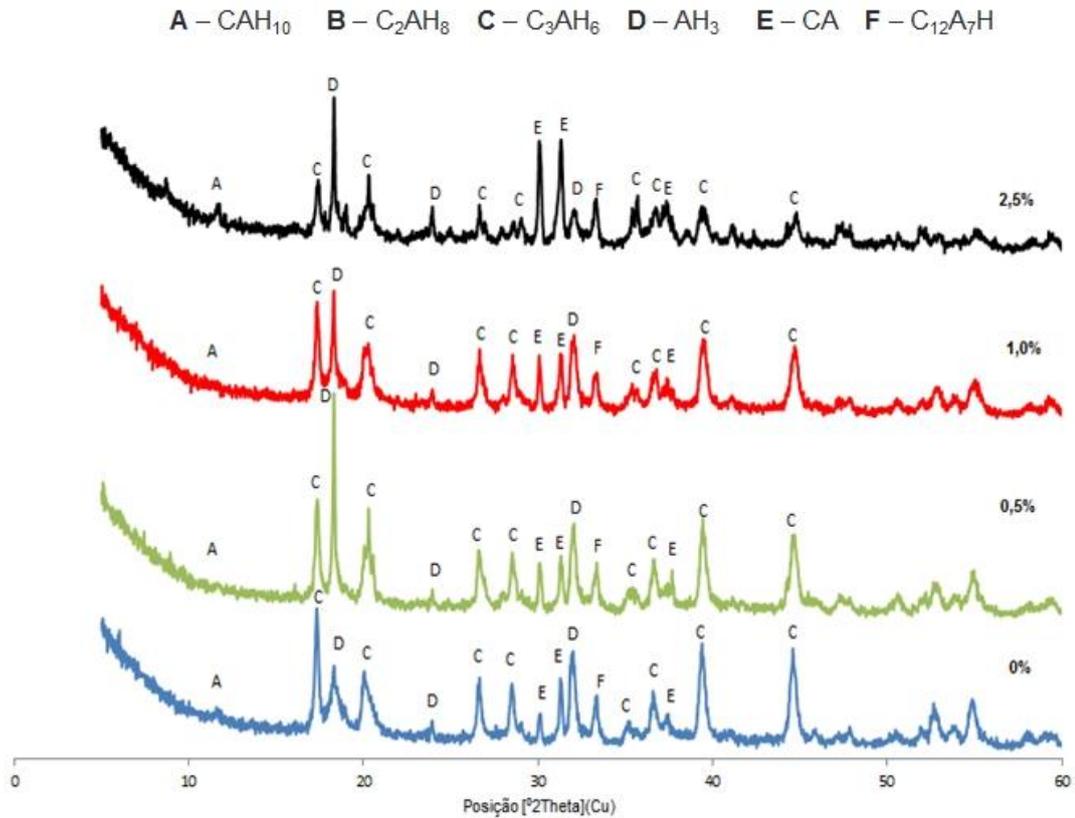


Figura 52 - Sobreposição difratogramas das pastas de cimento Fondu contendo 2,5% de cromo (VI) aos 7 e 28 dias de hidratação.

Nas Figuras 53 e 54 são apresentados os difratogramas do cimento Secar (51), em 7 e 28 dias de hidratação (respectivamente). As concentrações de dicromato de potássio foram iguais às adicionadas para o cimento Fondu.



**Figura 53 - Difratoograma cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação.**

Na Figura 53 foram identificadas as fases hidratadas citadas na Tabela 28. O pico E (CA) de ocorrência em aproximadamente  $30,1$  e  $31,2^\circ$  refere-se à fase anidra não consumida na hidratação, de modo que sua intensidade aumenta conforme acréscimo da concentração de dicromato de potássio.

Para as fases representadas pelos picos C ( $C_3AH_6$ ) e D ( $AH_3$ ), observa-se que o aumento da concentração de cromo reduz as suas intensidades, caracterizando a menor formação desses hidratos nas pastas com 2,5% em relação à referência (contendo 0% de cromo). Essa característica também é observada nas curvas termo diferenciais do cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação (Figura 47).

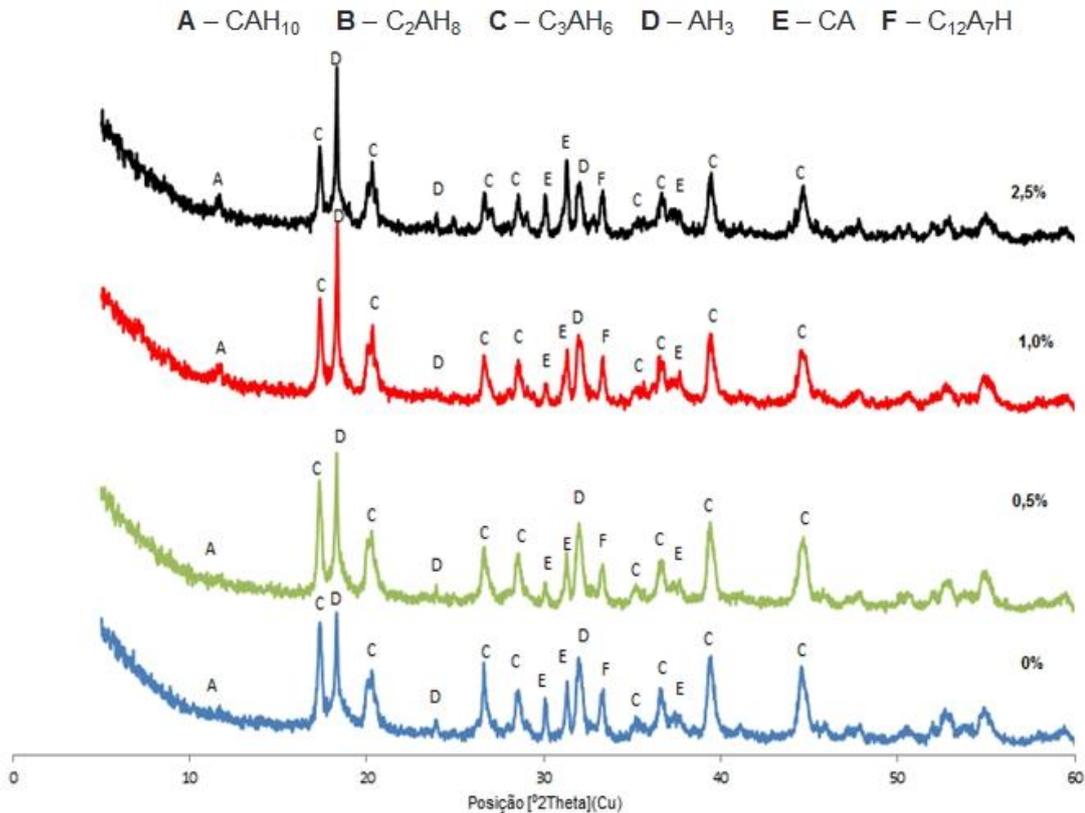


Figura 54 - Difratoograma cimento Secar (51) com 28 dias hidratação.

Na Figura 54 os picos característicos de  $C_3AH_6$ ,  $AH_3$  e  $C_{12}A_7H$  (C, D e F respectivamente), sofrem uma pequena redução em suas intensidades conforme aumento gradual da concentração de dicromato de potássio. A pasta que apresenta menor formação dos compostos é a contendo 2,5% de cromo (VI), entretanto essa redução em intensidade dos picos não é tão grande quanto a observada nas pastas com 7 dias de hidratação (Figura 53).

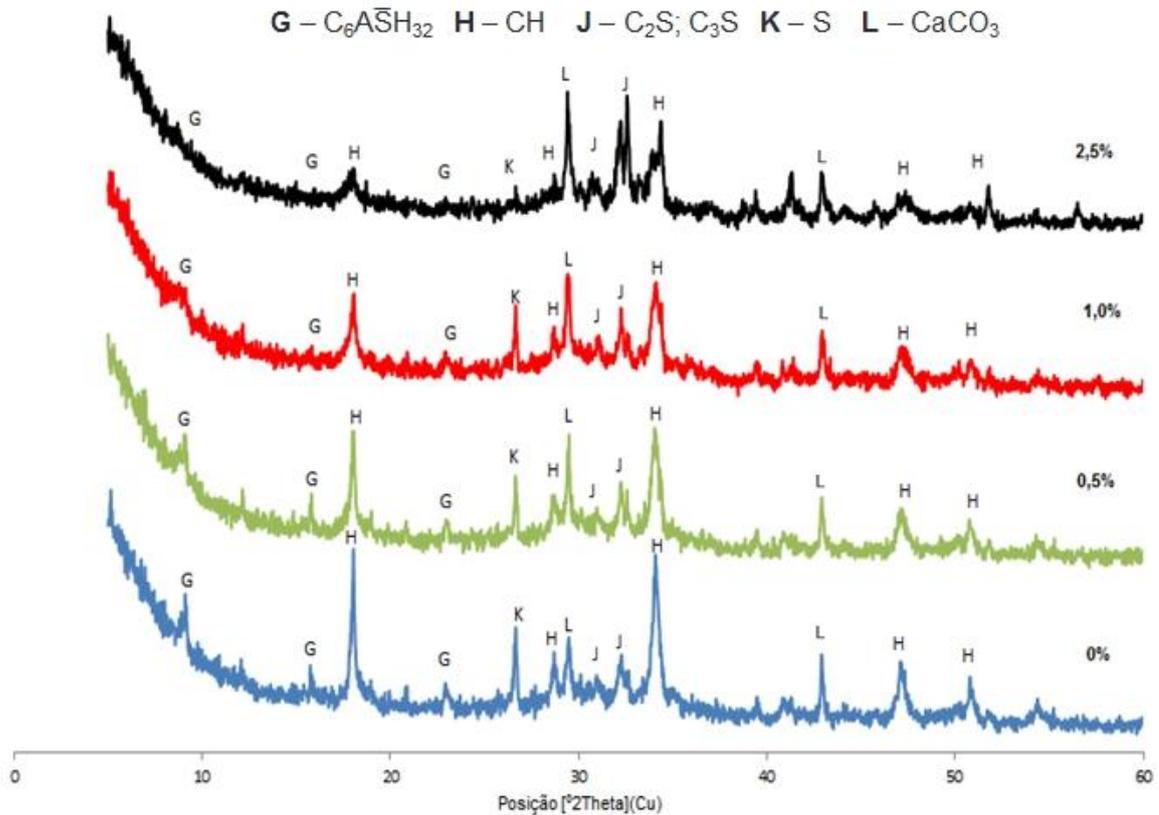
Também se verifica que os picos da fase não consumida (E) no processo de hidratação é mais intenso nas pastas contendo 1,0 e 2,5% de cromo hexavalente.

Para a identificação das estruturas cristalinas na pasta de cimento Portland, são apresentados na Tabela 29 os principais picos relacionados a estas fases conforme descrito pelos autores Voglis et al. (2005) e Veiga e Gastaldini (2012).

Tabela 27 - Picos característicos do cimento Portland.

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Faixa de ocorrência do pico (°)	Identificação hidratos	Espécies identificadas em função do tempo de hidratação	
				7 dias	28 dias
<b>Etringita</b>	C <sub>6</sub> ASH <sub>32</sub> Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SiO <sub>2</sub> .32H <sub>2</sub> O	9,1; 16,2; 23,4; 41,0.	G	X	X
<b>Portlandita</b>	CH Ca(OH) <sub>2</sub>	18,0; 28,5; 34,1; 47,0; 51,2.	H	X	X
<b>Alita e Belita</b>	C <sub>3</sub> S - Ca <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SiO) C <sub>2</sub> S - Ca <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SiO	30,0; 32,1.	J	X	X
<b>Quartzo</b>	S SiO <sub>2</sub>	26,6.	K	X	X
<b>Calcita</b>	CaCO <sub>3</sub>	29, 4; 42,8.	L	X	X

A Figura 54, apresenta o difratograma da pasta de cimento Portland (ARI) com 7 dias de hidratação e adições de (0; 0,5; 1,0; 2,5%) de cromo (VI).

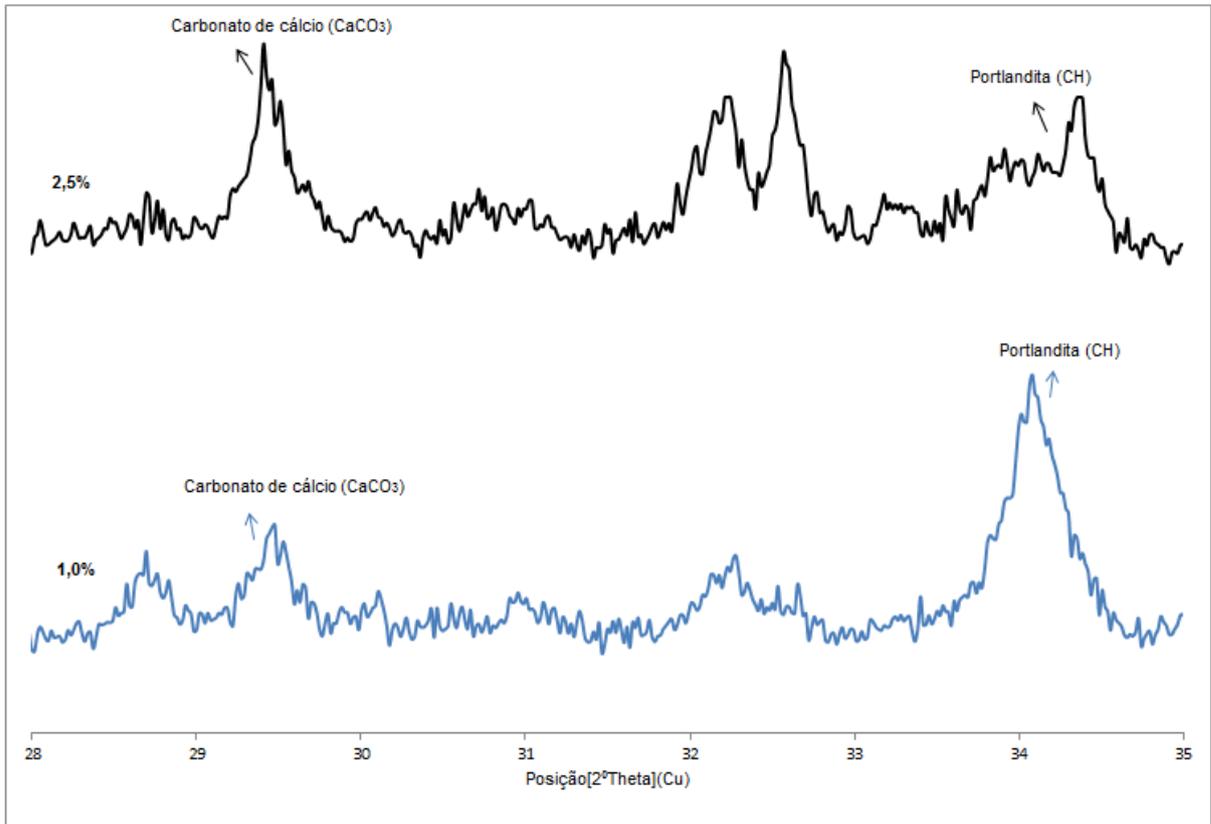


**Figura 55 - Difratoograma cimento Portland 7 dias hidratação.**

Através da Figura 55, pode-se identificar como fases não consumidas no processo de hidratação a Alita ( $C_3S$ ), Belita ( $C_2S$ ). Nota-se também que as maiores intensidades dos picos característicos são registradas para a pasta com concentração de 2,5% de cromo hexavalente. Esse comportamento caracteriza um retardo na formação de hidratos decorrente da adição do sal de cromo.

Para os hidratos  $C_6\bar{A}SH_{32}$  e CH comportamento contrário é observado em relação a seus picos, uma vez que a intensidade destes reduz conforme aumento da concentração do sal, evidenciando a menor formação dessas fases. Esse mesmo comportamento é observado para a fase (S), de modo que a pasta contendo 2,5% de cromo praticamente não apresenta este pico em  $26,6^\circ$ .

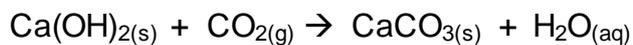
Outro fator de importância está relacionado ao aumento nas intensidades do pico L com base na adição de cromo hexavalente (Figura 56), cuja, formação está diretamente ligada a carbonatação da portlandita decorrente da difusão do dióxido de carbono (atmosférico), através dos poros da pasta de cimento conforme citado por Peter, et al. (2008), os quais reagem com o  $Ca(OH)_2$  (portlandita) gerando  $CaCO_3$ .



**Figura 56 – Difratograma das pastas de cimento Portland aos 7 dias hidratação contendo 0 e 2,5% de cromo (VI).**

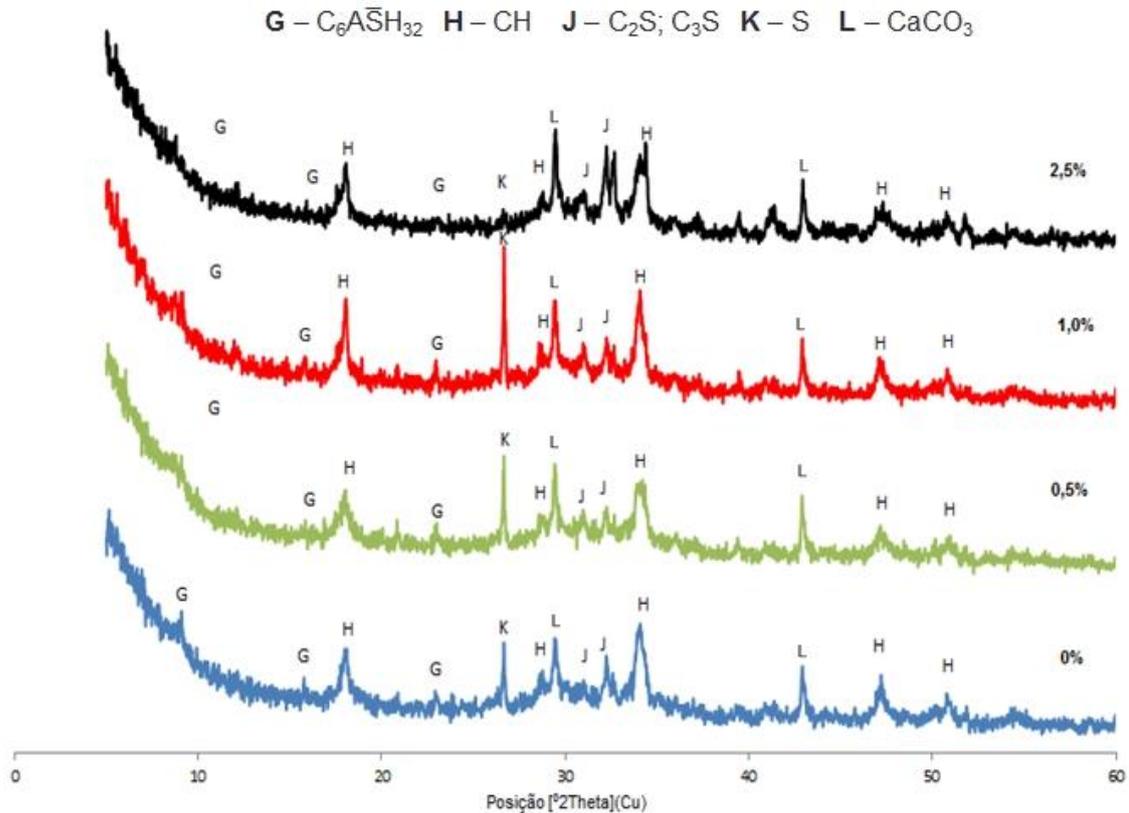
O gráfico da Figura 56 evidencia que na pasta com 2,5% de cromo hexavalente a carbonatação da portlandita ocorre mais intensamente do que na pasta de referência.

A Equação 17 representa a reação de carbonatação da portlandita.



**Equação 17**

Os difratogramas para as pastas de 28 dias de hidratação do cimento Portland (ARI) são apresentados na Figura 57, contendo as mesmas quantidades de dicromato de potássio citadas anteriormente.



**Figura 57 - Difratoograma cimento Portland 28 dias de hidratação.**

Os compostos hidratados da Figura 57 apresentam semelhança com as fases cristalinas observadas na Figura 55, diferenciando apenas em intensidade.

Um decréscimo na formação dos hidratos referentes à Etringita e Portlandita (picos G e H respectivamente) é observado conforme o aumento da concentração do sal de cromo (VI), de forma que sua maior redução acontece na pasta contendo 2,5% de cromo hexavalente.

Para as fases não consumidas representadas pelos picos J ( $C_2S$  e  $C_3S$ ) a adição de cromo hexavalente inibe o seu consumo, de forma que a pasta contendo 2,5% de cromo apresenta maiores intensidades.

Também é observado um leve aumento na intensidade do pico L ( $CaCO_3$ ) conforme aumento da concentração de dicromato de potássio mostrando, comportamento semelhante ao citado na Figura 56 e Equação 17.

Já quando comparado os dois difratogramas das pastas de cimento Portland (ARI) de 7 e 28 dias (Figura 55 e 57), verifica-se que as pastas de 28 dias apresentam menores variações nas intensidades de seus picos.

#### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com o objetivo de identificação da morfologia das fases hidratadas observadas nas análises de DRX e DTA, as pastas dos cimentos Aluminosos Fondu e Secar (51) com 28 dias de hidratação foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As Figuras 58, 59, 60 e 61 apresentam as micrografias das pastas de cimento Fondu com 0,5; 1,0; 0 e 2,5% de cromo (VI). Nelas são identificadas, as morfologias dos hidratos de  $CAH_{10}$  (monoaluminato de cálcio hidratado) de estrutura formada por pinacóides hexagonais,  $C_2AH_8$  (aluminato dicálcico hidratado) de morfologia filamentosa,  $C_3AH_6$  (aluminato tricálcico hidratado) e  $AH_3$  cristalino (gibbsita cristalina) de estruturas cúbicas além da identificação de vazios.

A composição química obtida via análise de EDS também é apresentada nas imagens.

Na Figura 58, mostra a presença de vazio e as estruturas de  $C_3AH_6$  e  $AH_3$  de morfologia cúbica. A composição química geral da amostra é expressa através da análise de EDS, evidenciando a presença C, Al, O, Si, Ca, Ti e Fe.

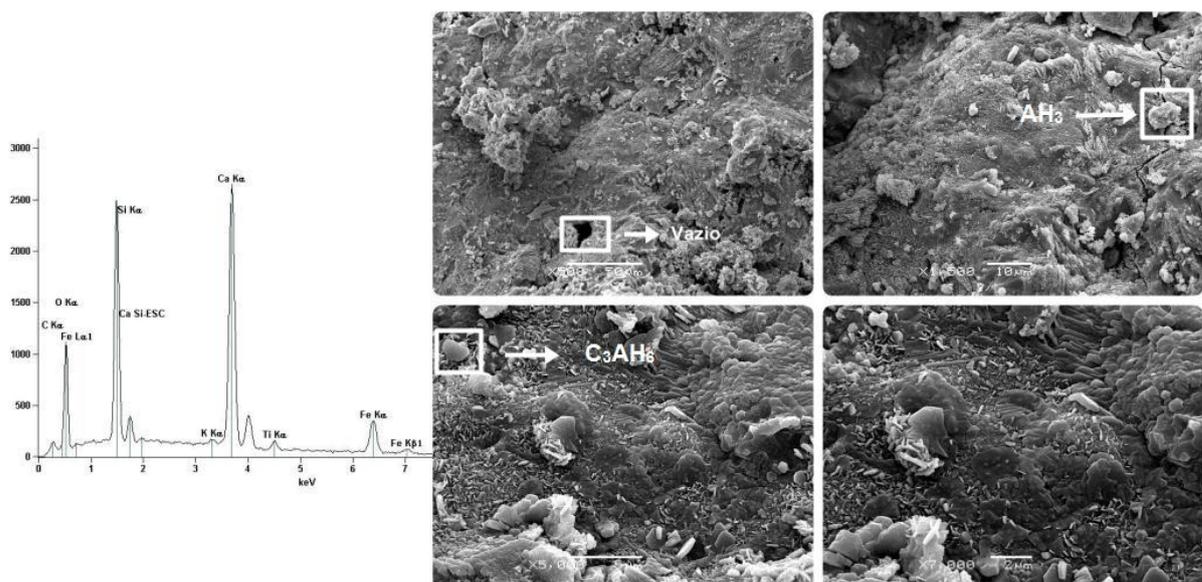


Figura 58 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 0% de dicromato de potássio.

A Figura 59 representa a micrografia da pasta de cimento Fondu, contendo 0,5% de cromo hexavalente. Notam-se as estruturas cúbicas condizentes ao aluminato tricálcico hidratado. A análise de EDS possibilitou a identificação de uma pequena concentração de Cr, além dos elementos já citados na Figura 57.

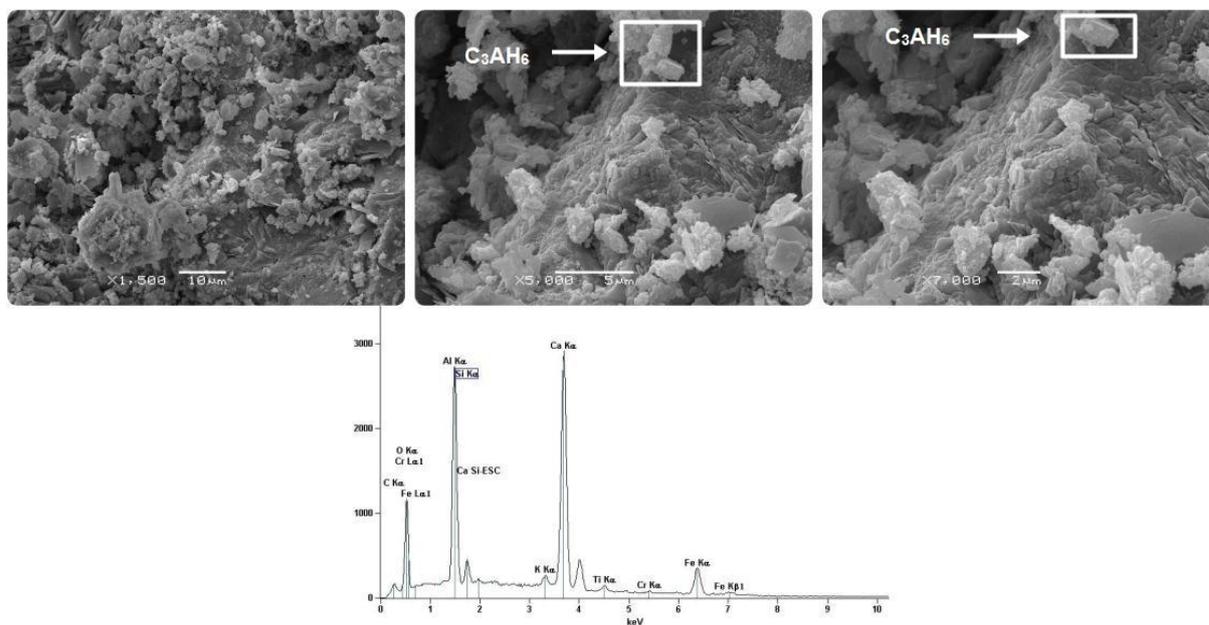


Figura 59 - Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 0,5% de dicromato de potássio.

A Figura 60 apresenta a micrografia da pasta de cimento Fondu com 1,0% de cromo (VI). É possível identificar a formação da estrutura filamentosa de  $C_2AH_8$ , bem como, observar a presença de vazios na estrutura da pasta. A análise de EDS semelhante ao descrito na Figura 59 identifica uma pequena concentração de cromo em sua estrutura.

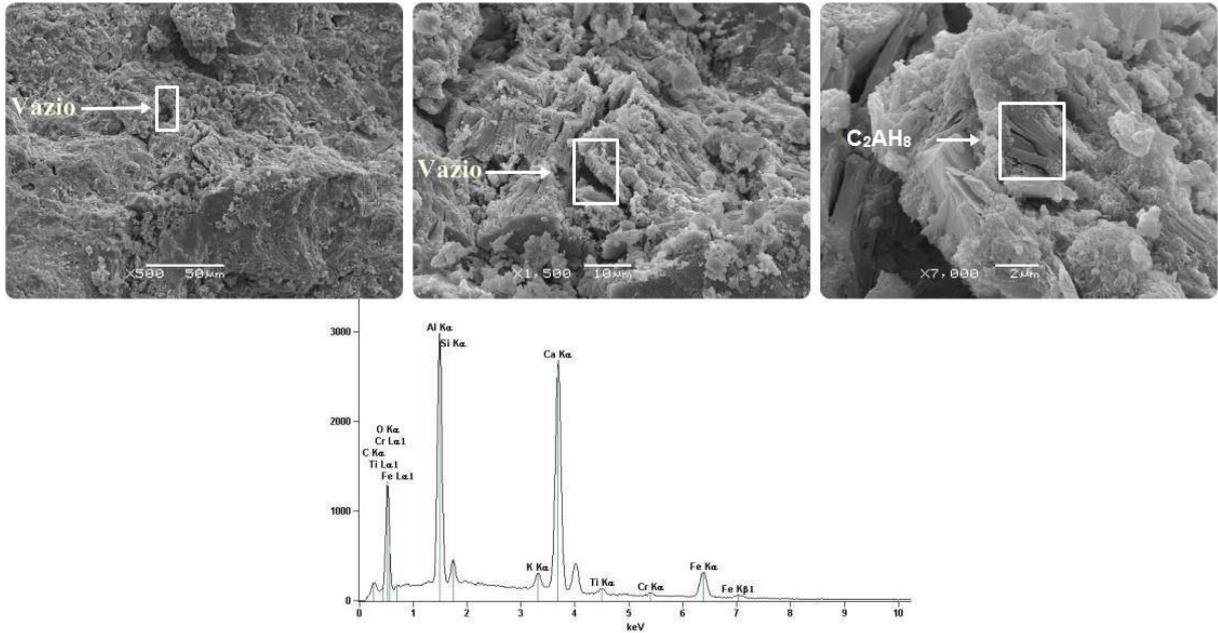


Figura 60 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 1,0% de dicromato de potássio.

A Figura 61 representa a micrografia da pasta com 2,5% de dicromato de potássio, nela fica evidenciada a estrutura de CAH<sub>10</sub>, além da presença de vazio. A composição química da pasta é apresentada no gráfico de EDS, sendo semelhante ao já descrito anteriormente.

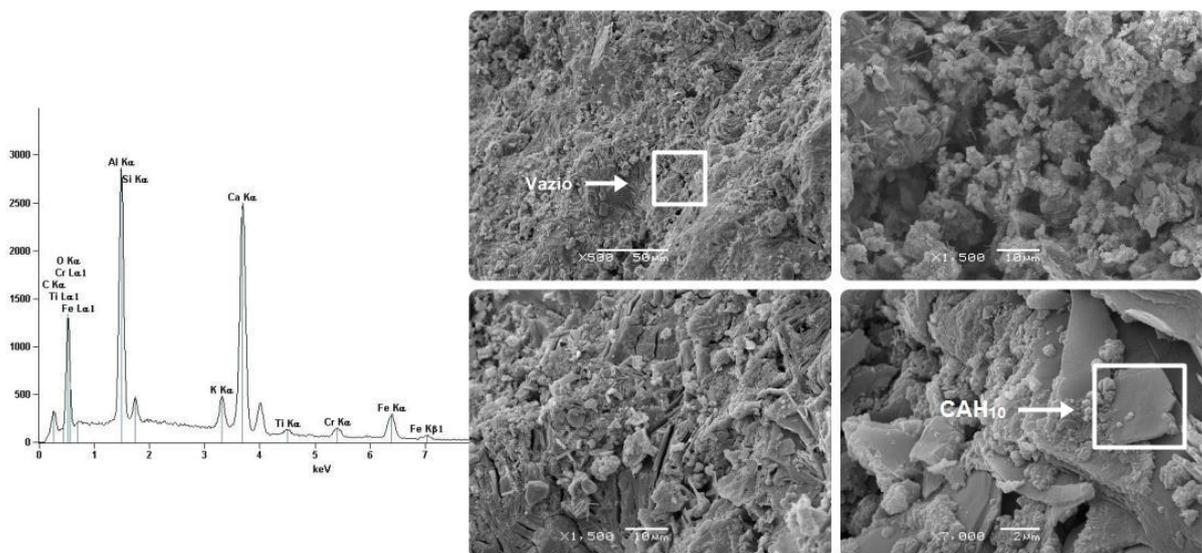


Figura 61 – Micrografia da pasta de cimento Fondu contendo 2,5% de dicromato de potássio.

Da Figura 62 a 65 são apresentadas as micrografias das pastas do cimento Secar (51) com as respectivas adições de dicromato de potássio.

A pasta de referência do cimento Secar (51) é apresentada na Figura 62. A estrutura de  $CAH_{10}$  é identificada. A composição química geral da amostra é expressa através da análise de EDS, evidenciando a presença C, Al, O, Si, Ca, Ti e Fe.

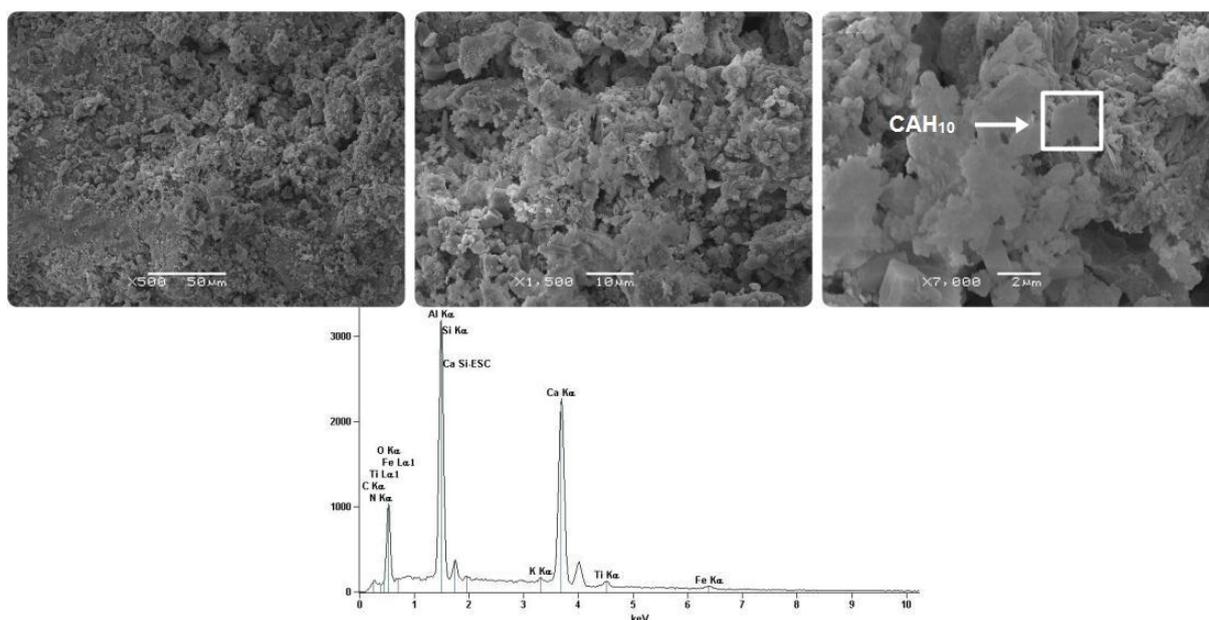


Figura 62 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 0% de dicromato de potássio.

Na Figura 63 apresentam-se as estruturas da pasta de cimento Secar (51) contendo 0,5% de cromo hexavalente, nela são identificadas as fases de  $AH_3$  e  $C_2AH_8$  de morfologia filamentosa. Identifica-se através da análise de EDS uma pequena concentração de cromo.

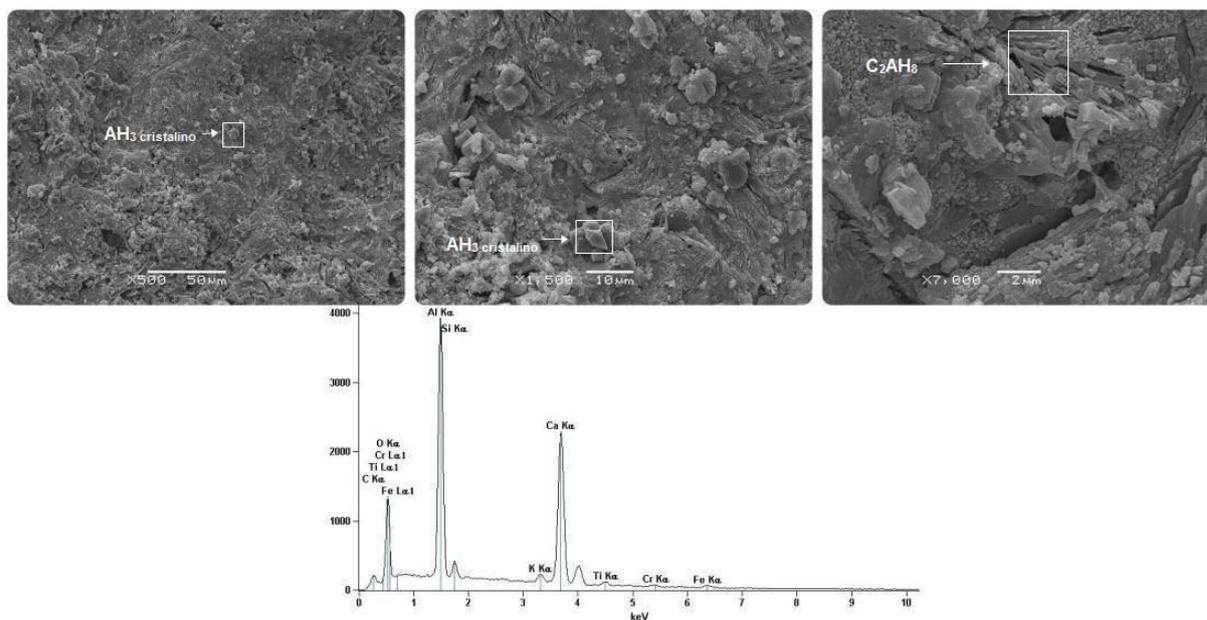


Figura 63 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 0,5% de dicromato de potássio.

As micrografias das pastas de cimento Secar (51) contendo 1,0% e 2,5% de dicromato de potássio estão representadas na Figura 64 e 65. São identificadas as estruturas cúbicas estáveis de  $C_3AH_6$  e  $AH_3$  cristalino. Na análise de EDS os compostos citados na Figura 62 são identificados, juntamente com uma pequena concentração de cromo e potássio.

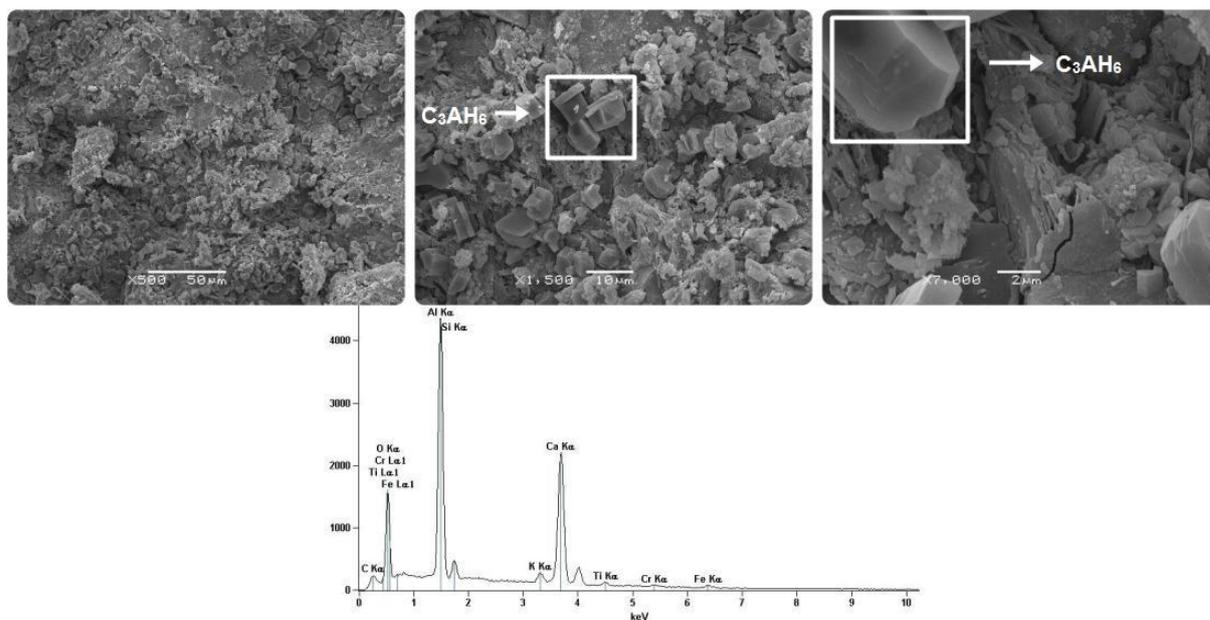


Figura 64 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 1,0% de dicromato de potássio.

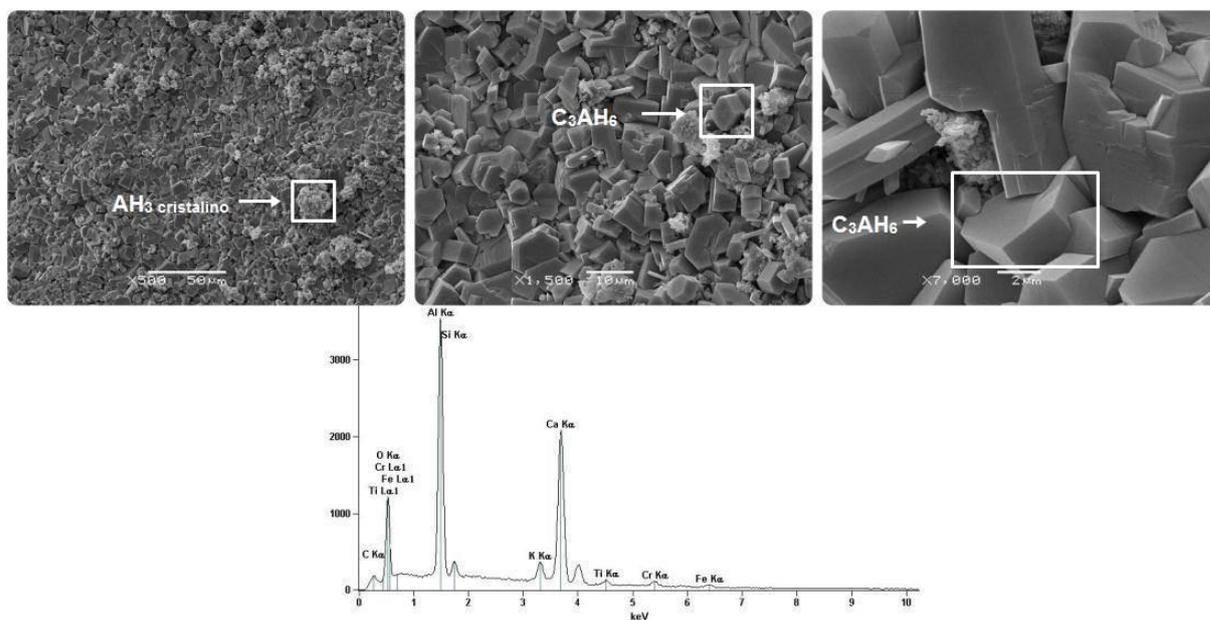
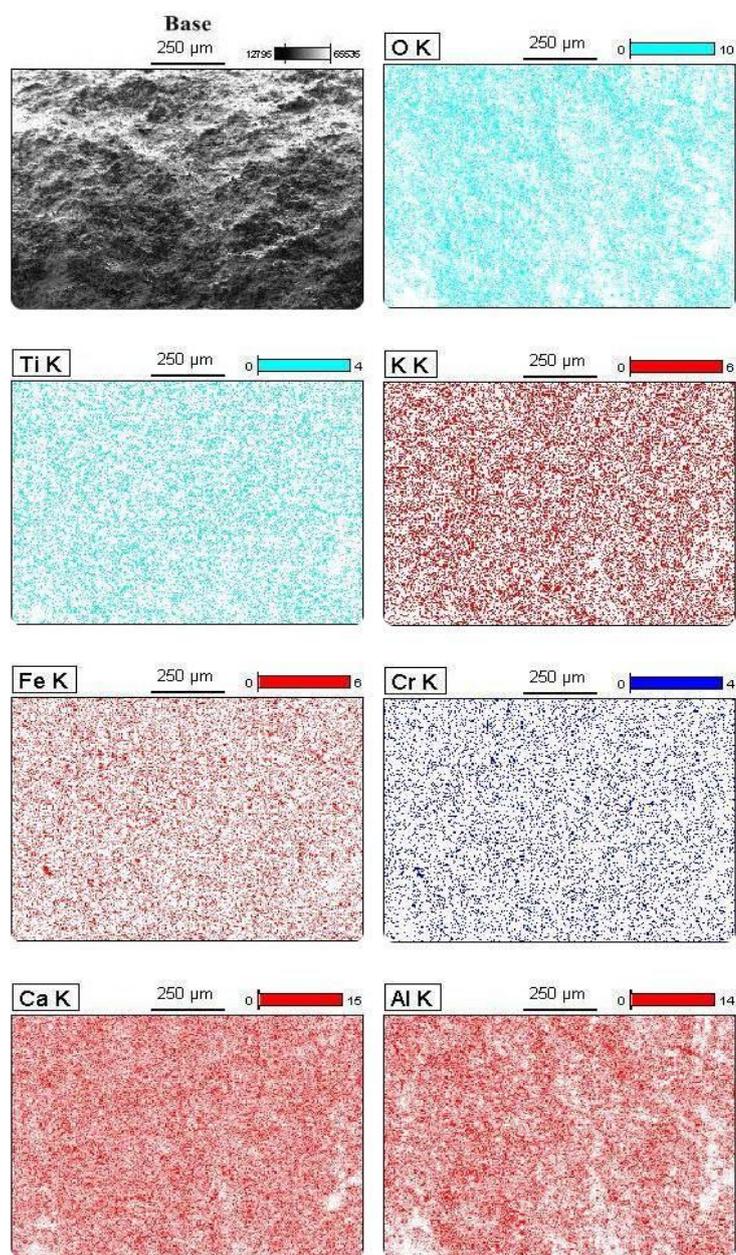


Figura 65 – Micrografia da pasta de cimento Secar (51) contendo 2,5% de dicromato de potássio.

Para verificação da distribuição dos componentes químicos na estrutura do cimento (homogeneidade da mistura cimento/sal/água) realizou-se o mapeamento microestrutural da pasta. Devido ao alto custo da análise e elevado tempo para o

processo de mapeamento, o estudo foi realizado somente na pasta de cimento Fondu contendo 0,5% de cromo (VI). As micrografias são representadas na Figura 66.



**Figura 66 - Micrografias análise química via mapeamento da amostra de cimento Fondu contendo 0,5% de dicromato de potássio.**

Através do mapeamento dos compostos químicos por intermédio de análise de EDS apresentado na Figura 66, fica evidenciada a homogeneidade na distribuição dos elementos químicos na pasta hidratada do cimento Aluminoso.

## 4.2 ESTUDO ARGAMASSA

### 4.2.1 Determinação do pH das argamassas

Os valores obtidos para as medições de potencial de hidrogênio das argamassas de cimento Fondu, Secar (51) e Portland (ARI) com as respectivas adições de dicromato de potássio estão apresentadas na Tabela 28.

**Tabela 28 - Valores de pH das argamassas dos cimento Fondu, Secar (51) e Portland (ARI).**

Cimento	pH Argamassas com as respectivas concentrações Cr(VI)			
	0%	0,5%	1,0%	2,5%
Fondu	11,79	10,47	10,35	9,71
Secar (51)	11,50	10,65	10,10	9,70
Portland (ARI)	12,60	12,50	12,47	12,36

Identifica-se na Tabela 28 um pequeno decréscimo nos valores do pH dos três cimentos estudados. A diminuição dos valores de pH está diretamente ligada ao aumento nas concentrações de dicromato de potássio, sendo que quanto maior a concentração do sal menor é o valor do pH da mistura.

Observa-se também que as quantidades de dicromato de potássio incorporada nas argamassas não foram suficientes para causar mudanças no caráter básico dos cimentos, fator de extrema relevância, uma vez que estudos apontam que em pH alcalino existe a possibilidade da redução do cromo (VI) a cromo (III) devido a presença de óxidos de ferro e aluminatos (KINDNESS; MACIAS; GLASSER, 1994).

Outro aspecto importante, é que a adição do sal de cromo (VI) nos cimentos Aluminosos acarretaram maiores quedas de pH do que a mesma adição em cimento Portland.

#### 4.2.2 Resistência compressão

Os valores médios de resistência e as relações estatísticas descritivas das argamassas estudadas, bem como suas análises de variância (ANOVA) estão apresentados no APÊNDICE A deste trabalho.

Os gráficos obtidos pelo ensaio de resistências à compressão das argamassas de cimento Fondu contendo 0; 0,5; 1,0 e 2,5% de cromo (VI) com base na adição do sal ( $K_2Cr_2O_7$ ) nas idades de 7, 28, 90 e 180 dias de hidratação são apresentados na Figura 67.

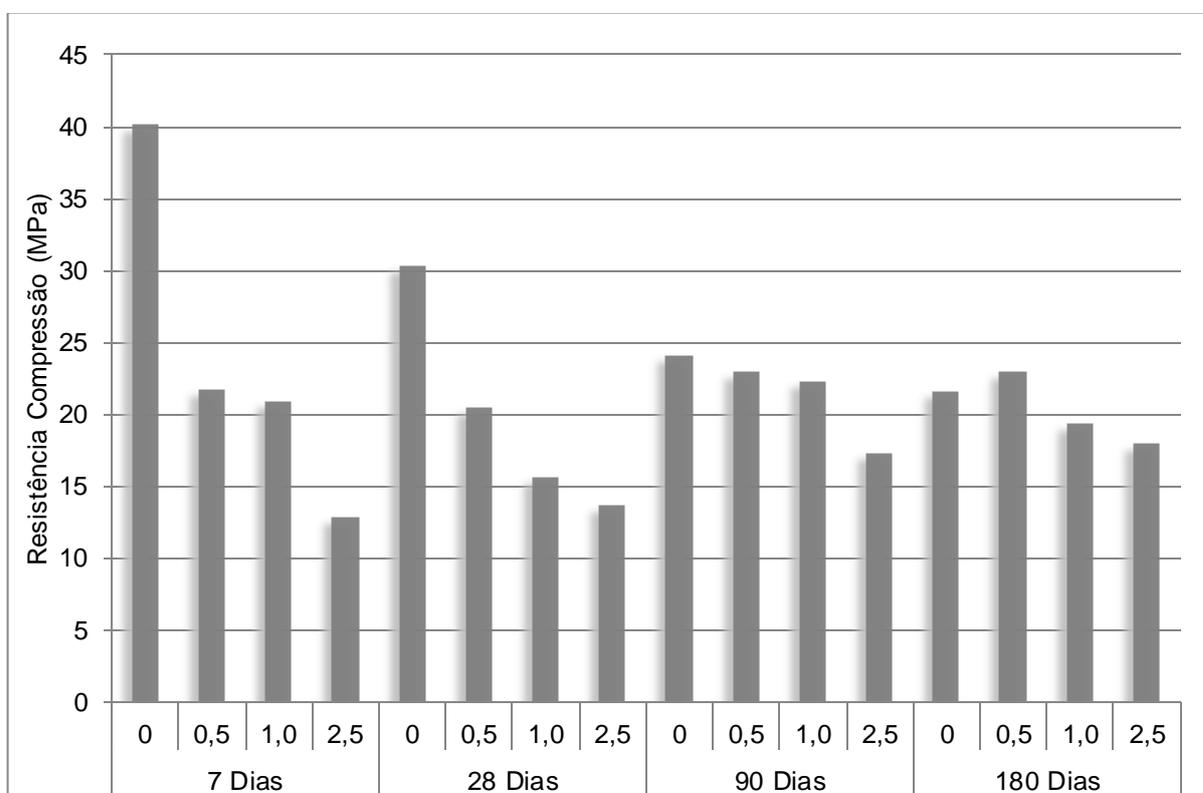


Figura 67 - Resistência à compressão das argamassas de cimento Fondu.

Para verificar se as médias de resistência mecânica foram ou não significativamente diferentes entre si, foi realizada análise de variância (ANOVA) e teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) para cada idade estudada. Os testes de análise de variância estão apresentados em APÊNDICE A.

A Tabela 29 traz o teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 7 dias de hidratação. Em vermelho são

apresentadas as médias com diferenças significativas a um nível de 95% de confiança.

**Tabela 29 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 7 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,000197	0,000196	0,000195
0,5	0,000197		0,978482	0,019743
1,0	0,000196	0,978482		0,033711
2,5	0,000195	0,019743	0,033711	

Através da Tabela 29, é possível verificar que as argamassas com 0 e 2,5% de cromo (VI) apresentam valores médios de resistência a compressão significativamente diferente das demais amostras. Esta última apresentando queda próxima de 68%. Já para as argamassas com 0,5 e 1,0% de cromo (VI) diferenças significativas entre as duas não são observadas de modo que a queda de resistência em relação à referência se dá em aproximadamente 44%. Essa correlação é apresentada de maneira visual no gráfico da Figura 68.

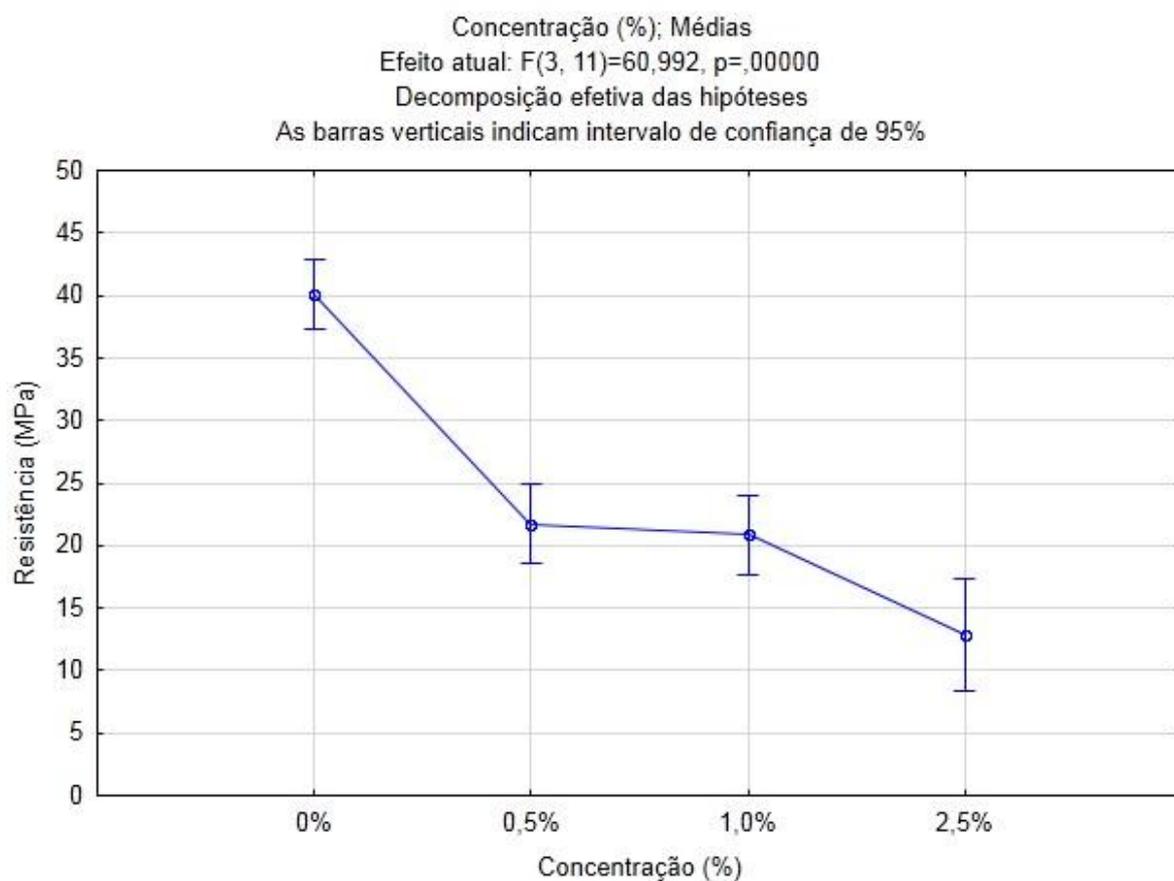
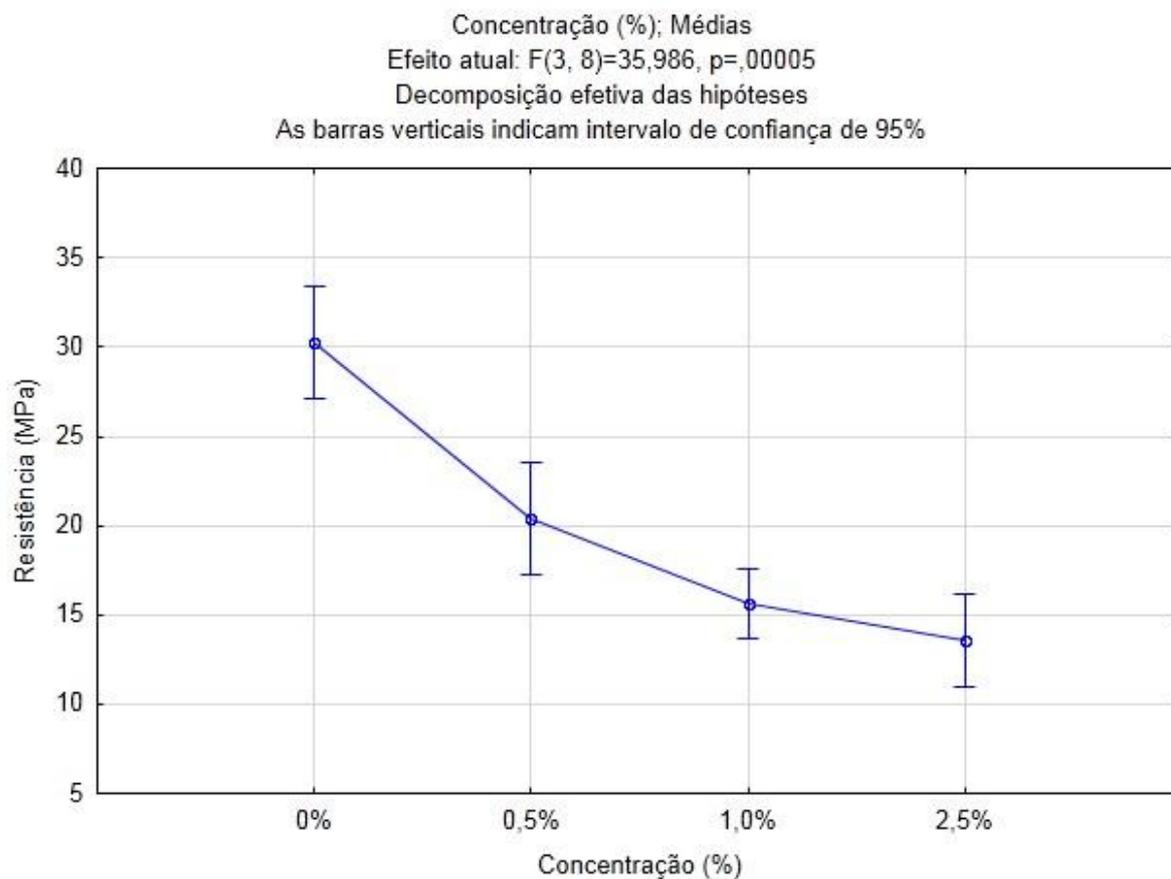


Figura 68 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Fondu.

Na Tabela 30 e Figura 69 é apresentada a comparação múltipla de médias (teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 28 dias de hidratação.

Tabela 30 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 28 dias.

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,004018	0,000278	0,000261
0,5	0,004018		0,069636	0,019450
1,0	0,000278	0,069636		0,500589
2,5	0,000261	0,019450	0,500589	



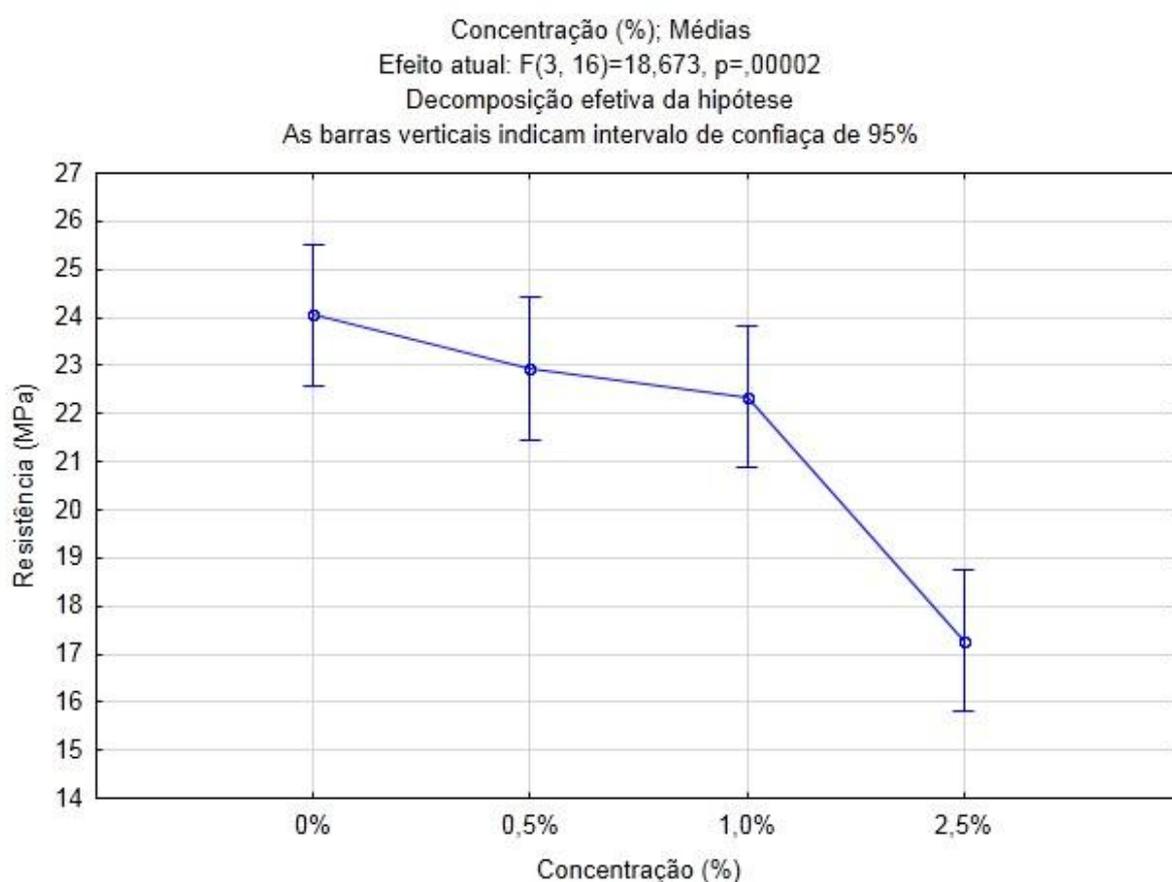
**Figura 69 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Fondu.**

A partir da Tabela 30 e Figura 69 verifica-se que a menor adição de 0,5% de cromo (VI) acarreta em uma queda significativa da resistência a compressão em relação a pasta de referência valor esse próximo de 33%. Esse valor de resistência volta a cair significativamente com a adição de 2,5% de cromo, redução essa de 55% (relação à referência). A argamassa com 1,0% de cromo não apresenta diferença significativa para as amostras com adição de 0,5 e 2,5%.

Os dados de comparação múltipla de médias (teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 90 dias de hidratação são apresentados na Tabela 31 e Figura 70.

**Tabela 31 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 90 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,672449	0,332592	0,000197
0,5	0,672449		0,927259	0,000321
1,0	0,332592	0,927259		0,000658
2,5	0,000197	0,000321	0,000658	



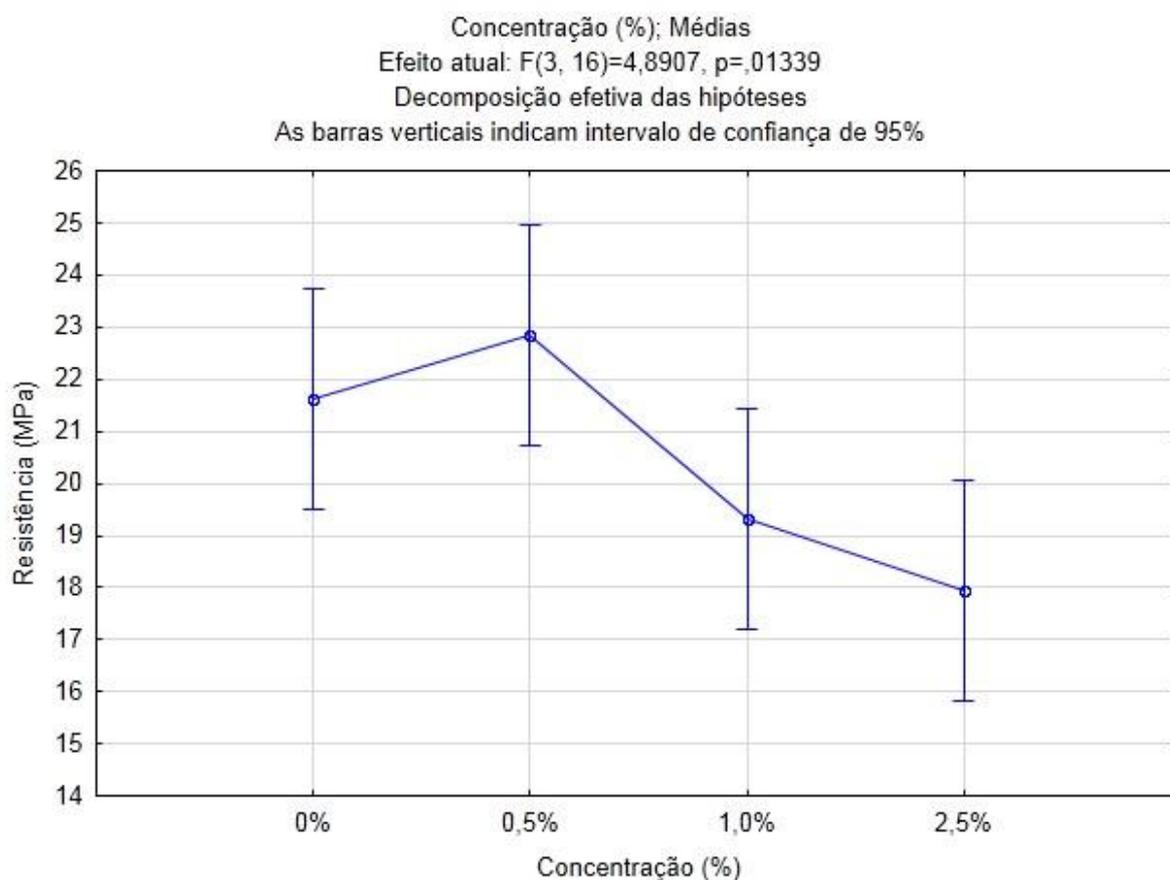
**Figura 70 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Fondu.**

A Figura 70 e Tabela 31 indicam que os valores médios das resistências à compressão da argamassa de referência (0% cromo) e das argamassas contendo 0,5 e 1,0% de cromo hexavalente não apresentam diferença significativa entre si. Já a adição de 2,5% de cromo acarretou em uma queda significativa de 28%.

Na Tabela 32 e Figura 71 estão apresentados os dados referentes ao teste de Tukey para as argamassas com 180 dias de hidratação.

**Tabela 32 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Fondu com 180 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,815155	0,398005	0,083003
0,5	0,815155		0,098851	0,015051
1,0	0,398005	0,098851		0,764785
2,5	0,083003	0,015051	0,764785	



**Figura 71 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Fondu.**

Através da Figura 71 e Tabela 32, verifica-se que os valores médios da resistência à compressão da argamassa 0,5 e 2,5% apresentam diferenças significativas a um nível de 95% de confiança, sendo a argamassa com 2,5% de cromo a que apresenta menor valor. A queda de resistência da argamassa com 2,5% é de 22% em relação à de 0,5%. As demais correlações de valores de resistência média não apresentam diferenças significativas.

É possível verificar com base nos resultados obtidos para os ensaios de compressão do cimento Fondu, que as adições de dicromato de potássio apresentaram reduções significativas nos valores de resistência, possivelmente decorrente da inibição na formação de fases hidratadas conforme descrito nos ensaios de DRX e DTA.

Na Figura 72, são apresentados os resultados dos ensaios de resistências à compressão para as argamassas de cimento Secar (51) com suas respectivas adições de ( $K_2Cr_2O_7$ ).

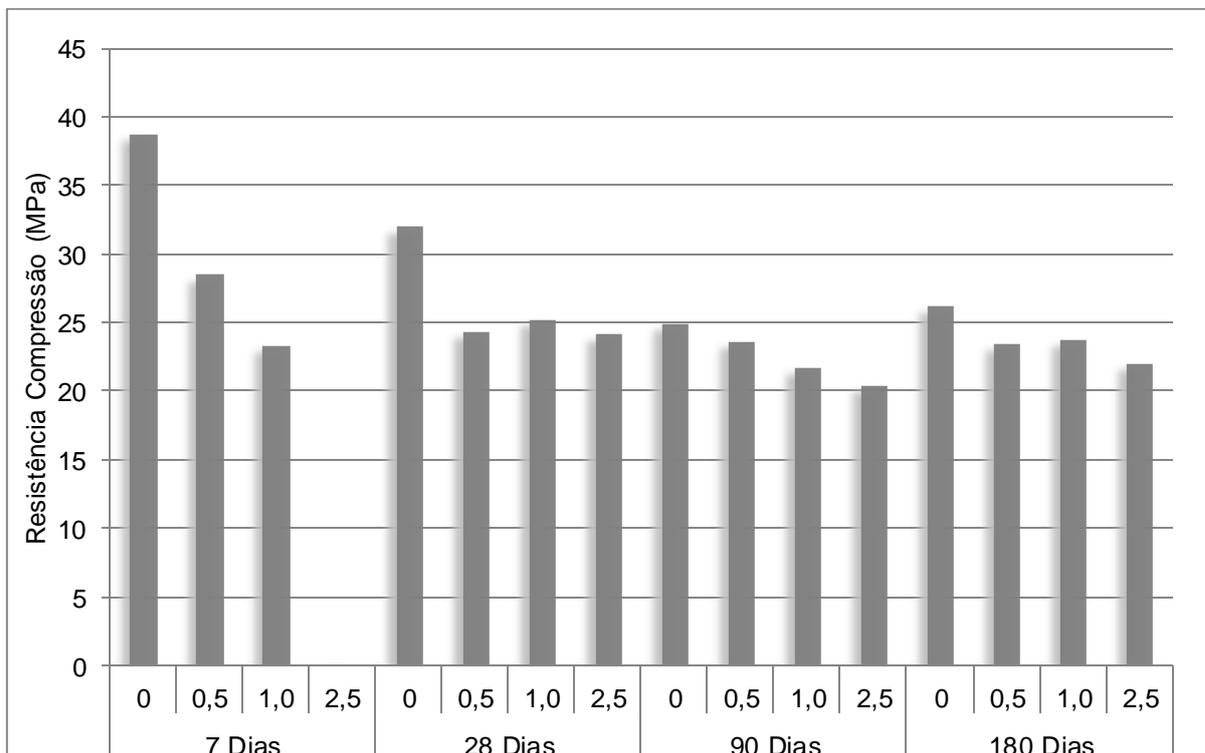
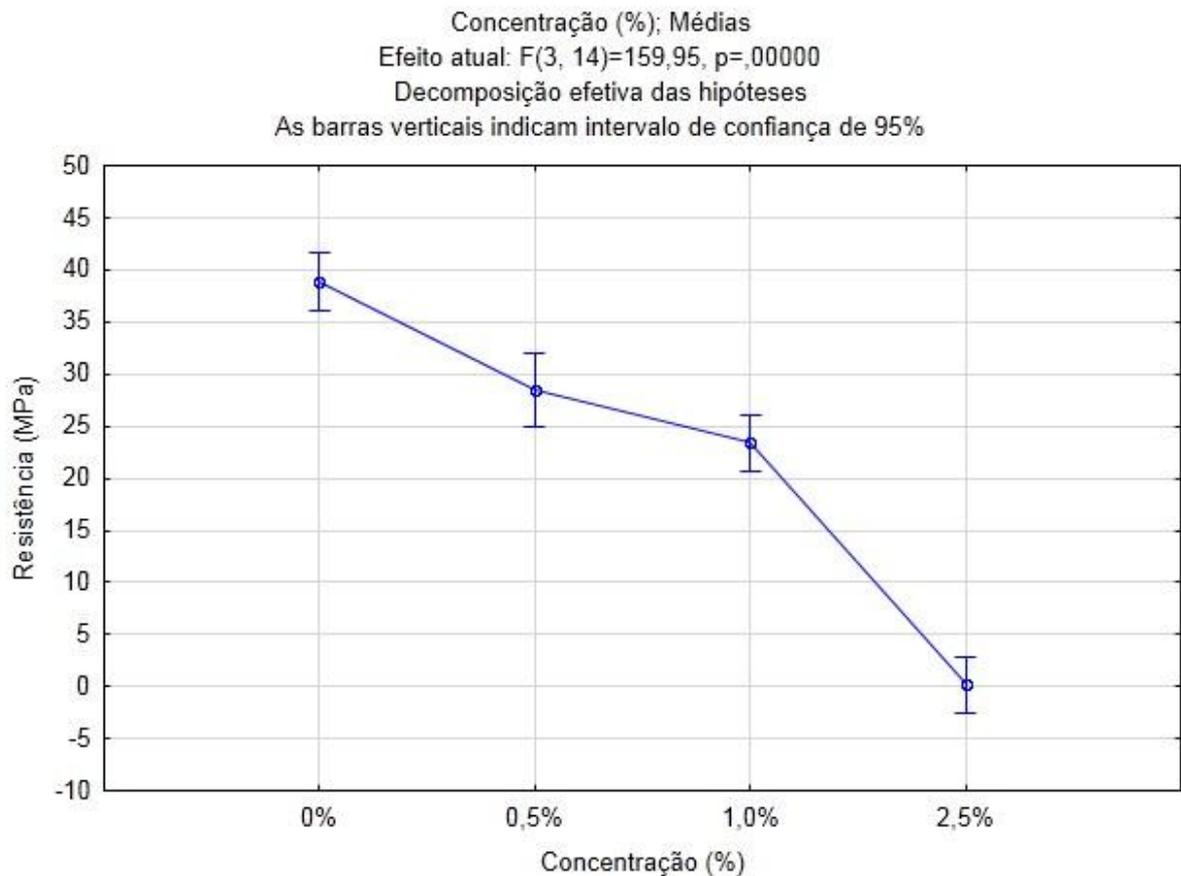


Figura 72 – Resistência à compressão das argamassas de cimento Secar (51).

O teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação, são apresentados na Tabela 33 e Figura 73.

**Tabela 33 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 7 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,001207	0,000197	0,000196
0,5	0,001207		0,116165	0,000196
1,0	0,000197	0,116165		0,000196
2,5	0,000196	0,000196	0,000196	



**Figura 73 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Secar (51).**

É possível verificar através da Tabela 33 e Figura 73, que a argamassa contendo 2,5% de cromo hexavalente não apresentou valores de resistência mecânica aos 7 dias de hidratação conforme constatado na Figura 74.



**Figura 74 - Imagem da argamassa contendo 2,5% de dicromato de potássio com 7 dias de hidratação.**

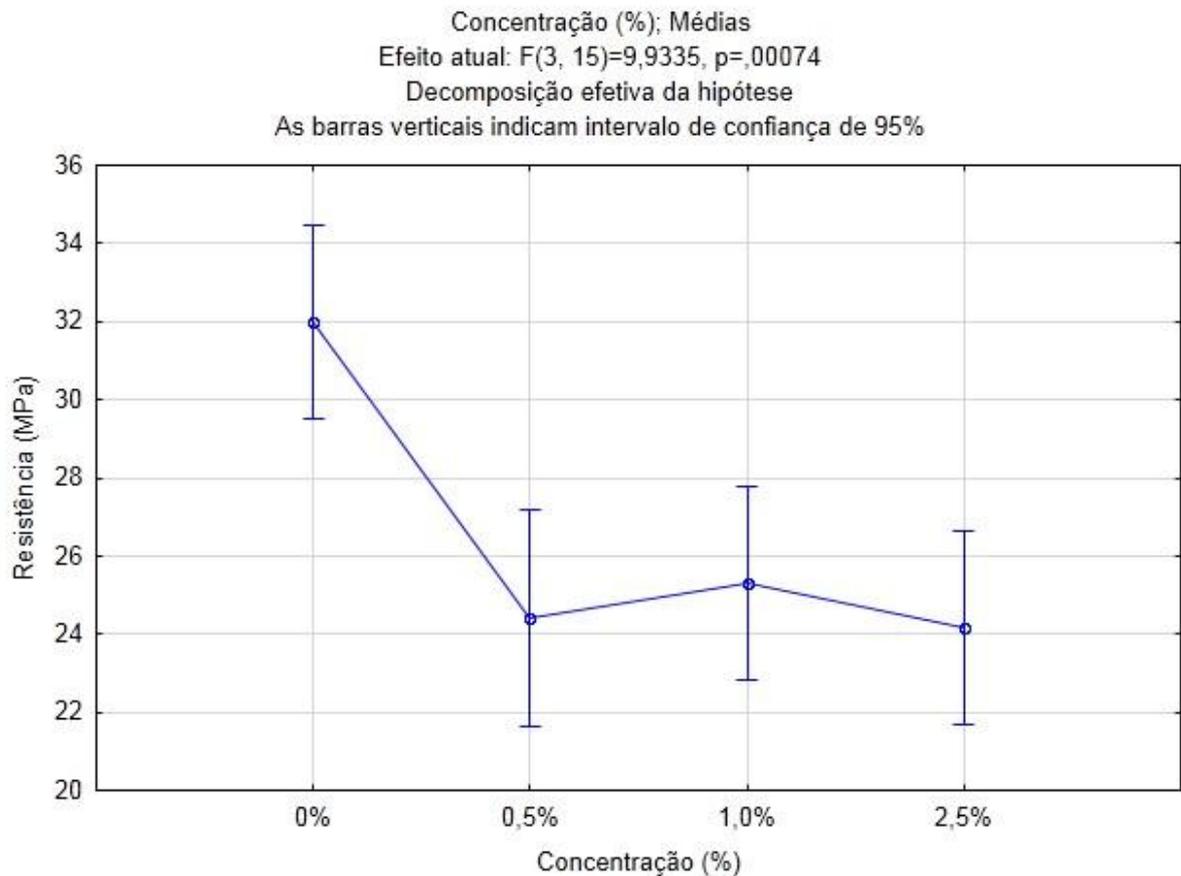
A inexistência de resistência mecânica para argamassa contendo 2,5% de cromo possivelmente está associada ao elevado retardo no processo de hidratação constatado nos ensaios de DTA, DRX e calorimetria de hidratação.

Já para as argamassas com 0,5 e 1,0% de cromo (VI) diferenças significativas de resistência não são observadas entre as duas, porém, quando ambas comparadas à argamassa de referência uma redução em aproximadamente 30% é observado.

A Tabela 34 e Figura 75 mostram o teste de Tukey para as argamassas com 28 dias de hidratação

**Tabela 34 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 28 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,003026	0,005189	0,001478
0,5	0,003026		0,954138	0,999316
1,0	0,005189	0,954138		0,902950
2,5	0,001478	0,999316	0,902950	



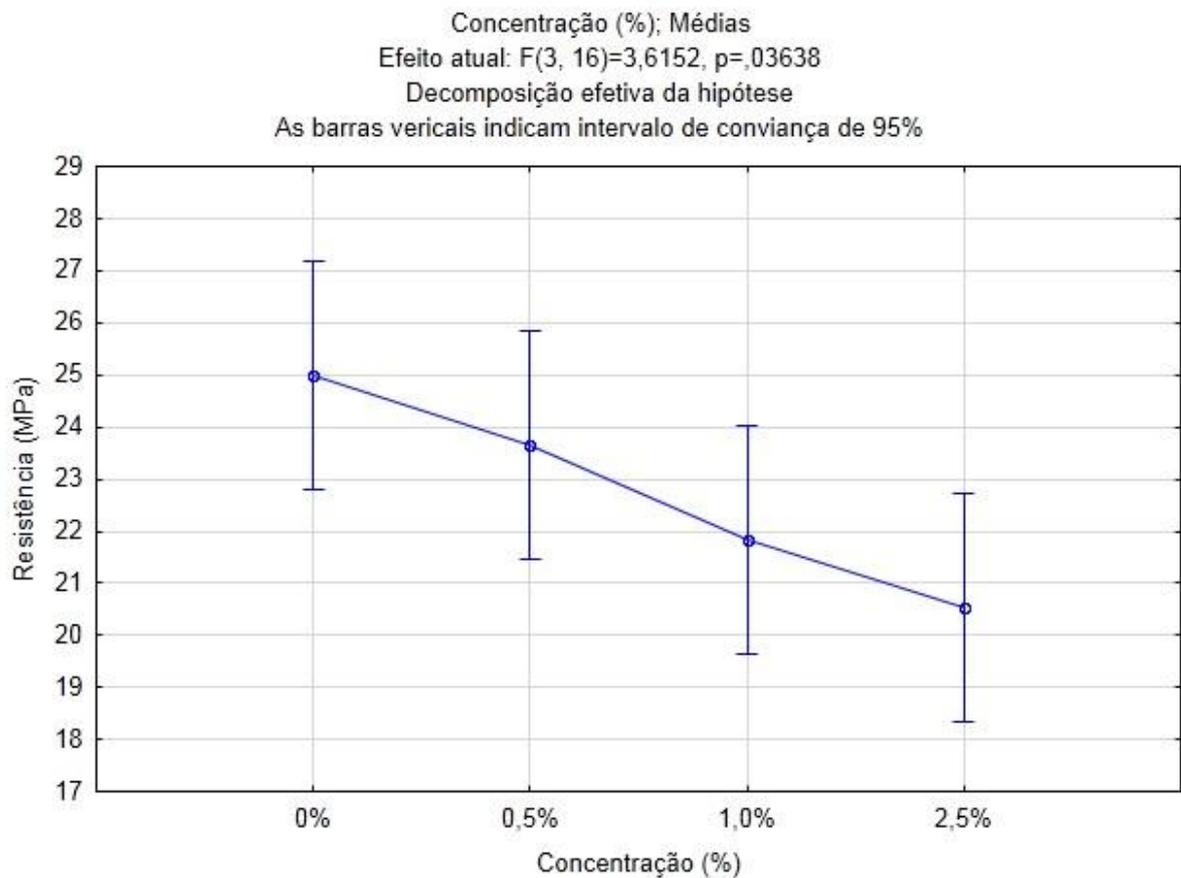
**Figura 75 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Secar (51).**

A partir da Tabela 34 e Figura 75, verifica-se que somente a pasta de referência (0% de cromo) apresenta diferenças significativas nos valores médios de resistência a compressão para com as demais concentrações estudadas. De forma que a adição de cromo em 0,5; 1,0 e 2,5% acarretam em uma queda de aproximadamente 23% na resistência a compressão.

Na Tabela 35 e Figura 76, são apresentadas as análises de comparações múltiplas de médias para as argamassas de cimento Secar (51) com 90 dias de hidratação.

**Tabela 35 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 90 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,803802	0,180844	0,034816
0,5	0,803802		0,609284	0,180844
1,0	0,180844	0,609284		0,803802
2,5	0,034816	0,180844	0,803802	



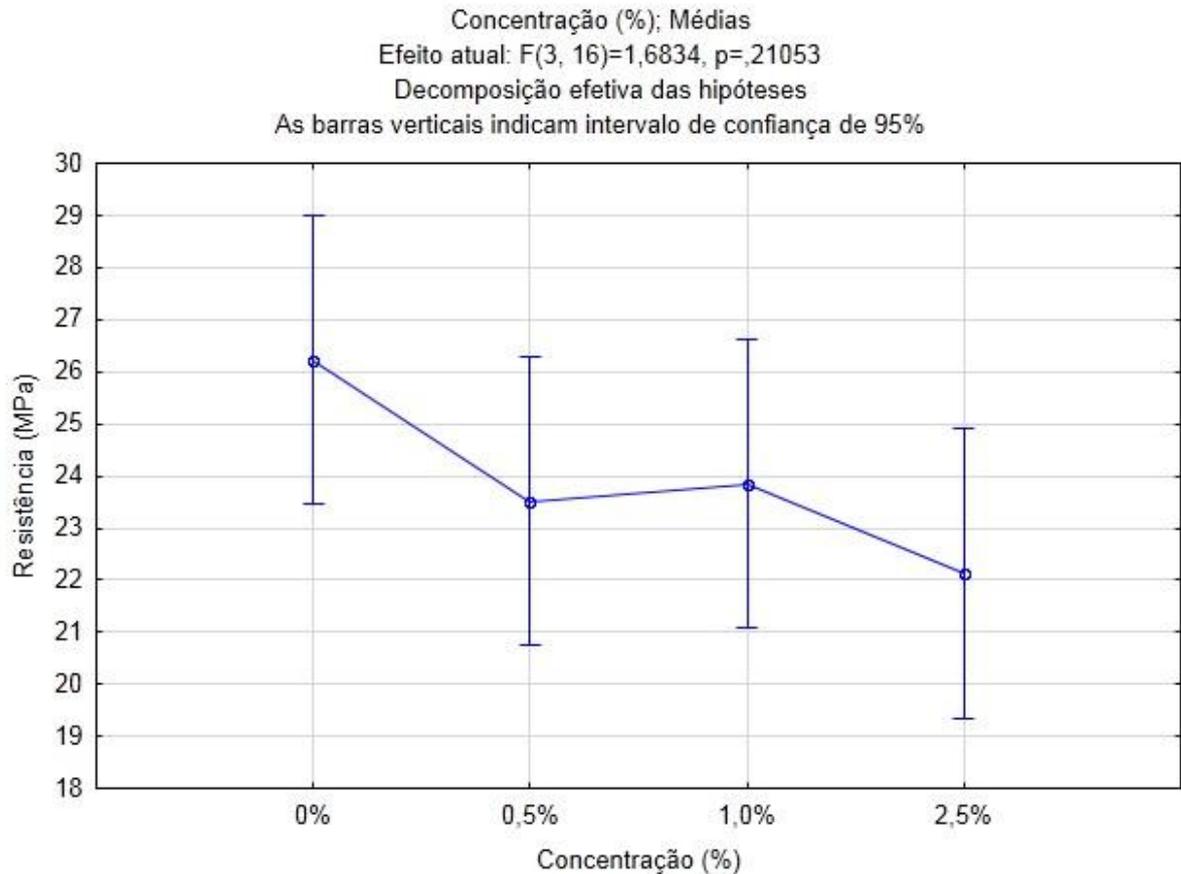
**Figura 76 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Secar (51).**

A Figura 76 e Tabela 35 mostram que os valores médios de resistência da argamassa de referência e das argamassas contendo 0,5 e 1,0% de cromo não apresentam diferença significativa. Já a argamassa com 2,5% de cromo (VI) uma redução de 17% em relação à referência é observada.

O teste de Tukey para as argamassas de cimento Secar (51) com 180 dias são apresentados na Tabela 36 e Figura 77.

**Tabela 36 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Secar (51) com 180 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,481111	0,586917	0,163462
0,5	0,481111		0,997858	0,877740
1,0	0,586917	0,997858		0,791732
2,5	0,163462	0,877740	0,791732	

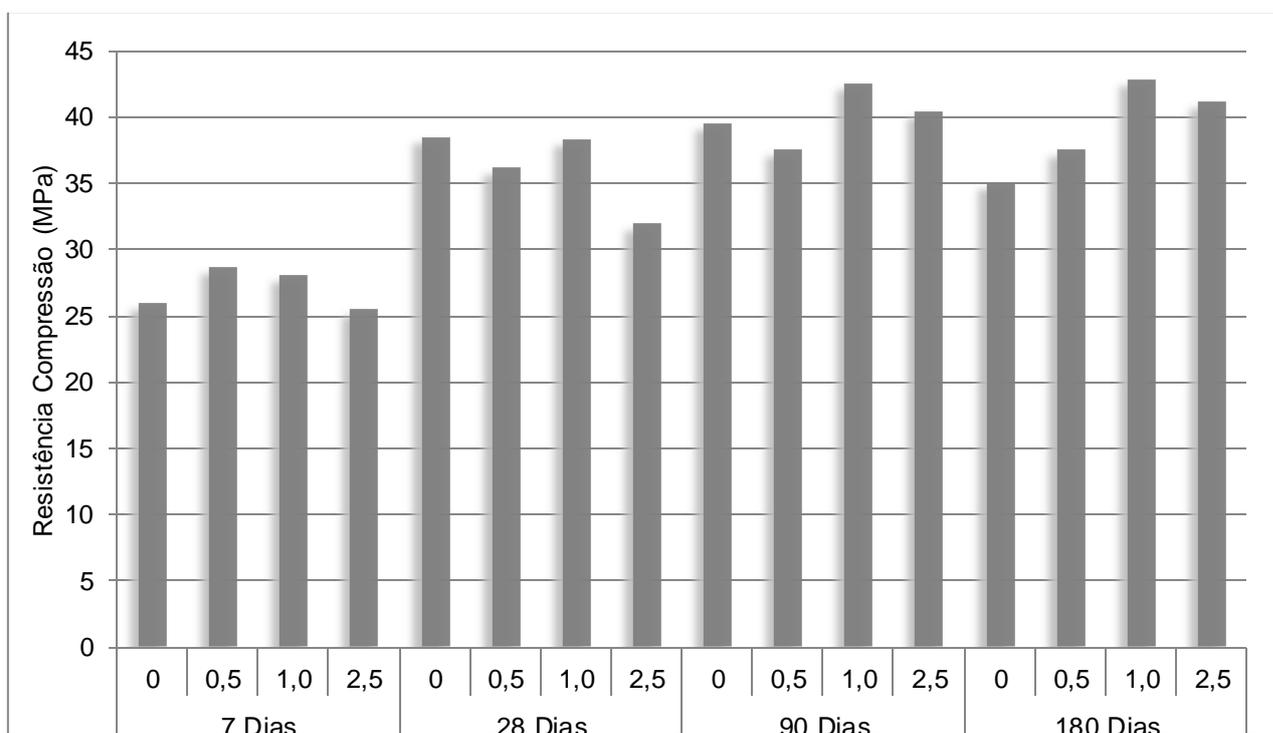


**Figura 77 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Secar (51).**

É verificado na Tabela 36 e Figura 77, que não existem diferenças significativas entre as médias de resistência à compressão.

Através dos dados obtidos nos ensaios de resistência a compressão observa-se que com exceção dos 180 dias, os menores valores de resistência à compressão foram obtidos pelas argamassas contendo 2,5% de cromo hexavalente. Semelhante ao aferido para o cimento Fondu cita-se que possivelmente essas quedas de resistência estejam atreladas à inibição e retardo da hidratação do cimento Secar (51).

Os resultados obtidos para os ensaios de compressão da argamassa de cimento Portland (ARI) são apresentados na Figura 78.

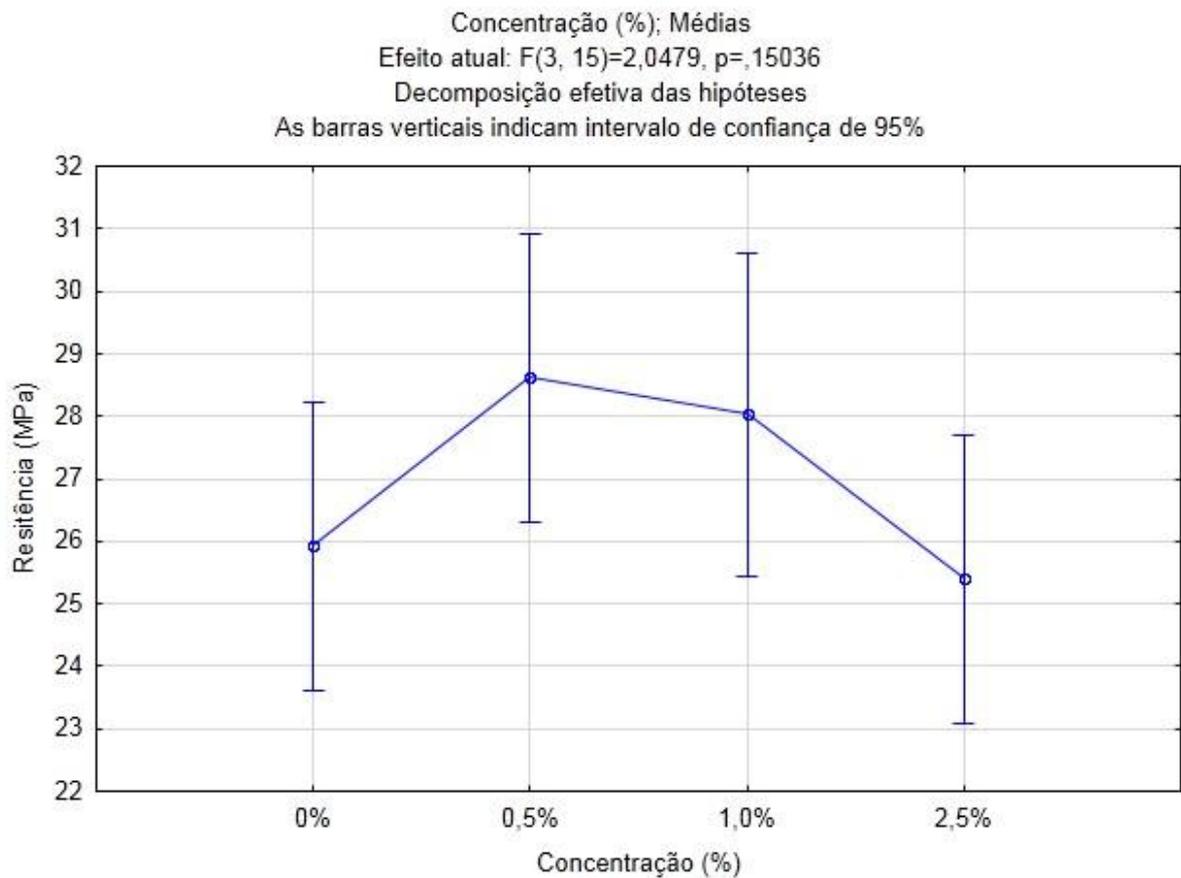


**Figura 78 – Resistência à compressão das argamassas de cimento Portland (ARI).**

Na Tabela 37 e Figura 79, são apresentados os valores de comparação múltipla de médias (Teste de Tukey).

**Tabela 37 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 7 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,326454	0,577814	0,985978
0,5	0,326454		0,982525	0,195668
1,0	0,577814	0,982525		0,398091
2,5	0,985978	0,195668	0,398091	



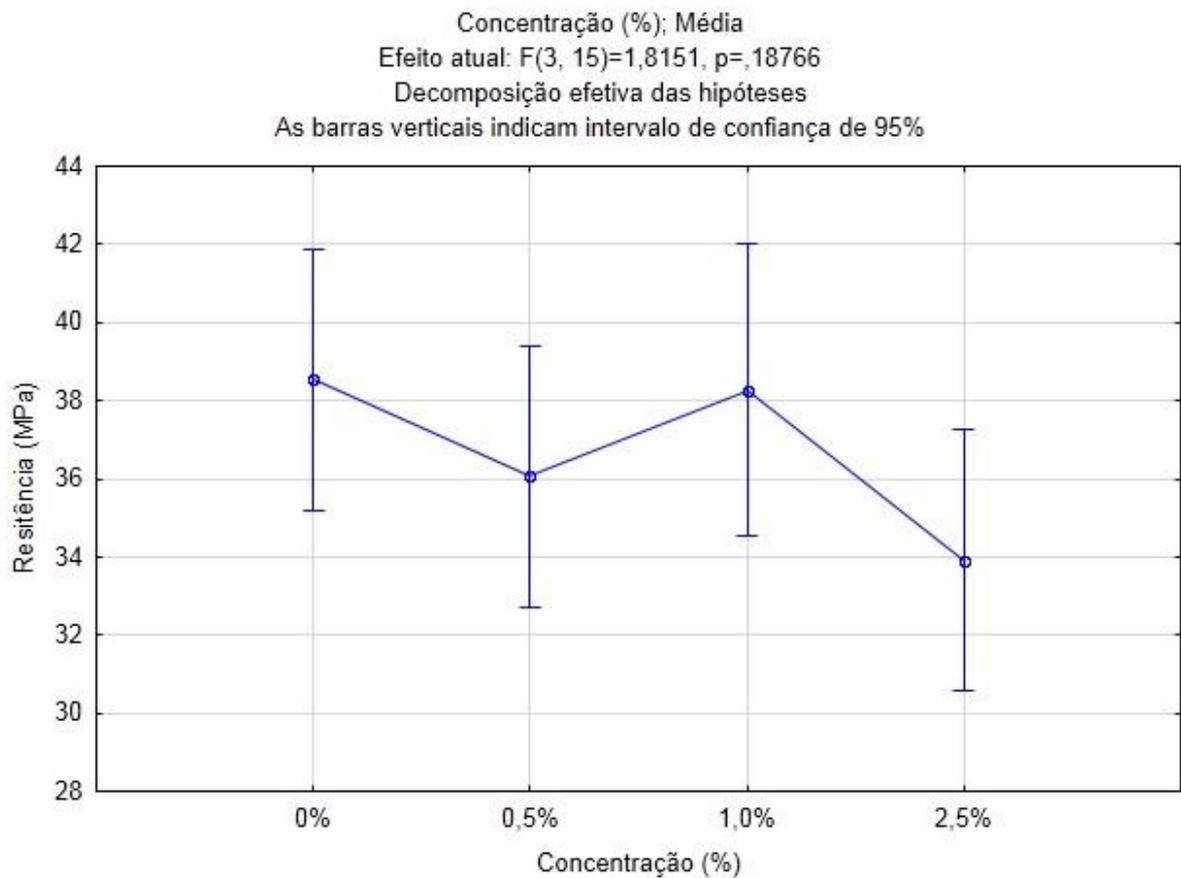
**Figura 79 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 7 dias do cimento Portland (ARI).**

A Figura 79 e Tabela 37 mostram que os de resistência à compressão não apresentam diferenças significativas com base na adição de dicromato de potássio a um nível de 95% de significância.

Na Tabela 38, são apresentados os valores de comparação múltipla de médias (Teste de Tukey).

**Tabela 38 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 28 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,686575	0,999516	0,205468
0,5	0,686575		0,785074	0,772683
1,0	0,999516	0,785074		0,291848
2,5	0,205468	0,772683	0,291848	



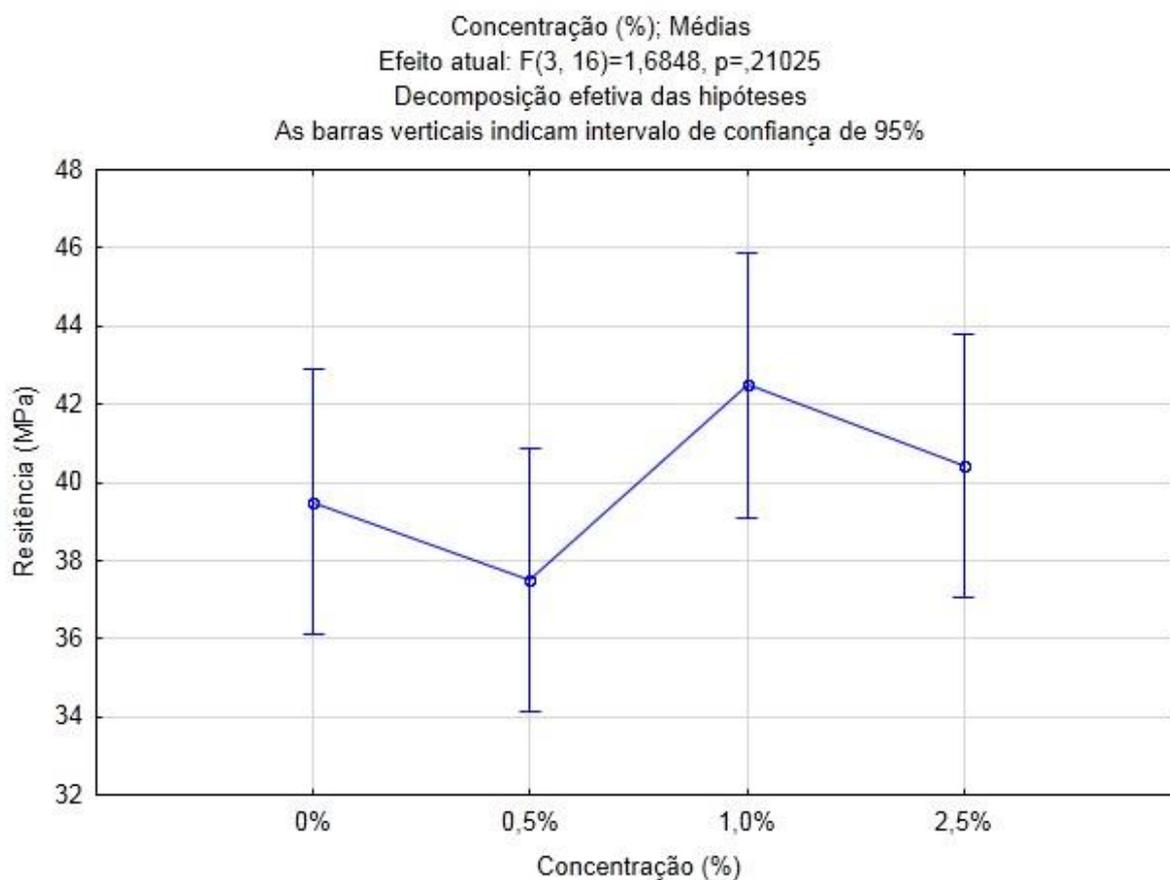
**Figura 80 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 28 dias do cimento Portland (ARI).**

Na Tabela 38 e Figura 80 que os valores médios de resistência à compressão não apresentam diferenças significativas com base na adição de dicromato de potássio. O gráfico da Figura 80 apresenta a correlação dos resultados obtidos confirmando o descrito na Tabela 38.

São apresentados na Tabela 39 e Figura 81 os valores de comparação múltipla de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de 90 dias.

**Tabela 39 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 90 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,811758	0,561867	0,976367
0,5	0,811758		0,162569	0,579223
1,0	0,561867	0,162569		0,796776
2,5	0,976367	0,579223	0,796776	



**Figura 81 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 90 dias do cimento Portland (ARI).**

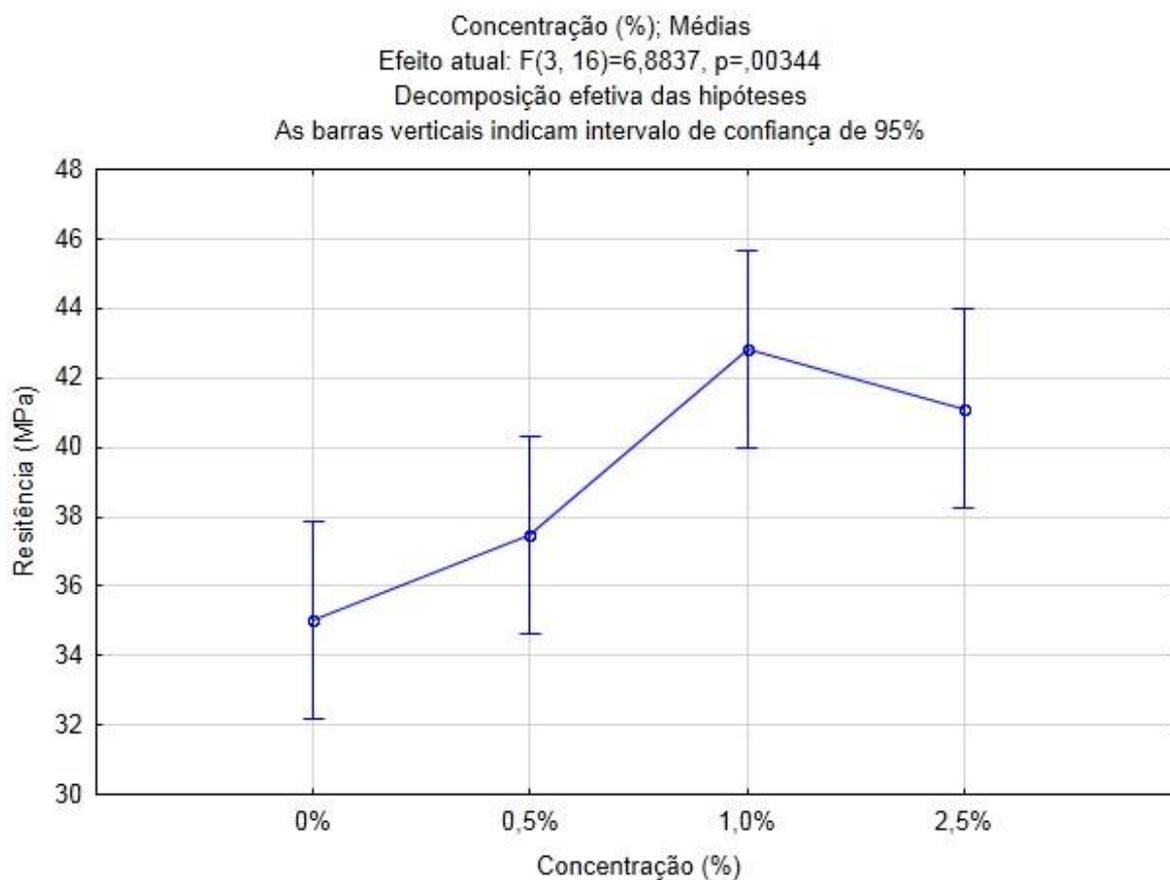
Na Tabela 39 é confirmado que os valores médios de resistência à compressão não apresentam diferenças significativas com base na adição de

dicromato de potássio. O gráfico da Figura 81 apresenta a correlação dos resultados obtidos confirmando o descrito na Tabela 39.

Na Tabela 40 e Figura 82, são apresentados os valores de comparação múltipla de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de 180 dias.

**Tabela 40 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para as argamassas de cimento Portland (ARI) com 180 dias.**

Concentração (%)	0	0,5	1,0	2,5
0		0,585928	0,004215	0,025604
0,5	0,585928		0,053580	0,258206
1,0	0,004215	0,053580		0,803169
2,5	0,025604	0,258206	0,803169	



**Figura 82 – Gráfico do intervalo de confiança de 95% para as médias de resistência compressão das argamassas de 180 dias do cimento Portland (ARI).**

Através da Tabela 40 e Figura 82, verifica-se que as argamassas com 1,0 e 2,5% de cromo hexavalente apresentam diferenças significativas em relação à argamassa de referência, sendo seus valores 20% maiores.

Os dados apresentados de resistência mecânica para o cimento Portland (ARI) possibilitam a verificação de que a adição de cromo nas argamassas nas concentrações de 1,0 e 2,5% auxiliaram o acréscimo de resistência à compressão nas idades de 180 dias. Para as idades de 7, 28 e 90 dias não são observadas diferenças a um nível de 95% de confiança.

#### 4.2.3 Lixiviação

O limite de detecção estabelecido pela norma vigente de ensaio de lixiviação para cromo total em resíduos sólidos (NBR 10.004, 2004) é de 5mg/L.

A Tabela 41 apresenta os valores de lixiviação e eficiência da retenção do metal cromo (VI) e cromo (total) nas argamassas de cimento Fondu com 28 dias de hidratação.

**Tabela 41- Dados ensaio lixiviação do cimento Fondu com 28 dias de hidratação.**

Concentração (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Concentração lixiviada (mg/L)		Eficiência retenção cromo	
	Cr (VI)	Cr (total)	Cr (VI)	Cr (total)
0,5%	<0,05	1,8	100%	96,73%
1,0%	0,1	2,9	99,91%	97,36%
2,5%	1,1	7,7	99,60%	97,20%

A partir da Tabela 14, observa-se que o aumento da concentração de dicromato de potássio, acarreta em um decréscimo na eficiência da retenção do metal cromo (VI) e cromo (total).

A maior retenção do cromo total foi registrada nas argamassas com adição de 0,5% do sal de modo que os valores de eficiência são de 100% para cromo hexavalente e 96,73% cromo total. Para a argamassa contendo 2,5% de dicromato de potássio, os valores da eficiência de retenção do metal cromo (VI) e cromo (total) caem para 99,60% e 97,20% respectivamente.

De acordo com os limites máximos de concentração de metais pesados no extrato lixiviado preconizados pela NBR 10.004 (2004). Verifica-se que somente a argamassa contendo 2,5% de dicromato de potássio excedeu os limites estabelecidos pela norma, caracterizando sua ineficiência no processo de retenção do cromo total.

Para os ensaios de lixiviação das argamassas de cimento Secar (51) as concentrações lixiviadas e os valores de eficiência da retenção do metal na matriz cimentícia são apresentados na Tabela 42.

**Tabela 42 - Dados ensaio lixiviação do cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação.**

Concentração (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Concentração lixiviada (mg/L)		Eficiência retenção cromo	
	Cr (VI)	Cr (total)	Cr (VI)	Cr (total)
0,5%	0,1	1,9	99,82%	96,55%
1,0%	0,3	3,1	99,73%	97,18%
2,5%	17,8	17,9	93,49%	93,53%

Semelhante ao citado para o cimento Fondu, os menores valores de eficiência de retenção do dicromato de potássio para a argamassa de cimento Secar (51) são observados na concentração de 2,5%, onde o valor de eficiência da retenção de cromo hexavalente é de 93,49% e 93,53% para cromo (total).

Com base nos limites máximos de lixiviação de metais pesados para resíduos sólidos estabelecidos pela NBR 10.004 (2004). Verifica-se que na matriz de cimento contendo 2,5% de dicromato de potássio esse limite é excedido.

Para os ensaios de lixiviação das argamassas de cimento Portland (ARI) os valores de eficiência e concentrações de cromo total e hexavalente lixiviados das argamassas são apresentados na Tabela 43.

**Tabela 43 - Dados ensaio lixiviação do cimento Portland (ARI) com 28 dias de hidratação.**

Concentração (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Concentração lixiviada (mg/L)		Eficiência retenção cromo	
	Cr (VI)	Cr (total)	Cr (VI)	Cr (total)
0,5%	1,3	2,2	97,64%	96,00%
1,0%	8,7	11,2	92,09%	89,82%
2,5%	29,8	34,6	89,16%	87,42%

De acordo com a Tabela 43 as menores eficiências de retenção do cromo total e hexavalente estão correlacionadas à argamassa contendo 2,5% de dicromato de potássio. Verifica-se que somente a argamassa com 0,5% de cromo (VI) não excedeu o limite máximo de 5mg/L para cromo total.

Ao correlacionar os três cimentos em função dos limites máximos de lixiviação do cromo total, verifica-se que os cimentos Aluminosos foram capazes de reter maiores concentrações de cromo. Outra característica observada condiz a análise qualitativa de que as argamassas de cimento Secar (51), Fondu e Portland (ARI) possibilitaram a mudança do estado de valência deste elemento, onde o cromo inicialmente no estado hexavalente passou para o estado trivalente. Característica esta de grande interesse, uma vez que o cromo (III) possui menor mobilidade do que o mesmo elemento no estado de valência (VI).

## CAPITULO 5 - CONCLUSÕES

Neste estudo a incorporação do contaminante cromo hexavalente em matrizes cimentíceas, visando à caracterização dos potenciais de retenção via ensaios de lixiviação e suas influências nas propriedades microestruturais e físicas do produto final foram determinadas.

Pode-se concluir que as técnicas aplicadas permitiram entendimento e avaliação quanto à utilização de cimentos Aluminosos e Portland (ARI) como materiais aglutinantes para o processo de estabilização e solidificação (S/E) do cromo hexavalente.

Através da técnica de calorimetria de hidratação, foi possível verificar os estágios iniciais da solidificação das matrizes cimentíceas com as respectivas adições de cromo hexavalente. Também foram evidenciados os efeitos de retardamento na ocorrência dos picos de liberação de calor, bem como a inibição destes, decorrentes do aumento da concentração do sal para as pastas de cimento Aluminoso Fondu e Secar (51). Já para as pastas de cimento Portland (ARI), a principal influência condiz à adição de 2,5% do sal de cromo (VI), que acarretou em uma queda significativa na temperatura do pico de hidratação, além de acelerar a ocorrência do mesmo em aproximadamente em 5,5 horas, possivelmente decorrente da alta concentração de potássio na pasta.

Para as análises de microestrutura realizadas por intermédio de análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), pode-se avaliar o comportamento das principais compostos químicos na hidratação dos cimentos Aluminosos e Portland frente às adições das concentrações (0; 0,5; 1,0 e 2,5%) de sal de cromo (VI) (dicromato de potássio).

As análises térmicas DTA e TG realizadas para as pastas de cimento Aluminoso possibilitaram a identificação das principais fases de hidratação dos cimentos Fondu e Secar (51). Essa identificação se deu decorrente da liberação de água quimicamente combinada registrada em picos característicos. As principais fases destacadas são condizentes as estruturas dos aluminatos de  $AH_3$  gel,  $CAH_{10}$ ,  $AH_3$  cristalino e  $C_3AH_6$ . Os picos registrados pelas curvas DTA juntamente com as quantificações de suas transformações (perda de água combinada), registradas nas curvas de TG, indicaram que o aumento na quantidade de cromo hexavalente nas

pastas causou redução na formação das fases cúbicas estáveis de  $AH_3$  cristalino e  $C_3AH_6$ .

Para a análise de raios X não foi possível determinar se o cromo hexavalente e trivalente foi encapsulado nas matrizes cimentícias via formação de fases cristalinas, entretanto, observações como a redução na formação das estruturas cúbicas estáveis ( $AH_3$  cristalino e  $C_3AH_6$ ) com base na adição de cromo hexavalente foram evidenciadas para as pastas de cimento Aluminoso. Outro parâmetro observado está ligado à redução do consumo das fases anidras conforme aumento das concentrações do sal evidenciando o efeito retardador de hidratação para as pastas de cimento Aluminoso.

Para a pasta de cimento Portland (ARI), a redução do consumo das fases anidras, Alita ( $C_3S$ ) e Belita ( $C_2S$ ), nas pastas contendo cromo hexavalente também foi observada pelas análises de DRX a qual foi mais intensa aos 7 dias de hidratação. As fases hidratadas, etringita ( $C_6A\bar{S}H_{32}$ ) e portlandita (CH), apresentaram redução nas intensidades de seus picos característicos, indicando diminuição na formação dessas fases. Relacionada a uma possível causa na redução para a fase de portlandita está à carbonatação da mesma gerando como resultado de reação  $CaCO_3$  (calcita), a qual também foi observada nos difratogramas.

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química (EDS), algumas das principais fases destacadas nas curvas de DTA e DRX para o cimento Aluminoso foram observadas morfológicamente. Além disso, o MEV e EDS possibilitaram a verificação da homogeneidade na distribuição dos compostos nas pastas hidratadas.

Complementando o estudo microestrutural das pastas, as análises de pH em argamassa, de resistência à compressão e de lixiviação, permitiram verificar para quais formulações o desempenho das matrizes cimentícias foram atendidas com base nas resoluções ambientais.

De acordo com os resultados obtidos, para as variações do pH decorrentes das adições de dicromato de potássio, conclui-se que as concentrações trabalhadas não foram suficientes para a mudança do caráter básico dos cimentos, embora tenha se observado que o sal influenciou mais fortemente o pH dos cimentos aluminosos em comparação com o cimento Portland.

Para os ensaios de resistência à compressão os resultados obtidos mostraram que a argamassa de cimento Secar (51) contendo 2,5% de cromo (VI) em 7 dias de hidratação forneceu resistência à compressão inferior ao limite citado por Brito e Soares (2009) para destinação em aterro sanitário sendo este de 1MPa. Além disso, ficou evidente que nos cimentos Aluminosos, tanto no Fondu quanto no Secar (51), a adição do cromo hexavalente implicou no decréscimo das resistências à compressão, principalmente em idades iniciais. Entretanto, a partir de 90 dias os valores tendem a ser próximos ao da referência com uma diferença mais significativa para aquela com 2,5% de cromo (VI). Já para as argamassas de cimento Portland (ARI), a adição de dicromato de potássio não influenciou de forma significativa à resistência mecânica; aos 180 dias, um aumento foi observado nas argamassas com maiores concentrações de sal (1,0 e 2,5%).

Quanto aos ensaios de lixiviação do cromo (total) e hexavalente, verificou-se que os maiores valores de eficiência na retenção do metal, independentemente do estado de valência, foram obtidos com o cimento Aluminoso. Com base nos limites estabelecidos pela NBR 10.004, somente as pastas com adição de 0,5 e 1% para o cimento Fondu e para o cimento Secar (51) atenderam às especificações (mg/L). Já para o cimento Portland (ARI), somente a pasta com menor concentração de cromo (0,5%), atendeu ao limite estabelecido pela norma.

## **SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS**

A presente pesquisa procurou contribuir na geração de conhecimento sobre o processo de imobilização do cromo hexavalente, quando utilizado cimento Portland e Aluminoso como material aglutinante. Com o intuito de abordar a importância do estudo de contaminantes em produtos reciclados, intensificar as abordagens e aprofundar o tema estudado, sugere-se as seguintes pesquisas:

Estudar a incorporação de sais de potássio no cimento aluminoso e Portland, visando a real interação deste elemento nas reações de hidratação e propriedades físico-mecânicas do material final.

Estudar a incorporação de resíduos industriais, que contenham em sua composição cromo no estado hexavalente, utilizando como material aglutinante cimento aluminoso.

## BIBLIOGRAFIA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Disponível em [www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br)**. Acesso em 9 de Julho de 2013.

AJMAL, M., RAO, R. A., SIDDIQUI, B. A. **Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes**. Water Research, v. 30, p.1478 - 1482, 1996.

ALEXANDER, M. G., FOURIE, C. W. **Acid Resistance of Calcium Aluminate Cement in Concrete Sewer Pipe Mixtures**. International conference on calcium aluminate cements (CAC), p. 633-645, 2001.

ALVARADO, L., TORRES, I. R., AICHENG, C. **Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater**. Separation and Purification Technology, v. 105, p. 55-62, 2013.

ANDRADE, T. L., SANTOS, G. L., OLIVEIRA, I. R. **Síntese e caracterização de fases de cimento de aluminato de cálcio**. XIV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e X Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale do Paraíba, p.1-5, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da resistência a compressão: NBR 7215**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Areia normal para ensaio de cimento: NBR 7214**. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólido: NBR 10005**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduo sólido: NBR 10006**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas brasileiras resíduos sólidos: NBR 10004**. Rio de Janeiro, 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY **Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity**. ATSDR. 2008.

AUER, S., KUZEL, H., POLLMANN, H., SORRENTINO, F. **Investigation on MSW fly ash treatment by reactive calcium aluminates and phases formed**. Cement and concrete research, 1347 - 1359, 1995.

BARCELOUX, D. G. **Chromium**. *Jornal Toxicol. Clin.* 173-194, 1999.

BARTH, E. F., PERCIN, P. **Stabilization and Solidification of hazardous wastes**. New Jersey: Noyes Data, 1990.

BERGER, S, COUMES, C. C, BESCOP, P. L, DOMIDOT, D. **Stabilization of ZnCl<sub>2</sub> - containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability**. *Jornal of Hazardous Materials*, 256 - 267, 2011.

BIGNO, I. C, OLIVEIRA, F. A, SILVA, F. J, THAUMATURGO, C. **Calor de reação de cimentos geopoliméricos**. Congresso Brasileiro de cerâmica, 1 – 5, 2005.

BOSS, C. B., FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. New York: Perkin Elmer, (1997).

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. **Manual Tratamento de águas residuárias industriais**. CETESP, Sao paulo, 1993

BRASIL, J. L., VAGHETTI, J. C., ROYER, B., SANTOS, A. A., SIMON, N. M., PAVAN, F. A. **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bio sorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bio sorvente**. *Química Nova*, 548 – 553, 2007.

BREHM, Feliciane. A. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

BRITO, A. L., SOARES, S. R. **Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação**. *Eng Sanit Ambient*, v.14, p.38-48, 2009.

CARRASCO, F. L. **Supercritical Carbonation of Calcium Aluminate Cement, Barcelona**. *Cement and concrete research*, v.38, p.1033- 1037, 2008.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, V.; TEDESCO, M. J. **REDUÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DO CROMO HEXAVALENTE APLICADO AO SOLO**. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, Porto Alegre, v. 25, p. 509-514, 2000.

CHEN, Q. Y., HILLS, C. D., TYRER, M., SLIPPER, I., SHEN, H. G., BROUGH, A. **Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals**. *Jornal of Hazardous Materials*, v.147, p.817- 825, 2007.

CHEN, Q. Y., TYRER, M., HILLS, C. D., YANG, X. M., CAREY, P. **Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review**. *Waste*

Management, p.390 - 403. 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.** De 3 de abril de 2008, Disponível em > <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>. Acesso em: 15 nov. 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.** De 22 de setembro de 2002, Disponível em > <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>. Acesso em: 15 nov. 2011.

CULLITY, B. D. X. **Ray Diffraction.** Massachusetts: Addison. Wesley Publishing Company, 1967.

DAS, S. K.,PODDAR, P. K. **Crystal morphology of calcium aluminates hidrated for 14 days.** Journal of material science letter, p.735-736, 1997.

ERDEM, M., OZVERDI, A. **Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization.** *Jornal of Hazardous Materials*, p. 51 - 55, 2008

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 9045D, Soil and waste pH.** EPA. 1996.

FIGUEIREDO, J. M. **Plano Nacional de prevenção de resíduos industriais.** p.118, 2001.

FILHO, R. **Caracterização do cimento aluminoso e sua aplicação em concretos de alta resistência (CAR).** 2005. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., NELSON, D., ZAMORA-PERALTA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v.23, p.504 – 511, 2000.

FREITAS, T. C. M. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos.** 2006. 120f. Tese (Doutorado em Ciências da Saude), Universidade Centro-Oeste. Campo Grande, 2006.

GARCIA, J. R., OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio.** *Cerâmica*, v.53, p.42-56, 2007.

GIAMMUSSO, E. S. **Manual do concreto**. 1. ed. São Paulo - SP: PINI, 1992.

GIERGICZNY, Z., KRÓL, A. **Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites**. *Jornal of hazardous materials*, 247 – 255, 2008.

GIOVANNINI, J. G., TAVARES, G. A., BENDASSOLLI, J. A. **Avaliação das técnicas de precipitação e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório**. *Química Nova*, 676 - 679. 2008.

GOMES, M. R., ROGERO, M. M., TIRAPÉGUI, J. **Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico**. *Revista Brasileira de Medicina do Esporte*, 262 - 266, 2005.

GONÇALVES, M. D. **Balanço Mineral Brasileiro - Departamento nacional de produção mineral**. Bahia. 2001.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processo de biossorção em algas marinhas**. 2001. 209 f. Tese (Doutorado), Universidade de Campinas. São Paulo, 2001.

IBRACON. **Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais**. G. C. Isaia, 2. ed. São Paulo, 2010.

ISAIA, G. E. E. A. **Concreto: Ensino**. IBRACON, 2011. Disponível em: <[www.ime.eb.br/~moniz/matconst2/cimento\\_portland.pdf](http://www.ime.eb.br/~moniz/matconst2/cimento_portland.pdf)>. Acesso em: 16 Outubro 2011.

ITAMBÉ. **Cimento Portland V-ARI RS**. Cia do cimento Itambé, 2009.

IVANOV, R. C., LUZ, C. A., JUNIOR, H. H., LANGARO, E., ARNOLD, M., BOSSE, R. **Análise da influência do cromo hexavalente na hidratação do cimento aluminoso por análise térmica diferencial**. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de análise termica e calorimetria, 1 – 4 2012.

JIMENEZ, R. S., BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluente aquosos pela zeólita natural ecolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. *Química Nova*, p.734 – 738, 2004.

KADA-BENAMEUR, H, WIRQUIN, E, DUTHOIT, B. **Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry**. *Cement and Concrete Research*, 301 – 305, 2000.

KAHN, H. **Difração Raio X**. [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf), 2001. Acesso em: 24 nov. 2011.

KINDNESS, A.; MACIAS, A.; GLASSER, F. P. **Immobilization of Chromium in Cement Matrices**. Original Contribution, p. 1-11, 1994.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, p. 263-283, 2000.

LAFORST, G., DUCHESNE, J. **Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement**. Cement and concrete research, 2322 - 2332, 2005.

LEE, W.E., VIEIRA, W., ZHANG, S., AHARI, K. J. **Castable refractory concretes**. International materials reviews, p145-167, 2001.

LIMA, J. M. **Perfil da mineração do cromo**. Mineração de minas e energia, 2009.

LAWRENCE, C. D. **The constitution and specification of Portland cements**. In Lea's chemistry of cement and concrete, p129-193, 1998.

LIVESEY, P, DONNELLY, A, TOMLINSON, C. **Measurement of the heat of hydration of cement**. Cement and Concrete Composites, 177 – 185, 1991.  
Luz, A. P., Pandolfelli, V. C. **Halting the calcium aluminate cement hydration process**. Ceramics International, p.3789-3793, 2011.

LUZ, Caroline. A. **Comportamento do cimento sulfo-aluminoso (CSA) e da cinza pesada (CZP) no tratamento de resíduos: Fosfogesso e lodo galvânico**. 2005, 230 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

LUZ, C. A., ROCHA, J. C., CHERIAF, M., PERA, J. **Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge**. Journal of Hazardous Materials, Florianópolis, SC, p. 837–845, Fev. 2006.

MALISKA, M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Santa Catarina - SC, p. 98. 2005.

MATOS, W. O., NÓBREGA, J. A., SOUZA, G. B., NOGUEIRA, A. R. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocromica**. Química Nova, p.1450-1454, 2008.

MILAGRES, J. J. **Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, p.237-245, 2007.

MILANEZ, K. W., KNISS, C. T., BERNARDIN, A. M., RIELLA, H. G., KUHNEN, N. C. **Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando**

**resíduo de galvanoplastia como matéria-prima.** Cerâmica, v.51, p.107 – 110, 2005.

MOSTAFA, N. Y., ZAKI, Z. I., ELKADER , O. H. **Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature.** Cement e Concrete Composites, v.34, p.1187-1193, 2012.

MEHTA, P. K., Monteiro, P. J. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais.** IBRACON, ed.3, São Paulo (1994).

MERCURY, J. M., AZA, A. H., TURRILLAS, X., PENA, P. **Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte II: Efecto de las adiciones de sílice y alumina.** Cerámica y Vidrio, v.42, p.361-368, 2003.

MELCHERT, Maura. B. M. **Solidificação e estabilização de resíduos de catalisadores contendo níquel e alumínio em cimento Portland.** 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica. São Paulo, 2012.

MOREIRA, A. R. **Apostila de Tecnologia do Concreto.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2004.

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, 377 – 385, 1996.

NAVARRO-BLASCO, I., DURAN, A., SIRERA, R., FERNÁNDEZ, J. M., ALVAREZ, J. I. **Solidification/Stabilization of Toxic Metals in calcium aluminate cement matrices.** Journal of Hazardous Materials, v.260, p. 1-48, 2013.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** 2. ed. São Paulo - SP: PINI, 1997.

OLMO, I. F., CHACON, E., IRABIEN, A. **Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement.** Cement and Concrete Research, v.31,1213 – 1219, 2001.

PACEWSKA, B., WILINSKA, I., NOWACKA , M. **Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement.** J therm Anal Calorim, v.106, p.859-868, 2011.

PALAMO, A., PALACIOS, M. **Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes part II. Stabilisation of chromium and lead.** Cement and concrete research, 289 - 295, 2002

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

PERON, Aurea B. **Encapsulamento do cromo proveniente do lodo de curtume, em matrizes de cimento, visando a resistência mecânica à compressão e os limites de lixiviação e solubilização**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2008.

PETER, M. A., MUNTEAN, A., MEIER, S. A., BOHM, M. **Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study**. Cement and Concrete Research, v.38, p.1385-1393, 2008.

PETTINE, M., TONNINA, D., MILLERO, F. J. **Chromium (VI) reduction by sulphur (VI) in aqueous solutions**. Marine Chemistry, v.19, p.31-41, 2006.

PEYSSON, S, PÉRA, J, CHABANNET, M. **Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement**. Cement and Concrete Research, 2261 – 2270, 2005.

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

QIAO, X. C., POON, C. S., CHEESEMAN, C. R. **Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases**. Journal of Hazardous Materials, v.139, p.238-243, 2007.

RIBEIRO, D. V., YUAN, S. Y., MORELLI, M. R. **Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland**. Química Nova, v.34, p.979 – 983, 2011.

RODRIGUES, V.; OTÁVIO, M. **Análises Térmicas**. Apostila curso de graduação em engenharia de materiais, UFSC, Santa Catarina, p. 47. 2011.

SCHWARZ, W. **Novel Cement Matrices by Accelerated Hydration of the Ferrite Phase in Portland Cement via Chemical Activation: Kinetics and Cementitious Properties**. Advanced Cement Based Materials, p.189-200, 1995.

SCRIVENER, K. L. **Historical and Present Day Applications of Calcium Aluminate Cements**. International conference on calcium aluminate cements (CAC), p. 3-23 Jul. 2001.

SCRIVENER, K. L., CAPMAS, A. **Calcium Aluminate Cements**. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 713 – 782, 2003.

SENGUPTA, A. K., CLIFFORD, D. **Chromate Ion Exchange Mechanism for Cooling Water**. Ind. Eng. Chem, Fundam, v.25, p.249-258, 1986.

SHUPACK, S. I. **The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems**. Environmental Health Perspectives, p.7-11, 1991.

SILVA, C. S.; PEDROZO, F. M. **Ecotoxicologia do Cromo e seus Compostos**. Centro de Recursos Ambientais - CRA. Bahia, p. 100. 2001.

SMANIOTTO, A., DALLAGO, R. M., OLIVEIRA, L. C. **RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO**. Química Nova, v.28, 433-437, 2005.

SOUZA, V. C., SAMPAIO, C. H., TAVARES, L. M. **Estudo da influência da microestrutura do clínquer sobre a moagem na fabricação de cimento: microscopia eletrônica de varredura**. Mineração, p.209 – 213, 2002.

SUKSABYE, P., THIRAVETYAN, P. **Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith**. Journal of Environmental Management, p.1-8, 2012.

TANDON, R. K., CRISP, P. T., ELLIS, J., BAKER, R. S., **Effect of pH on chromium(VI) species in solution**. *Waste management*, p. 227-228, 1983.

TEIXEIRA, T. S., SILVA, L. M., PEREZ, D. V., WADT, S. P. **Resíduos de curtume e o aproveitamento agrícola**. BIOLOGIA E CIÊNCIAS DA TERRA, p.138-143, 2011.

TENÓRIO, J., ESPINOSA, D. **Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins**. *Waste management*, p.637 - 642, 2001.

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, p. 1039-1045, 2003.

TRUSSELL, S., SPENCE, R. D. **A review of solidification/stabilization interferences**. *Waste management*, p.507 – 519, 1994.

VARGAS, A. S., MASUERO, A. B., VILELA, A. C. **Estudo microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de cimento portland com pó de aciaria elétrica (PAE)**. Ambiente Construído, p.7-18, 2004.

VEIGA, K. K., GASTALDINI, A. L. **Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag**. Construction and Building Materials, v.34, p.494-503, 2012.

VOGLIS, N., KAKALI, G., CHANIOTAKIS, E., TSMILIS, S. **Portland-Limestone cements. Their properties and hydration compared to those of the other composite cements**. Cement and Concrete Composites, p.191-196, 2005.

WANG, S., VIPULANANDAN, C. **Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement leachability and XRD analyses**. Cement and concrete research, p. 385 - 389, 1999.

WENG, C. H., HUANG, C. P., WALLEN, H. E., LEAVENS, P. B. **Chemical interactions between Cr(VI) and hydrous concrete particles.** Science e Technology, v. 30, p. 371-376, 1996

ZIEGLER, F., JOHNSON, C. **The solubility of calcium zincate ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).** Cement and Concrete Research, p. 1327 - 1332. 2001

## APÊNDICE

### APÊNDICE A

As Tabelas com valores individuais de resistências à compressão das argamassas de cimento Fondu, Secar (51) e Portland (ARI) são apresentadas nas Tabelas 44 à 55.

**Tabela 44 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Fondu.**

<i>Fondu 7 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	37,6	23,1	24	19,6
2	43,9	22,9	19,5	11,7
3	43,9	22,4	17,9	13,9
4	38,9	18,4	22,2	***
5	36,2	***	***	***

\*\*\* amostra perdida decorrente a erros no ensaio.

**Tabela 45 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Fondu.**

<i>Fondu 28 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	30,7	18,9	13,3	12,5
2	29,9	21,9	14,9	12,4
3	***	***	17,5	23,1
4	***	***	14,3	15,8
5	***	***	18,1	***

\*\*\* amostra perdida decorrente a erros no ensaio.

Tabela 46 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Fondu.

<i>Fondu 90 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	23,5	24,0	25,3	16,2
2	22,7	22,6	21,3	18,4
3	24,0	23,5	20,6	17,5
4	26,0	24,6	23,5	16,3
5	24,0	20,0	21,0	18,0

Tabela 47 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Fondu.

<i>Fondu 180 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	22,6	26,7	18,5	16,8
2	23,2	22,6	21,1	19,9
3	20,4	24,9	21,1	19,5
4	21,4	21,9	17,7	14,8
5	20,2	18,0	17,9	18,4

Tabela 48 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Secar (51).

<i>Secar (51) 7 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	44	32,4	22,1	0,1
2	33,5	25,3	22,5	0,002
3	42,8	27,7	23	0,3
4	38,5	***	24,6	0,4
5	35,4	***	24,7	0,1

\*\*\* amostra perdida decorrente a erros no ensaio.

**Tabela 49 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Secar (51).**

<b>Secar (51) 28 dias (MPa)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Concentração cromo (VI) –%</b>			
	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>
1	29,8	18,8	23,5	26,1
2	33,8	24,6	27,3	23,0
3	30,5	26,5	22,4	26,3
4	30,3	27,2	25,6	23,9
5	35,5	19,3	27,7	21,6

**Tabela 50 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Secar (51).**

<b>Secar (51) 90 dias (MPa)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Concentração cromo (VI) –%</b>			
	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>
1	29,2	24,6	24,7	19,6
2	20,7	23,3	19,4	20,2
3	25,0	24,4	20,6	23,0
4	26,0	26,0	23,5	19,8
5	24,0	20,0	21,0	20,0

**Tabela 51 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Secar (51).**

<b>Secar (51) 180 dias (MPa)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Concentração cromo (VI) –%</b>			
	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>
1	27,7	19,2	26,5	21,8
2	25,1	21,0	28,2	23,0
3	29,8	28,8	22,9	23,9
4	23,3	25,2	21,4	21,5
5	24,9	23,2	20,1	20,3

Tabela 52 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 7 dias de hidratação do cimento Portland (ARI).

<i>Portland (ARI) 7 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	29,3	27,2	26,0	26,5
2	19,0	29,2	27,2	23,4
3	27,1	27,7	28,9	24,7
4	27,6	29,6	30,0	27,3
5	26,6	29,4	***	25,1

\*\*\* amostra perdida decorrente a erros no ensaio.

Tabela 53 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 28 dias de hidratação do cimento Portland (ARI).

<i>Portland (ARI) 28 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	38,4	38,8	36,7	32,9
2	40,7	36,9	38,7	35,6
3	34,8	33,9	38,5	31,9
4	43,6	35,7	39,2	27,4
5	35,2	35,0	***	41,8

Tabela 54 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 90 dias de hidratação do cimento Portland (ARI).

<i>Portland (ARI) 90 dias (MPa)</i>				
Amostra	Concentração cromo (VI) –%			
	0	0,5	1,0	2,5
1	47,9	34,1	47,2	38,8
2	33,1	40,1	38,1	39,7
3	40,5	36,5	42,5	40,8
4	39,0	37,6	40,3	43,3
5	37,0	39,2	44,4	39,5

**Tabela 55 - Valores individuais de resistência à compressão das argamassas de 180 dias de hidratação do cimento Portland (ARI).**

<b>Portland (ARI) 180 dias (MPa)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Concentração cromo (VI) -%</b>			
	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>
1	36,24	39,69	45,14	42,26
2	34,49	39,06	42,8	41,43
3	38,98	33,7	41,78	39,97
4	39	37,96	43,4	39,95
5	26,4	36,9	41,05	41,97

A Tabela 56 apresenta as resistências à compressão para as argamassas de cimento Fondu e relações estatísticas descritivas.

**Tabela 56 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Fondu.**

<b>Idades (dias)</b>	<b>Concentração (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</b>	<b>Resistência mecânica (MPa)</b>			<b>Densidade</b>
		<b>Média</b>	<b>Desvio - Padrão</b>	<b>Coefficiente de variação</b>	<b>argamassa (g/cm<sup>3</sup>) Média</b>
7	0%	40,1	3,59	8,97	0,56
	0,5%	21,7	2,21	10,22	0,55
	1,0%	20,9	2,72	13,03	0,55
	2,5%	12,8	1,55	12,15	0,56
28	0%	30,3	0,56	1,86	0,55
	0,5%	20,4	2,12	10,39	0,55
	1,0%	15,6	2,08	13,32	0,56
	2,5%	13,5	1,93	14,26	0,54
90	0%	24,1	1,19	4,96	0,55
	0,5%	22,9	1,79	7,84	0,54
	1,0%	22,3	2,00	8,95	0,56
	2,5%	17,3	0,99	5,74	0,55
180	0%	21,6	1,31	6,06	0,56
	0,5%	22,8	3,31	14,50	0,56
	1,0%	19,3	1,71	8,85	0,54
	2,5%	17,9	2,10	11,71	0,55

A Tabela 57, apresenta a análise de variância para as argamassas de cimento Fondu com 7 dias de hidratação.

**Tabela 57 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 7 dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	1517,713	505,904	0,000000
Erro	11	91,240	8,295	
Total	14	1608,953		

P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);

G.L: graus de liberdade;

A Tabela 58 apresenta a análise de variância para as argamassas de cimento Fondu com 28 dias de hidratação.

**Tabela 58 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 28 dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	399,915	133,305	0,000054
Erro	8	29,635	3,704	
Total	11	429,550		

P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);

G.L: graus de liberdade;

A Tabela 59 apresenta a análise variância para as argamassas de cimento Fondu com 90 dias de hidratação.

**Tabela 59 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 90 dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	135,177	45,059	0,000018
Erro	16	38,609	2,413	
Total	19	173,787		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 60 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Fondu com 180 dias de hidratação.

**Tabela 60 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Fondu 180 dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	73,528	24,509	0,013390
Erro	16	80,183	5,011	
Total	19	153,711		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 61 apresenta as resistências à compressão para as argamassas de cimento Secar (51) e relações estatísticas descritivas.

**Tabela 61 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Secar (51).**

Idades (dias)	Concentração (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Resistência mecânica (MPa)			Densidade argamassa (g/cm <sup>3</sup> )
		Média	Desvio – Padrão	Coefficiente de variação	Média
7	0%	38,8	4,54	11,71	0,54
	0,5%	28,4	3,61	12,68	0,55
	1,0%	23,3	1,25	5,14	0,54
	2,5%	0,1	0,16	163,77	0,56
28	0%	31,9	2,52	7,89	0,55
	0,5%	24,4	3,57	14,61	0,55
	1,0%	25,3	2,31	9,16	0,55
	2,5%	24,1	2,01	8,35	0,53
90	0%	24,9	3,08	12,35	0,54
	0,5%	23,6	2,26	9,55	0,53
	1%	21,8	2,18	10,01	0,55
	2,5%	20,5	1,40	6,84	0,56
180	0%	26,2	2,58	9,86	0,57
	0,5%	23,2	2,07	8,94	0,56
	1,0%	23,8	3,43	14,38	0,57
	2,5%	22,1	1,39	6,27	0,55

A Tabela 62 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Secar (51) com 7 dias de hidratação.

**Tabela 62 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 7 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	3933,269	1311,090	0,000000
Erro	14	114,754	8,197	
Total	17	4048,023		

P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);

G.L: grau de liberdade;

A Tabela 63 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Secar (51) com 28 dias de hidratação.

**Tabela 63 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 28 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	201,80	67,27	0,000742
Erro	15	101,58	6,77	
Total	18	303,38		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 64 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Secar (51) com 90 dias de hidratação.

**Tabela 64 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 90 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	58,01	19,34	0,036381
Erro	16	85,58	5,35	
Total	19	143,59		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 65 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Secar (51) com 180 dias de hidratação.

**Tabela 65 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Secar (51) 180 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	43,38	14,46	0,210529
Erro	16	137,44	8,59	
Total	19	180,83		

P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);

G.L: graus de liberdade;

A Tabela 66 apresenta as resistências à compressão para as argamassas de cimento Portland (ARI) e relações estatísticas descritivas.

**Tabela 66 - Valores de resistência média e relação estatística descritiva das argamassas de cimento Portland (ARI).**

Idades (dias)	Concentração (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Resistência mecânica (MPa)			Densidade argamassa (g/cm <sup>3</sup> )
		Média	Desvio – Padrão	Coefficiente de variação	Média
7	0%	27,3	1,17	4,28	0,53
	0,5%	28,6	1,09	3,81	0,53
	1%	28,0	1,77	6,33	0,54
	2,5%	25,4	1,53	6,03	0,56
28	0%	38,5	3,72	9,65	0,55
	0,5%	36,0	1,87	5,24	0,54
	1%	38,2	1,09	2,84	0,55
	2,5%	31,9	3,41	10,67	0,53
90	0%	39,5	5,45	13,80	0,54
	0,5%	37,5	2,35	6,28	0,54
	1%	42,5	3,52	8,30	0,55
	2,5%	40,4	1,76	4,36	0,56
180	0%	35,0	5,18	14,80	0,54
	0,5%	37,4	2,35	6,29	0,57
	1%	42,8	1,57	3,67	0,56
	2,5%	41,1	1,09	2,66	0,55

A Tabela 67 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Portland (ARI) com 7 dias de hidratação.

**Tabela 67 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 7 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	35,88	11,96	0,150356
Erro	15	87,60	5,84	
Total	18	123,48		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 68 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Portland (ARI) com 28 dias de hidratação.

**Tabela 68 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 28 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	67,41	22,47	0,187655
Erro	15	185,68	12,38	
Total	18	253,09		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 69 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Portland (ARI) com 90 dias de hidratação.

**Tabela 69 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 90 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	64,27	21,42	0,210250
Erro	16	203,46	12,72	
Total	19	267,73		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**

A Tabela 70 apresenta a análise de variância das argamassas de cimento Portland (ARI) com 180 dias de hidratação.

**Tabela 70 - Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão cimento Portland (ARI) com 180 Dias.**

Fator	G.L	Soma do quadrado	Quadrado médio	P <sup>1</sup>
Concentração (%)	3	186,60	62,20	0,003443
Erro	16	144,57	9,04	
Total	19	331,17		

**P<sup>1</sup>: Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade (p 0,05);**

**G.L: graus de liberdade;**