



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**BRUNA SOUZA ROSA**

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM  
CIMENTO ANIDRO: PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO POR  
ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO**

Salvador  
2024

**BRUNA SOUZA ROSA**

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM  
CIMENTO ANIDRO: PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO POR  
ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim

Agência Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB)

Salvador

2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete  
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

---

- R788 Rosa, Bruna Souza.  
Avaliação de compostos potencialmente tóxicos em  
cimento anidro: proposta de método quantitativo por ensaios de  
lixiviação / Bruna Souza Rosa. – Salvador, 2024.  
197 f.: il. color.
- Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves.  
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim.
- Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia,  
2024.
1. Cimento anidro. 2. Compostos tóxicos. 3. Lixiviação. I.  
Gonçalves, Jardel Pereira. II. Kirchheim, Ana Paula. III.  
Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

---

CDD: 620.135

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

\_\_\_\_\_ **Bruna Souza Rosa** \_\_\_\_\_

APRESENTADA AO PROGRAMA EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 08 DE FEVEREIRO DE 2024.

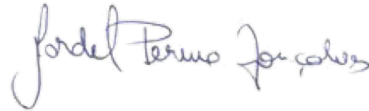
**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.(a) Dr.(a) **Jardel Pereira Gonçalves**

**Orientador**

PPEC – UFBA



---

Prof.(a) Dr.(a) **Ana Paula Kirchheim**

**Coorientador**

PPG-UFRGS



---

Prof.(a) Dr.(a) **Guilherme Jorge Brigolini Silva**

PPGEC-UFSM

---

Prof.(a) Dr.(a) **Elaine Christine de Magalhães Cabral**

**Albuquerque**

PEI – UFBA

*“A tarefa não é ver o que ninguém nunca viu,  
mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou  
sobre algo que todo mundo vê.”*

*Arthur Schopenhauer*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela graça abundante e sabedoria concedida a mim durante todo o processo de mestrado, sobretudo nos momentos mais difíceis. Agradeço também por minha trajetória acadêmica apesar de ser árdua, ser preenchida de pessoas que fizeram toda a diferença deixando meus dias mais leves.

A minha família, especialmente aos meus pais, Maricelma e Reniel, e a meu irmão, Randson, por todo o apoio vindo de vocês. Vocês são a base de toda a minha resiliência. Eu sou extremamente grata por tudo que fizeram por mim e admiro grandemente todo o investimento em educação que me proporcionaram. Se hoje eu consigo voar é porque me apoio em ombros de gigantes. Amo vocês!! Agradeço também o carinho da minha tia Leide, tia Ava, e todos aqueles que torcem por mim.

Ao meu orientador, professor Jardel Gonçalves, por horas de conversas, discussões de resultados e, por principalmente acreditar em mim em momentos que eu achava que não iria conseguir. A sua persistência, motivação pela ciência e por proporcionar as melhores experiências ao NIC faz toda a diferença. Agradeço também por não acreditar na FISPQ, rs. Obrigada por tudo !

À minha coorientadora, professora Ana Paula Kirchheim, obrigada por ser tão compreensiva e, sobretudo com o tempo de evolução e limitações de cada ser. Obrigada por ser gentil e pelo acolhimento no LINCE. Além disso, obrigada por disponibilizar os equipamentos do laboratório para a realização da minha pesquisa, permitindo que eu me sentisse acolhida no cimentícios.

Aos amigos do grupo de pesquisa, NIC-UFBA, Samile, Ana Rita, Josy, Luanne , Roberta, Paulla, Kuelson e Vinicius pela parceria e troca durante esses anos. Compartilhar com vocês a experiência acadêmica faz toda a diferença! Um agradecimento especial para Ana Rita, Samile, e Josy as doutorandas que obtive contato primordialmente e, com vocês aprendi a fazer pesquisa! Minha sincera Gratidão!!

Ao professor Raildo e à professora Heloysa, agradeço por disponibilizarem a infraestrutura necessária para a realização de ensaios no LABCAT e LABMULT.

Aos colegas do LINCE (UFRGS), obrigada por todo apoio e acolhimento durante meu intercâmbio acadêmico. Um agradecimento especial à Roger, Júlia, Lucas Py, Rayara, Dani e José, aos ICCs especialmente Manu e Nathi pelo apoio em ensaios, dúvidas, conversas e por momentos de descontração comendo uma tortinha de limão (rs).

Agradeço a Paula Salum, por ter me recebido afetosamente na sua casa durante minha temporada em POA. Estar contigo foi um aprendizado diário, sobretudo por me ensinar a trabalhar 40 horas por dia (rs) em 220 V e, com um sorriso enorme no rosto em prol de objetivos, admiro a tua força. Obrigada pela tua amizade!! Agradeço a Duda, Carol e Ivo por momentos de estudo, discussões e acolhimento, vocês fizeram que meus dias fossem mais afetuosos e divertidos em POA !

A Caio, Jéssica, Paulla, Binha e Hosana, por serem tão especiais na minha vida, por me apoiarem, encorajarem, por serem meu porto seguro e lugar de afeto em momentos difíceis, e sobretudo por alegrarem meus dias com uma ligação, ou com uma visita regada de afeto. Agradeço também ao meu quarteto Residencial Seu

Jorge, Jusélia, Kelly e Maria Débora, aos meus amigos do BCET, Gabi, Lanny e Alfredo por torcerem por mim em cada etapa!

À Dami, agradeço por nossas reflexões tão profundas, acolhimento, leveza, por me fazer evoluir e desenvolver habilidades que hoje são essenciais para a minha carreira acadêmica e sim, fazer terapia durante o mestrado fez todo o diferencial. Agradeço também a Professora Alexandra Passuello, por todo carinho, amizade e por ser a primeira a lapidar meu desenvolvimento na área acadêmica. Além disso, por ser um exemplo para mim de professora. Obrigada por TUDO!

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível me dedicar a este trabalho.

Por fim, agradeço a todos amigos que de forma direta e indireta contribuíram por dias felizes e leves que me permitiram galgar esses dois anos com maestria. E, finalizo meu agradecimento com muita felicidade em ter vivido cada etapa dessa dissertação.

Obrigada !!

## RESUMO

Soluções seguras, eficazes e economicamente viáveis são preponderantes diante da importância de reduzir os impactos ambientais da produção de cimento. O emprego de coprocessamento de resíduos como fonte de energia, bem como matéria-prima na síntese de clínquer de cimento Portland tem sido utilizado propondo a redução da demanda de combustível fóssil e matérias-primas naturais na produção do cimento. No entanto, a incineração desses materiais pode resultar no aumento dos níveis de compostos potencialmente tóxicos (CPTs) no sistema do forno, incluindo metais tóxicos altamente voláteis, como chumbo, cádmio e outros, que são de grande preocupação ambiental e podem apresentar riscos à saúde humana. Uma das lacunas em relação ao estudo desses CPTs é a sua quantificação no cimento anidro. Assim, o objetivo dessa pesquisa é propor um método de quantificação de compostos potencialmente tóxicos aplicado à cimento anidro por meio de ensaios de lixiviação. Para isso foram aplicadas técnicas analíticas para caracterizar amostras de cimento Portland comercial e cimentos produzidos em laboratório, como a granulometria, ensaio de Blaine, FRX e DRX. Posteriormente foram aplicados ensaios de calorimetria com diferentes soluções para avaliar estágios de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação. Após a definição da solução foram realizados os ensaios de lixiviação. Por fim, frente aos resultados dos testes realizados foi proposto um método de quantificação de CPTs específico para cimentos anidros. Os resultados obtidos por meio da análise calorimétrica indicaram que, embora tenha sido utilizada a mesma solução lixiviante em todos os cimentos testados, foram observadas variações nos tempos de indução, tempo de pega associados a cada tipo de cimento. Em relação a utilização da solução definida no ensaio de lixiviação, o método proposto evidenciou habilidade na análise de 11 metais. Ao contrastar os resultados de quantificação obtidos segundo as diretrizes da NBR 10005 e do TCLP 1311 com os resultados gerados pelo método empregado neste estudo, constatou-se uma precisão quantitativa aprimorada após o refinamento do procedimento metodológico.

Palavras-chave: Compostos potencialmente tóxicos, lixiviação, coprocessamento.



## ABSTRACT

Safe, effective, and economically viable solutions are essential given the importance of reducing the environmental impact of cement production. The use of waste co-processing as an energy source as well as a raw material in the synthesis of Portland cement clinker has been used to reduce the demand for fossil fuels and natural raw materials in cement production. However, the incineration of these materials can result in increased levels of potentially toxic compounds (PTCs) in the kiln system, including highly volatile heavy metals such as lead, cadmium and others, which are of great environmental concern and can pose risks to human health. One of the gaps in the study of these CPTs is their quantification in anhydrous cement. The aim of this research is to propose a method for quantifying potentially toxic compounds in anhydrous cement by means of leaching tests. To this end, analytical techniques were applied to characterize samples of commercial Portland cement and cements produced in the laboratory, such as granulometry, Blaine test, XRF and XRD. Calorimetry tests were then carried out with different solutions to assess the stages of cement hydration during the leaching test. After defining the solution, the leaching tests were carried out. Finally, based on the results of the tests carried out, a specific method for quantifying CPTs for anhydrous cements was proposed. The results obtained through calorimetric analysis indicated that, although the same leaching solution was used for all the cements tested, variations were observed in the induction times and setting times associated with each type of cement. In relation to the use of the solution defined in the leaching test, the proposed method was able to analyse 11 metals. By contrasting the quantification results obtained according to the guidelines of NBR 10005 and TCLP 1311 with the results generated by the method used in this study, an improved quantitative precision was found after the methodological procedure was refined.

Keywords: Potentially toxic compounds, Leaching, Coprocessing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Pirâmide invertida da delimitação do tema de pesquisa _____	23
Figura 2- Unidades de coprocessamento no Brasil _____	31
Figura 3-Fatores que influenciam a lixiviação de CPTs _____	49
Figura 4- Solubilidade dos metais _____	52
Figura 5- Proporções indicativas de minerais presentes durante a conversão de farinha crua em clínquer _____	56
Figura 6- Principais etapas da fabricação de cimento _____	58
Figura 7 – Seção do forno rotativo de clínquer _____	66
Figura 8- Tempo de hidratação no Clínquer Portland _____	76
Figura 9- Mecanismos predominantes de imobilização dos metais _____	79
Figura 10 - Esquema representativo do mecanismo de $\text{Co}_2^+$ adsorvido pelo C-S-H81	
Figura 11- Fluxograma de pesquisa _____	86
Figura 12- Distribuição granulométrica cimentos comerciais e G (SFCC) _____	110
Figura 13 – TG e DTG dos cimentos anidros comerciais _____	118
Figura 14 –TG e DTG dos cimentos anidros classe G _____	119
Figura 15 – Calorimetria dos cimentos comerciais _____	126
Figura 16– Calorimetria dos cimentos G _____	128
Figura 17- Calorimetria das soluções: Teste 1 de solução para lixiviação no ICP _	132
Figura 18- Calorimetria das soluções: Teste 2 e 3 de solução para lixiviação no ICP _____	135
Figura 19 – Cinética de hidratação dos cimentos comerciais com a Solução 4 ____	137
Figura 20- Cinética de hidratação dos cimentos comerciais com a Solução 4 ____	139
Figura 21- Solubilidade dos metais _____	150
Figura 22 - Quantitativo do lixiviado dos metais anfóteros _____	153

Figura 23 - Quantitativo do lixiviado dos metais oxianions _____	154
Figura 24 - Quantitativo do lixiviado dos metais oxianions _____	155
Figura 25 – Cinética de hidratação _____	152
Figura 26 – Fluxograma de proposta de método de lixiviação. _____	152
Figura 27- Análise bibliométrica _____	164
Figura 28- Redes bibliométricas sobre lixiviação em cimento anidro. Conexões entre as palavras chaves definidas pelos autores. _____	165
Figura 29 - Redes bibliométricas sobre lixiviação em cimento anidro. Conexões entre países _____	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resíduos alternativos utilizados na indústria de cimento _____	27
Tabela 2- Limites Máximos de Emissão atmosférica _____	33
Tabela 3 – Emissão total de poluentes da Diretiva Europeia para o coprocessamento _____	34
Tabela 4- Valores padrão para poluentes no clínquer e no cimento (Suíça) _____	35
Tabela 5- Valores orientativos para solo e água subterrânea _____	36
Tabela 6 – Resumo dos métodos de lixiviação _____	48
Tabela 7- Composição das fases anidras e compostos mais encontrados _____	59
Tabela 8- Disposição de metais no clínquer Portland _____	60
Tabela 9 – Síntese dos compostos minoritários incorporados nas fases anidras _____	67
Tabela 10- Formulação de oito farinhas para a produção do cimento Portland Classe G. _____	89

Tabela 11- Elementos e ácidos compatíveis _____	95
Tabela 12- Compatibilidade ácido com o equipamento ICP-OES _____	96
Tabela 13- Otimização das soluções para ensaios de lixiviação- Teste 1 _____	97
Tabela 14- Evolução do pH das soluções lixivantes _____	97
Tabela 15- Acidificação das amostras 1 de cada cimento _____	102
Tabela 16- Calibração para os ensaios TCLP _____	102
Tabela 17- Teste 1 de lixiviação em diferentes condições (antes e após a lixiviação para a leitura no ICP) _____	104
Tabela 18- Teste 2 e 3 de lixiviação em diferentes condições (antes e após a lixiviação para a leitura no ICP) _____	104
Tabela 19- Distribuição de tamanho de partículas de diferentes cimentos. _____	108
Tabela 20- Soma do volume dos grãos com diâmetro até 1 $\mu\text{m}$ em % em ordem crescente _____	111
Tabela 21- Soma do volume dos grãos com diâmetro até 1 $\mu\text{m}$ em %. _____	112
Tabela 22 - Massa específica e finura de Blaine _____	113
Tabela 23- Composição de óxidos normalizada dos cimentos comerciais _____	116
Tabela 24 - Composição de óxidos normalizada dos cimentos especiais _____	117
Tabela 25- Faixas de temperatura de perda de massa na análise termogravimétrica do cimento portland (PC). _____	120
Tabela 26- Perda de massa da gipsita e quantificação do teor de portlandita e calcário pela análise termogravimétrica dos Cimentos comerciais. _____	120
Tabela 27- % de clínquer estimada _____	121
Tabela 28- Correção do calcário por Tg _____	122
Tabela 29- Fichas utilizadas na análise qualitativa dos dados de difratometria. _____	123
Tabela 30- Quantitativo das fases dos cimentos comerciais _____	123

Tabela 31 - Quantitativo das fases do cimento G _____	125
Tabela 32- Parâmetros de cinética da hidratação dos cimentos comerciais com solução água milli-q _____	129
Tabela 33- Parâmetros de cinética da hidratação dos cimentos G com solução água milli-q _____	130
Tabela 34- Solução otimizada: Teste 1 de solução para lixiviação no ICP _____	131
Tabela 35- Parâmetros de hidratação -Teste 1 de solução para lixiviação no ICP	132
Tabela 36- Solução otimizada: Teste 2 e 3 de solução para lixiviação no ICP ____	134
Tabela 37 - Parâmetros de hidratação -Teste 2 e 3 de solução para lixiviação no ICP _____	135
Tabela 38- Parâmetros de hidratação de cimentos comerciais -Solução 4 _____	138
Tabela 39- Parâmetros de hidratação de cimentos G -Solução 4 _____	139
Tabela 40 – Qualitativos cimentos comerciais-TCLP _____	142
Tabela 41 – Quantitativo dos cimentos comerciais-TCLP _____	145
Tabela 42 - Quantitativo de cimentos comerciais associado ao Teste 1 de lixiviação _____	145
Tabela 43 - Quantitativo Cimento G associado ao Teste 1 de lixiviação _____	146
Tabela 44- Comparativo entre os resultados entre os métodos TCLP e Teste 1, 2 e 3 _____	149
Tabela 45- Resumo do pH durante o ensaio _____	151
Tabela 46- Tabela de R, limite de quantificação e limite de detecção _____	156
Tabela 47- Calibração do ICP para leitura _____	157
Tabela 48- Otimização das soluções para ensaios de lixiviação- Teste 2 e 3 ____	170
Tabela 49- Evolução do pH das soluções lixiviantes _____	170

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1- Efeito do metal na clinquerização _____	30
Quadro 2 - Notação da química do Cimento _____	54
Quadro 3 - Temperatura de produção das reações de clínquer _____	55
Quadro 4 -Tipos de cimentos comerciais brasileiros _____	58
Quadro 5 - Fases comuns no produto de hidratação _____	75
Quadro 6- Metais definidos para estudo _____	103

## LISTA DE ABREVIATURAS

C<sub>2</sub>S - Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ).

C<sub>3</sub>S - Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

C<sub>3</sub>A - Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

C<sub>4</sub>AF - Ferroaluminato tetracálcico, composto por ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

CH - Hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

CPTs – Compostos Potencialmente Tóxicos

B.E.T. - Método de Brunauer, Emmet e Teller para avaliação da área superficial específica

DRX - Difractometria de Raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Análise Termogravimétrica Derivada

FRX - Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

TG - Termogravimetria.

CP2- Cimento Portland II

CPV- Cimento Portland V

CG- Cimento tipo G

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1 HIPÓTESES .....	22
<b>1.1.1 Hipótese Geral</b> .....	<b>22</b>
<b>1.1.2 Hipóteses Específicas</b> .....	<b>22</b>
1.2 OBJETIVOS .....	22
<b>1.2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>22</b>
<b>1.2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>
1.3 DELIMITAÇÃO DO TEMA .....	22
1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA .....	23
1.5 ESTRUTURA DA PESQUISA.....	23
<b>2 IMPACTO AMBIENTAL E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS CPTs</b>	<b>25</b>
2.1 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS EM FORNOS DE CIMENTO .....	26
<b>2.1.1 Coprocessamento de resíduos para substituição de combustível</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1.2 Coprocessamento de resíduos como matéria-prima e seus efeitos na clinquerização</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1.3 Conceitos, classificações e regulamentações ambientais</b> .....	<b>30</b>
<b>2.1.4 Efeito do coprocessamento para o meio ambiente e saúde</b> .....	<b>36</b>
2.2 IMPACTO AMBIENTAL .....	37
<b>2.2.1 Solidificação/ Estabilização</b> .....	<b>37</b>
<b>2.2.2 Lixiviação</b> .....	<b>40</b>
<b>2.2.3 Normas vigentes de ensaios de lixiviação</b> .....	<b>41</b>
<i>2.2.3.1 Método 01 - NBR 10.005 (ABNT, 2004)</i> .....	<i>42</i>
<i>2.2.3.2 Método 02 - Método 1311 - TCLP (U.S. EPA, 1992)</i> .....	<i>42</i>
<i>2.2.3.3 Método 03 - Norma HJ/T 299-2007 (CHINA, 2007)</i> .....	<i>42</i>
<i>2.2.3.4 Método 04 - Método 1310B (U.S. EPA, 2004)</i> .....	<i>43</i>
<i>2.2.3.5 Método 05 – Método 1314 (U.S. EPA, 2013)</i> .....	<i>43</i>
<i>2.2.3.6 Método 06 – Método 1315 (U.S. EPA, 2013)</i> .....	<i>44</i>
<i>2.2.3.7 Método 07 – Método 1320 (U.S. EPA, 1986)</i> .....	<i>44</i>
<i>2.2.3.8 Método 08 – Método 1313 (U.S. EPA, 201)</i> .....	<i>45</i>



2.2.3.9 Método 09 – Norma 38414 (DIN, 2004) .....	45
2.2.3.10 Método 10 – Tanque (NEN 7345, 1995; NEN 7375, 2004) .....	45
2.2.3.11 Método 11 – Método 13 - Norma 14429 (CEN, 2005).....	46
2.2.3.12 Método 12 – Método 292 (CEN, 2001).....	46
2.2.3.12 Resumo .....	47
<b>2.3.2 Fatores que controlam a lixiviação.....</b>	<b>49</b>
2.3.2.1. Área superficial do resíduo.....	50
2.3.2.2 Equipamento e técnica de agitação .....	50
2.3.2.3. Temperatura.....	50
2.3.2.4. Relação amostra: líquido.....	50
2.3.2.5. pH.....	51
2.3.2.6. Agente de lixiviação química .....	52
<b>3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS 54</b>	
3.1 PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	54
3.2 INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS MINORITÁRIOS NO CIMENTO.....	59
<b>3.2.1 Influência dos CPTs nas fases do clínquer.....</b>	<b>59</b>
3.3 ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO DURANTE O ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO .....	73
<b>3.3.1 Hidratação do cimento.....</b>	<b>73</b>
<b>3.3.2 Influência dos compostos minoritários na hidratação .....</b>	<b>78</b>
<b>4 PROGRAMA EXPERIMENTAL 85</b>	
4.1 ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DURANTE A MANIPULAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO .....	88
<b>4.1.1 Caracterização das amostras representativas .....</b>	<b>88</b>
<b>Materiais.....</b>	<b>88</b>
<b>4.1.2. Caracterização dos cimentos anidros .....</b>	<b>90</b>
<b>4.1.3. Avaliação do estágio de hidratação do cimento anidro.....</b>	<b>93</b>
4.2. ETAPA 2 – QUANTIFICAÇÃO DOS CPTs: AVALIAÇÃO POR LIXIVIAÇÃO ...	101
4.3. ETAPA 3 – PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO DOS CPTs POR MEIO DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	107
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 108</b>	

5.1.ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO ANIDRO DURANTE A MANIPULAÇÃO DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO .....	108
<b>5.1.1 Caracterização dos cimentos anidros .....</b>	<b>108</b>
<b>5.1.2. Avaliação do estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação.....</b>	<b>126</b>
5.2.ETAPA 2 – QUANTIFICAÇÃO DOS CPTs: AVALIAÇÃO POR LIXIVIAÇÃO ...	142
<b>5.2.1. Comparativo dos resultados: Ensaio de lixiviação segundo normas NBR 10005 e TCLP 1311 x Solução otimizadas.....</b>	<b>142</b>
<b>5.2.2. CPTs e riscos à saúde.....</b>	<b>158</b>
5.3.ETAPA 3 – PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO DOS CPTs POR MEIO DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	151
<b>5.3.1. Avaliação do estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação.....</b>	<b>153</b>
<b>5.3.2. Proposta de método de lixiviação para matrizes cimentícias anidras... </b>	<b>154</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>158</b>
<b>7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>151</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b>	<b>152</b>
<b>9. APÊNDICE A- REVISÃO BIBLIOMÉTRICA</b>	<b>164</b>
9.1.RESULTADO E DISCUSSÃO.....	167
<b>10. APÊNDICE B- Otimização dAS soluções</b>	<b>170</b>
<b>11. APÊNDICE C- Tratamento dos resultados- química analítica</b>	<b>171</b>
<b>12. APÊNDICE D- Histograma do GSAS</b>	<b>178</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento desempenha papel fundamental como aglomerante na construção, sendo um dos principais produtos comerciais globalmente (SNIC, 2023). A produção de uma tonelada de cimento Portland convencional (*Original Portland Cement OPC*) libera 0,44 toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera (IEA, 2022). Além disso, projeções indicam que as emissões globais de CO<sub>2</sub> poderiam aumentar em cerca de 40% até o ano de 2050 caso medidas de redução não sejam implementadas (SCHNEIDER *et al.*, 2023).

Durante a realização do 16º Congresso Internacional sobre a Química do Cimento (ICCC 2023), cujo principal tema abordou o compromisso da indústria cimentícia em atingir a neutralização das emissões de CO<sub>2</sub> até o ano de 2050, foram discutidas estratégias que serão implementadas nos próximos anos. Entre essas estratégias, a utilização de resíduos como energia alternativa à combustíveis fósseis e a substituição parcial do cimento, e a exploração de materiais cimentícios suplementares (SCM) emergem como dois caminhos distintos que estão sendo objeto de pesquisa (VON ZEMENT, 2020; SCHNEIDER *et al.*, 2023)

As emissões de CO<sub>2</sub> associadas à produção de energia representam aproximadamente um terço das emissões totais. Atualmente, aproximadamente 6% dos combustíveis fósseis que são utilizados como energia para os fornos de cimento são substituídos por combustíveis alternativos. Entretanto, taxas de substituição substancialmente mais altas são viáveis. Experiências realizadas em alguns países europeus, especialmente na Alemanha e na Áustria, demonstram taxas de substituição do combustível fóssil que ultrapassam os 70% em média a nível nacional e podem atingir até 95% em média anual para instalações cimenteiras individuais (SCHNEIDER *et al.*, 2023). Na China, cerca de 10 a 15 mil toneladas de resíduos perigosos foram coprocessados por ano pela Beijing Cement Company (TREZZA E SCIAN, 2007).

Diante dos debates para a redução de CO<sub>2</sub>, haverá uma procura crescente de resíduos como alternativa energética na síntese de cimento. Diante disso, soluções seguras, eficazes e economicamente viáveis são preponderantes diante da importância de tornar a produção de cimento com impactos ambientais reduzidos (ZHAO *et al.*, 2023).

O emprego de coprocessamento de resíduos para fins energéticos, bem como matéria-prima na síntese de clínquer de cimento Portland tem sido utilizado propondo a redução da demanda de combustível fóssil e matérias-primas naturais na produção do cimento. A sua utilização apresenta diversas vantagens como eliminação eficaz de resíduos perigosos, menor custo e poluição secundária reduzida (STAFFORDA *et al.*, 2015, YAN *et al.*, 2010). No entanto, a incineração desses materiais pode resultar no aumento dos níveis de compostos potencialmente tóxicos (CPTs) no sistema do forno, sendo que a maioria dos metais, incluindo metais tóxicos altamente voláteis, como chumbo, cádmio e outros, são transportados ao clínquer, no cimento (TREZZA E SCIAN, 2007). Conseqüentemente, a liberação de metais para o ambiente tem se tornado uma preocupação crescente quando materiais cimentícios ou de concreto são expostos a água, solo e ar, representando um potencial ameaça à segurança ambiental e à saúde humana (VAN DER SLOOT, 2002). É imprescindível realizar uma avaliação e análise da lixiviação de metais provenientes de produtos cimentícios em variados contextos ambientais.

Além dos impactos relacionados as propriedades dos cimentos, investigações ambientais têm demonstrado que áreas ao entorno de cimenteiras têm sido prejudicadas quanto à qualidade da água, solo e ar principalmente devido às características bioacumulativas de CPTs (BELATO, 2013; SATO, 2004). Além disso, processos produtivos do cimento volatilizam CPTs, os quais podem ser inalados por seres humanos resultando em complicações respiratórias ou ocasionando doenças de pele por meio do manuseio do cimento pelo colaborador, na indústria ou em obra. O risco derivado depende do tipo de elemento, concentração e formas combinadas (LV *et al.*, 2018).

Diante desse cenário, surgiram questionamentos relevantes devido às quantificações de teores de CPTs e suas implicações ambientais a curto e longo prazos. Demonstrando que há uma necessidade de avaliar e quantificar os compostos potencialmente tóxicos (CPTs) do cimento com base na concentração total do cimento anidro ou do cimento hidratado.

Estudos anteriores têm investigado a lixiviação dos CPTs a partir do cimento hidratado (VAN DER SLOOT, 2000; DEVESA-REY *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2012). Porém, tais estudos conduzidos com pasta não conseguem avaliar cenários dos impactos do cimento quando em contato com o ambiente e humanos na condição

anidra. Além disso, existe escassez de pesquisa, métodos ou diretrizes publicadas para a quantificação de CPTs em cimento anidro (ESPINOSA *et al.*, 2000; RACT *et al.* 2003; WANG *et al.*, 2010).

Entre as normas estabelecidas, o método principal para avaliar o impacto ambiental associado aos CPTs envolve a utilização de testes de lixiviação padronizados. Um dos protocolos mais amplamente adotados é o Procedimento de Lixiviação Característica de Toxicidade (TCLP), estipulado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA dos EUA, 1996). Essas normativas têm a capacidade de avaliar o potencial de lixiviação de resíduos. No entanto, elas apresentam limitações metodológicas ao considerar a lixiviação do cimento anidro, uma vez que não abordam a evolução do processo de hidratação durante o ensaio de lixiviação, tampouco consideram a influência do pH. Portanto, é imprescindível desenvolver um método de lixiviação específico para avaliação de tais produtos. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é propor um método para quantificar CPTs no cimento anidro por meio de ensaios de lixiviação.

#### PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

A quantificação dos compostos potencialmente contaminantes é uma lacuna pouco explorada na literatura quando aplicada ao cimento. Embora tenham sido conduzidos estudos para a quantificação de CPTs em cimentos, a maioria desses estudos se concentra na análise de cimentos hidratados. No entanto, as pesquisas realizadas com cimento hidratado, além de reduzirem a potencialidade de detecção dos CPTs devido à formação de fases hidratadas, que conseguem reter parte dos CPTs disponíveis, não conseguem avaliar os impactos ambientais e de saúde humana que podem decorrer do cimento na condição anidra. Por exemplo, as consequências para a saúde respiratória dos trabalhadores da indústria cimentícia ou dos pedreiros que inalam o "pó" de cimento, doenças de pele decorrentes do manuseio durante as atividades diárias ou o contato do cimento no meio ambiente (solo, ar e água).

Todos esses cenários do cimento anidro em diferentes pHs, são importantes serem investigados, pois o cimento em contato com meios ácidos ou alcalinos pode liberar CPTs e, sua quantificação faz-se necessária para avaliar o quanto pode impactar ao longo do tempo. Além disso, as pesquisas publicadas sobre lixiviação de cimentos anidros frequentemente seguem normas existentes que se aplicam à análise

de resíduos sólidos, mas não abordam as propriedades específicas do cimento durante a execução do ensaio de lixiviação.

Outra limitação pouco investigada na análise de lixiviação do cimento anidro é o pH. Estudos indicam que a lixiviação de determinados elementos está diretamente relacionada ao pH do material (ENGELSEN *et al.* 2009; 2010). No entanto, os estudos aplicados a variação de pH e solubilidade dos metais, foram aplicados à lixiviação de resíduos, pasta hidratada, pasta hidratada com resíduos e outros, mas não houve estudos relacionados a cimentos anidros segundo revisões realizadas até 2023 (ENGELSEN *et al.* 2009; 2010; LIN *et al.*, 1997; SHI; SPENCE, 2004; JANTZEN *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011; VESPA *et al.*, 2006). Assim, nota-se que existem poucos estudos de correlações entre cimento anidro, lixiviação e pH. A falta de conexão entre esses grupos indica uma lacuna no conhecimento acerca da dependência de pH relacionado a solubilização dos metais nos procedimentos de lixiviação para cimento anidro.

Diante das revisões realizadas (APÊNDICE a- REVISÃO BIBLIOMÉTRICA), a disponibilidade de estudos, métodos ou diretrizes publicadas para a quantificação de CPTs no cimento anidro é limitada. Assim, destaca-se a necessidade de quantificar os compostos potencialmente tóxicos (CPTs) do cimento devido a implicações ambientais a curto e longo prazo, bem como uma metodologia específica para tal avaliação.

Portanto, nesta pesquisa será proposto um método específico para quantificação de CPTs em cimentos anidros, cujo objeto de estudo são cimentos comerciais encontrados na Bahia (Classe II- F, CP V e G) e cimentos especiais classe G, sintetizados com resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC).

A pesquisa visa colaborar na análise aprofundada da quantificação de CPTs propondo um método específico para que as indústrias cimentícias possam avaliar a viabilidade do consumo de resíduos coprocessados na síntese de cimento, beneficiando tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. A utilização de resíduos de forma adequada na indústria de cimento pode gerar valor ao material, reduzindo a extração de matéria-prima natural e, transformando-o em um recurso útil na indústria cimentícia, promovendo a sustentabilidade e colaborando com a redução de CO<sub>2</sub>.

## 1.1 HIPÓTESES

### 1.1.1 Hipótese Geral

É possível quantificar os teores de CPTs em cimentos anidros a partir de uma metodologia específica de lixiviação.

### 1.1.2 Hipóteses Específicas

(1) A avaliação do estágio de hidratação do cimento anidro durante a manipulação do ensaio de lixiviação pode ser fundamental na quantificação mais precisa dos CPTs disponíveis;

(2) A quantificação de compostos potencialmente tóxicos aplicado a cimento anidro pode ser um método viável na compreensão dos efeitos dos resíduos utilizados na síntese do cimento quanto aos impactos ao meio ambiente e seres humanos.

(3) Um método eficaz de quantificação dos CPTs pode ser desenvolvido ao empregar parâmetros específicos para avaliar o cimento anidro.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo propor método de quantificação de compostos potencialmente tóxicos aplicado à cimento anidro por meio de ensaios de lixiviação.

### 1.2.2 Objetivos específicos

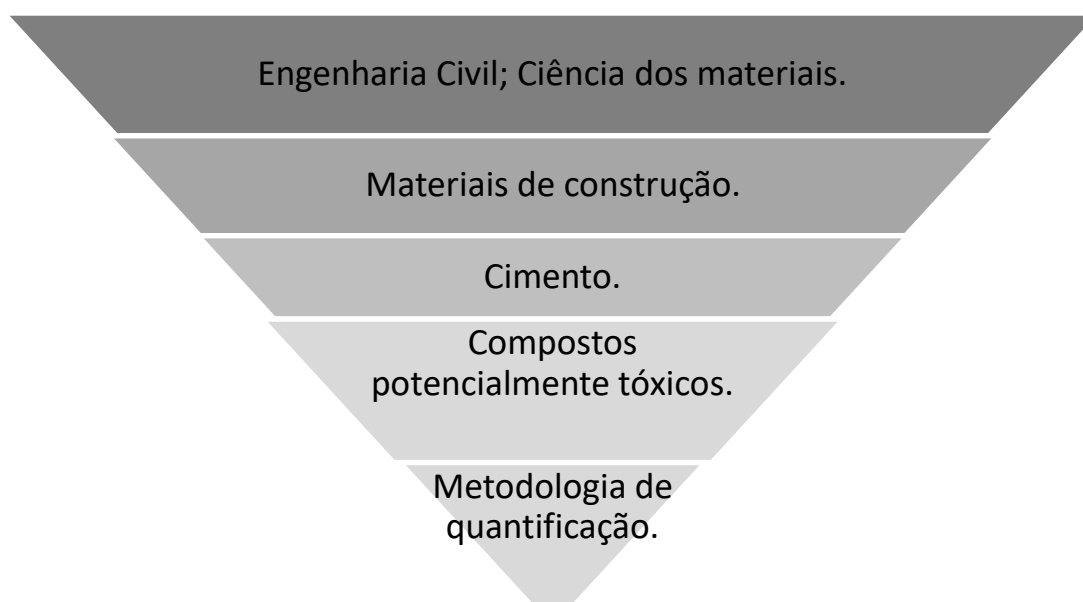
- (1) Avaliar o estágio de hidratação do cimento anidro durante a manipulação do ensaio de lixiviação;
- (2) Quantificar os CPTs nos cimentos anidros através de ensaios de lixiviação;
- (3) Propor método de quantificação dos CPTs em cimento anidro.

## 1.3 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Para a delimitação do tema, utilizou-se uma representação em pirâmide invertida ou em cone (Figura 1). A forma da pirâmide é um resultado de como essa pesquisa visa se desenvolver. Na parte superior uma base larga, na qual estão especificadas as áreas de conhecimento relacionadas ao tema que se pretende investigar. As publicações correspondentes a esta primeira delimitação são em maior quantidade,

uma vez que se trata de um aspecto mais geral. O refinamento da pesquisa caminha em direção à parte mais afunilada da pirâmide e é demonstrado através do estreitamento das camadas e conseqüente condução até um ponto único de convergência. Neste, os resultados se enquadram adequadamente ao tema investigado e apresentam maior especificidade. A delimitação do tema parte, portanto, das áreas engenharia civil, ciências dos materiais, materiais de construção, cimento, restringindo-se à subárea de compostos potencialmente tóxicos e seus impactos associados, e proposição de metodologia de quantificação de CPTs.

**Figura 1** - Pirâmide invertida da delimitação do tema de pesquisa



Fonte: A autora (2023)

#### 1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

O programa experimental desta pesquisa se limita a aprofundar a investigação no recorte específico e propor método de análise de compostos contaminantes aplicado ao cimento anidro. Foram utilizadas 8 amostras de cimento comercializados na Bahia, dentre inúmeros tipos e fabricantes que existem no Brasil. Bem como 4 amostras de cimento Portland tipo G, produzidos em laboratório, sintetizado a partir de resíduo de catalisador de craqueamento catalítico proveniente de uma unidade de refino de petróleo brasileira.

#### 1.5 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este documento está estruturado em 5 (cinco) capítulos, conforme a descrição a seguir:



O capítulo 1 abordou uma breve introdução sobre os impactos na utilização do coprocessamento para a síntese de cimento, bem como problema, justificativa, hipóteses, objetivos, limitação de pesquisa, e estrutura do trabalho.

No capítulo 2, traz uma revisão de impacto ambiental: coprocessamento, conceitos, legislações e regulamentações brasileiras e internacionais, bem como ensaios de lixiviação.

O capítulo 3 apresenta conceitos sobre a produção do cimento, tipos de cimento, influência dos compostos minoritários, as principais fases da clínquerização e, uma revisão de hidratação do cimento;

O capítulo 4 aborda a descrição da metodologia prevista para o trabalho, incluindo materiais a serem utilizados, assim como os métodos adotados para a caracterização dos produtos em cada etapa do trabalho.

O capítulo 5 e 6 trata dos resultados e conclusões.

O capítulo 7 reúne as referências. E o capítulo 8 o apêndice.

## 2 IMPACTO AMBIENTAL E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS CPTS

Apesar da fabricação de cimentos apoiar o desenvolvimento econômico do país, bem como colaborar com as necessidades da população mundial, sua fabricação contribui com poluição atmosférica, produzindo poluentes perigosos com efeito estufa na atmosfera (KUMAR *et al.*, 2008).

Os metais potencialmente tóxicos são provenientes da combustão das matérias-primas, combustíveis e resíduos durante o processo de clínquerização. No entanto, o comportamento desses metais nos fornos de cimento depende da sua volatilidade e temperatura. Os metais não voláteis ficam retidos no clínquer e, os voláteis são dispersos como gases e material particulado pelo vento poluindo o ambiente (ar, água, solo, plantas). Ambos têm impactos na qualidade do ar e na saúde humana (HUA *et al.*, 2016).

As principais fontes de poluição numa fábrica de cimento responsável pela emissão são as chaminés, ligadas ao moinho da farinha crua, forno rotativo de clínquer, resfriador e moinho de carvão e clínquer (GUPTA *et al.*, 2012). No entanto, como uma forma de minimizar as emissões gasosas e sólidas, a legislação ambiental solicitou para as indústrias a instalação de eletrofiltros. Assim, somente partículas inferiores a  $100 \text{ mg/Nm}^3$  são emitidas pelos fornos. Das emissões gasosas, os produtos gasosos gerados nesse processo são os haletos de hidrogênio (HCl, HF e HBr), gases sulfurosos:  $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), o CO e  $\text{CO}_2$ , nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ), voláteis orgânicos: dioxinas e furanos, por exemplo e metais volatilizados (ARAÚJO, 2002).

Os fornos de cimento operam em altas temperaturas (aproximadamente  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para sinterizar o clínquer a partir de uma farinha crua, que consiste em uma mistura de calcário, argila e corretivos. A energia no processo de síntese do cimento é proveniente do óleo combustível, carvão mineral, coque de petróleo e gás natural. No entanto, nos últimos 10 anos, aumentou-se a frequência do uso de resíduos coprocessados para geração de energia sustentável que substituem parte do combustível fóssil ou da matéria-prima no processo de fabricação do clínquer Portland. Dessa forma, o clínquer tem incorporado compostos minoritários provenientes desse processo (GUPTA *et al.*, 2012).

A seguir, uma revisão sobre coprocessamento será apresentada.

## 2.1 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS EM FORNOS DE CIMENTO

Coprocessoamento, por definição, é a técnica que permite a utilização de resíduos através de tecnologias de tratamento em fornos de altas temperaturas mediante dois objetivos principais: (a) reaproveitamento de energia, para que o resíduo seja utilizado como substituto aos combustíveis em processos industriais; ou (b) reaproveitamento como substituto da matéria-prima, desde que o resíduo apresente critérios fundamentais da matéria-prima a ser substituída sem comprometer seu desempenho (LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013).

Segundo MARÍNGOLO (2001), na indústria cimenteira, o coprocessoamento tem como expectativa que a utilização do resíduo represente aporte energético, ganho composicional, através da substituição de algum dos elementos principais, cálcio, silício, alumínio e ferro da matéria-prima, ou ainda que contribua com componentes mineralizantes como enxofre, flúor, titânio ou fósforo, que auxilia em reduzir a temperatura na clínquerização.

No entanto, ao decorrer da incineração desses resíduos, o risco ambiental associado à volatilização e lixiviação de compostos potencialmente contaminantes é uma das principais preocupações com relação ao coprocessoamento nos fornos de cimento. Durante o coprocessoamento, ocorre a liberação de compostos potencialmente contaminantes, entre eles, os metais tóxicos. Estes compostos podem adotar formas não voláteis e ficar retidos no interior do clínquer, ou apresentar características voláteis, sendo dispersos no ambiente atmosférico. Os metais voláteis podem ser inalados pelo corpo humano, e podem impactar os componentes ambientais, tais como o ar, o solo e a água. Assim, o mecanismo de solubilização e lixiviação dos contaminantes em matriz cimentícia pode ocorrer quando os compostos não são suficientemente imobilizados na estrutura cristalina do clínquer transferindo compostos contaminantes para o ecossistema e cadeia alimentar (KARIM *et al.*, 2018).

Partindo desse princípio, a quantificação dos compostos potencialmente contaminantes é de suma importância, bem como sua toxicidade por lixiviação.

### 2.1.1 Coprocessoamento de resíduos para substituição de combustível

Combustíveis fósseis têm sido substituídos por diferentes tipos de resíduos industriais e passivos ambientais em alguns países desde o início dos anos 70. Essa prática tem sido adotada em várias partes do mundo como uma forma de reduzir a dependência de combustíveis fósseis não renováveis e mitigar os impactos ambientais associados à sua extração, transporte e queima (SATO, 2004).

Diferentes tipos de resíduos têm sido explorados como fontes alternativas de energia. Na indústria de cimento Portland no Brasil, os principais resíduos coprocessados são os pneus, borrachas, lodo de esgoto, plástico, tintas e solventes, papel e papelão, borras ácidas, resíduos de madeira, borras oleosas e graxas, entulhos da construção civil e terra contaminada (SNIC, 2023). A **Tabela 1** apresenta alguns exemplos de resíduos comumente usados na indústria cimenteira.

**Tabela 1** – Resíduos alternativos utilizados na indústria de cimento

<b>Tipos de resíduos</b>	<b>Elementos ou compostos químicos predominantes</b>	<b>Classificação</b>
Borras oleosas	C,H,O e metais potencialmente tóxico	Combustível secundário
Borras de tinta	C,H,O e metais potencialmente tóxico	Combustível secundário
Óleos lubrificantes	C,H,O e metais potencialmente tóxico	Combustível secundário
Gesso de unidades de dessulfurização	Sulfatos e carbonatos	Matéria-prima secundária
Cinzas de termoelétricas	Silicatos, metais, C, H	Matéria-prima secundária
Areia de fundição	Sílica	Matéria-prima secundária
Lodo de ETE	C,H e metais potencialmente tóxico	Combustível secundário
Lodo de ETA	Ca	Matéria-prima secundária
Escória de alto forno	Fe, Si, etc	Matéria-prima secundária

Fonte: Santos (2003)

Desses resíduos apresentados, o uso de pneus inservíveis no coprocessamento em fornos de clínquer tem aumentado globalmente. O coprocessamento de pneus em fornos de clínquer tem se mostrado uma alternativa viável e sustentável para o tratamento desses resíduos. Eles possuem um alto poder calorífico, 25 % maior do que o carvão, demonstrando ser um substituto parcial de combustíveis convencionais nos fornos de clínquer. Quanto a emissão gasosa, libera teores de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, metais e voláteis similares aos do carvão (BELATO, 2013)

No entanto, a utilização de combustíveis alternativos no processo de produção de clínquer possui algumas limitações práticas. Essas limitações estão relacionadas às propriedades químicas dos combustíveis alternativos, que podem diferir significativamente dos combustíveis convencionais utilizados.

Alguns dos desafios associados ao uso de combustíveis alternativos incluem baixo poder calorífico, teor de umidade elevado, alta concentração de cloro e outras substâncias traço que podem ter efeitos adversos no processo de produção de clínquer.

### **2.1.2 Coprocessamento de resíduos como matéria-prima e seus efeitos na clínquerização**

Coprocessamento é definido por ser uma estratégia que visa substituir recursos minerais naturais por uma fonte resíduo que não venha comprometer significativamente suas propriedades. No caso do clínquer Portland, o material a ser coprocessado deve obter viabilidade de teores de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  em proporções similares ao clínquer (LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013). Alguns exemplos destes materiais são resíduos da indústria de cerâmica, como alternativa à argila calcinada; resíduos de mármore, como substituição do calcário, e outros (CÁNOVAS *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2017; SOBIKSZOŁTYSEK; WYSTALSKA, 2019).

Para o coprocessamento de resíduos serem empregados como matéria-prima, existem critérios de escolha na utilização de resíduos. Alguns requisitos são fundamentais como: qualidade do cimento que não deve ser afetada, as condições de licenciamento e limites de emissão devem ser atendidas, as empresas devem ser qualificadas e cumprir as leis e regulamentos. Esses critérios são importantes pois existem limitações quanto ao uso de resíduos em fornos. Os resíduos devem ser avaliados quanto a sua toxicidade, corrosividade e reatividade (GTZ/HOLCIM, 2006).

O coprocessamento em fornos de clínquer pode ser uma solução ambientalmente eficaz, visto que a maioria dos contaminantes presentes nos resíduos são efetivamente destruídos ou solidificados durante o processo (COLOMBO *et al.*, 2003; ROCHA; DE FREITAS CUNHA LINS; DO ESPÍRITO SANTO, 2011). Diante disso, os materiais residuais utilizados no coprocessamento devem ser gerados em uma taxa capaz de viabilizar a substituição do material convencional em nível industrial (KOSAJAN *et al.*, 2021).

Segundo Bhatti *et al.* (2011), para o coprocessamento em forno é importante que a as proporções do resíduo seja compatível com a das matérias-primas convencionais substituídas ou complementadas do clínquer Portland, que possuem como principais matérias-primas convencionais os óxidos CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Dentre os potenciais resíduos que são utilizados como matéria-prima alternativa na síntese de clínquer Portland, o catalisador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado (SFCC), resíduo com altas proporções de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possui potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa na produção de clínquer Portland diante da sua composição química (L-DHAMRI; MELGHIT, 2010; LIN *et al.*, 2017).

Estudos anteriores demonstraram que a substituição integral da bauxita por SFCC a síntese do clínquer (3,5% da massa das matérias-primas) proporcionou um cimento com características químicas e físicas compatíveis com os padrões e especificações para testes de cimento Portland (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010). Já no estudo de Lin *et al.* (2017) o SFCC foi utilizado de forma alternativa à fonte de sílica e permitindo incorporar até 8% de clínquer no total das matérias-primas. Além disso, em relação aos contaminantes presentes no SFCC, os resultados do procedimento de lixiviação de característica de toxicidade (TCLP) demonstrou que todas as amostras atenderam aos limites regulamentares, bem como conseguiu reter 99,94% do chumbo.

No entanto, além do chumbo outros contaminantes estão presentes no SFCC como o Cr, Cu, Zn, Ni, La, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn e que no processo de clinquerização podem alterar a formação das fases anidras, hidratadas, bem como resultar em impactos ambientais ou humanos. O **Quadro 1** resume os efeitos dos compostos contaminantes presentes no SFCC.

**Quadro 1- Efeito do metal na clinquerização**

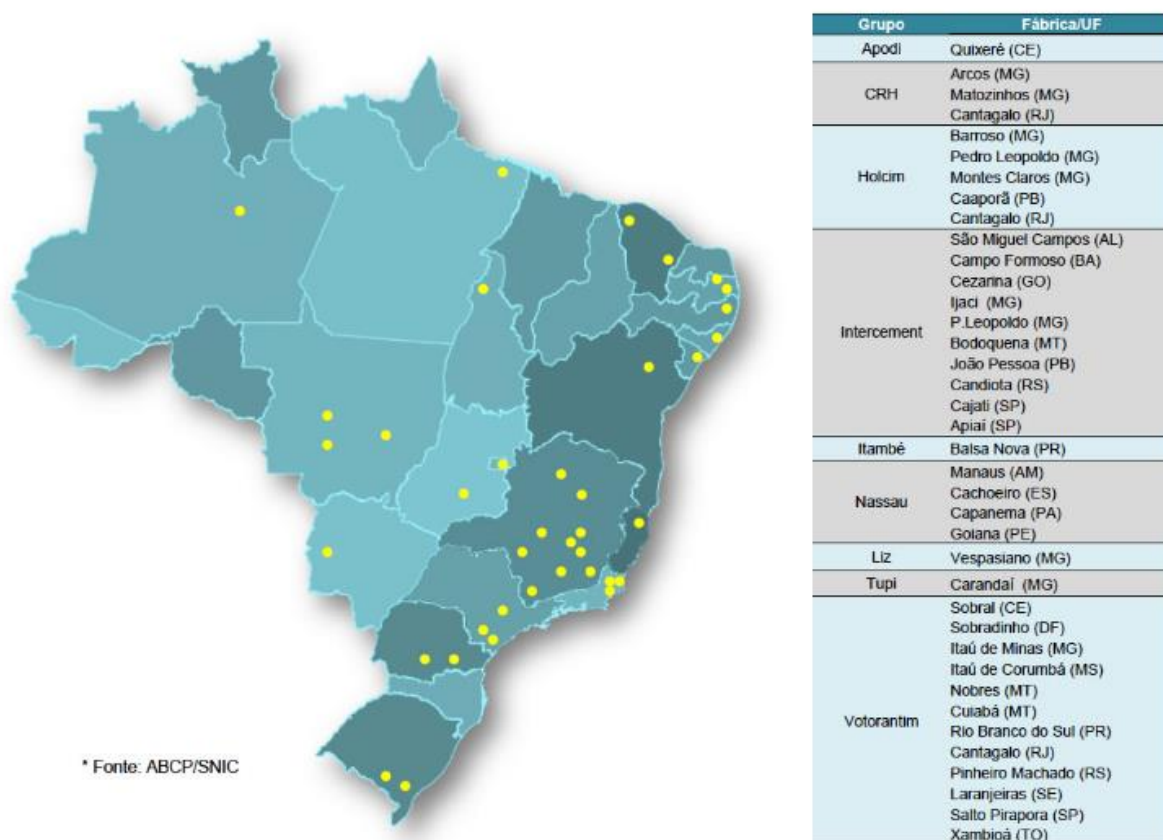
<b>Metal</b>	<b>Efeito na clinquerização</b>
Antimônio	No clínquer, o antimônio é incorporado como antimoniatos de cálcio em oxidação e altas temperaturas. Nessas condições reduz o tamanho $C_3S$ e $C_2S$ .
Bário	Reduz a temperatura de fusão, no arranjo cristalino substitui Ca em todas as fases do clínquer, exceto ferrita, também melhora a mineralogia do clínquer.
Cobre	Se combina com a ferrita, pode afetar negativamente a formação de $C_3S$ e $C_2S$ , reduz a temperatura de fusão, forma óxido de cálcio.
Cobalto	Substitui o Fe na ferrita, aumenta a dureza.
Gálio	Em traços, volátil.
Lantânio	Substitui Ca em $C_3S$ e $C_2S$ , forma solução sólida com $C_3S$ , ajuda na clinquerização.
Magnésio	Melhora a capacidade de queima, incorporado pelas fases aluminato e ferrita, forma periclásio.
Manganês	Se incorpora na ferrita, no arranjo cristalino pode substituir o Si e o Ca no $C_3S$ .
Níquel	Se incorpora na ferrita, substitui o Ca na alita e estabiliza a forma monoclinica.
Fósforo	Decompõe $C_3S$ em $C_2S$ e óxido de cálcio, reduz os efeitos negativos dos álcalis.
Estrôncio	Uma pequena quantidade favorece a formação de $C_3S$ . No entanto, grandes quantidades contribuem para a formação do $C_2S$ , também promove a formação de óxido de cálcio.
Titânio	É majoritariamente incorporado pela ferrita, decompõe o $C_3S$ em $C_2S$ , reduz a temperatura de fusão.
Vanádio	Concentra-se no $C_3S$ , forma cristais maiores, produz estrutura cristalina $C_2S$ irregular, reduz a viscosidade de fusão, óxido de cálcio, afeta a moagem.
Zinco	Se incorpora nas fases $C_2S$ e $C_3S$ , modifica os cristais da alita, reduz teores de óxido de cálcio, melhora a clinquerização.

Fonte: Adaptado (BHATTY *et al.*, 2011 LEA; PARKER, 2019; GLASSER; MARR, 2019).

### 2.1.3 Conceitos, classificações e regulamentações ambientais

No Brasil, atualmente, existem 38 fábricas de cimento licenciadas para o coprocessamento, segundo a ABCP/SNIC (2023). Esses dados foram mapeados no Projeto *Cement Technology Road Map Brazil 2050*. As fábricas foram agrupadas conforme a imagem (Figura 2).

**Figura 2-** Unidades de coprocessamento no Brasil  
**Unidades de coprocessamento no Brasil \***



Fonte: ABCP/SNIC (2023).

Em 1987, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) editou uma série de normas para padronizar nacionalmente a classificação de resíduos sólidos, essas normas foram atualizadas em 2004 e estão em vigor:

- NBR 10004 - Resíduos Sólidos – Classificação;
- NBR 10005 - Lixiviação de Resíduos – Procedimento;
- NBR 10006 - Solubilização de Resíduos – Procedimento;
- NBR 10007 - Amostragem de Resíduos – Procedimento.

A norma NBR 10004 estabelece critérios de classificação dos resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, bem como códigos de identificação dos resíduos de acordo com as suas características para, assim, fornecer subsídios ao gerenciamento adequado. Nessa mesma norma, os resíduos são classificados em dois grupos - perigosos e não perigosos - sendo os não perigosos subdividido em não inerte e inerte.

Resíduos classe I: **Perigosos** - São resíduos que podem apresentar risco a saúde pública e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, se gerenciado de



forma inadequada. Esses riscos são em função de propriedades como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Devido a isso a NBR 10005- "Lixiviação de Resíduos - Procedimento", direciona que o resíduo seja submetido ao teste de lixiviação verificando os teores de poluentes no extrato lixiviado. Se a concentração apresentar teores superior aos padrões constantes da listagem contida na norma NBR 10004 -Limite Máximo no Extrato obtido no Teste de Lixiviação: anexo F- são classificados como perigosos. Os valores padronizados nessa listagem se referem exclusivamente a alguns metais potencialmente tóxicos e pesticidas.

Resíduos classe II- **Não inertes**: São resíduos que possuem teores do extrato obtido abaixo do limite. No entanto, podem apresentar em contato com a água propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade.

Resíduos classe III- **Inertes**: São classificados como resíduos inertes os resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização direcionado pela Norma NBR 10006 - "Solubilização de Resíduos - Procedimento" - não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na norma NBR 10004 - Padrões para o teste de solubilização: anexo G.

No Brasil, existem legislações e regulamentações para emissão de gases poluentes e particulados. A Resolução CONAMA 264/1999, atualizada Resolução Conama nº 499/2020, é a legislação brasileira que regulamenta a atividade de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer. Essa resolução estabelece os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos para o coprocessamento de resíduos. No entanto, não existe norma, diretriz ou procedimento de investigação do potencial de lixiviação desses cimentos quanto liberação de CPTs para o meio ambiente.

O objetivo da Resolução supracitada é assegurar que o coprocessamento de resíduos seja realizado de forma segura e sustentável, impondo limites de valores na emissão de compostos químicos específicos, incluindo metais e material particulado. Assim, a norma propõe minimizar os impactos ambientais e garantir a conformidade com as normas e regulamentos vigentes (CONAMA, 2020). No Art. 28, o coprocessamento de resíduos deverá seguir limites máximos de emissão atmosférica, fixados na **Tabela 2**.

**Tabela 2- Limites Máximos de Emissão atmosférica**

<b>Poluente</b>	<b>Limite Máximo de emissão</b>
HCL	1,8 kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sup>2</sup> (base seca)
CO*	100 ppmv corrigido a 7% de O <sup>2</sup> (base seca)
MP	70 mg/Nm <sup>3</sup> farinha seca corrigido a 11% de O <sup>2</sup> (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm <sup>3</sup> corrigido a 7% de O <sub>2</sub> (base seca)

\* As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder a 100 ppmv em termo de média horária.

Fonte: Adaptado de CONAMA 264 (2000).

Analisando a legislação CONAMA 264/1999, apesar dos limites máximos de emissão atmosférica estabelecidos, ainda podem existir falhas que permitam o coprocessamento inadequado de resíduos. Alguns desses aspectos podem incluir a falta de constância no controle das características dos resíduos a serem utilizados e a falta de requisitos específicos para a caracterização de novos produtos formados a partir da mistura de resíduos. Pois, quando resíduos são queimados em conjunto com outros, é importante considerar a possibilidade de formação de novos produtos ou substâncias resultantes dessa combinação. A caracterização adequada desses produtos é fundamental para avaliar os riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente.

Outra lacuna é a ausência de um limite de validade para a licença ambiental relacionada ao coprocessamento de resíduos. Por fim, não existe na legislação um limite de validade para a licença ambiental, deixando a cargo de órgãos estaduais. Assim, é fundamental que a legislação seja periodicamente revisada e aprimorada para abordar essas lacunas e falhas, garantindo a proteção ambiental e a segurança do coprocessamento de resíduos.

Internacionalmente, a Diretiva 2000/76/EC, também conhecida como Diretiva de Incineração de Resíduos, é uma legislação europeia que estabelece os requisitos e critérios para a incineração de resíduos, incluindo o coprocessamento em fábricas de

cimento. Foi adotada em 28 de dezembro de 2000 e entrou em vigor em 28 de dezembro de 2002.

A legislação supracitada, legislação (Diretiva 2000/76/EC) foi adotada pelos Estados membros da União Europeia (UE) e é implementada por meio de legislações nacionais em cada país. A legislação visa harmonizar as práticas de incineração de resíduos e garantir um alto nível de proteção ambiental e da saúde humana em toda a União Europeia. Os limites de emissão total de poluentes podem ser vistos na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Emissão total de poluentes da Diretiva Europeia para o coprocessamento

<b>Poluente</b>	<b>Concentração</b>
Material particulado	30 mg/m <sup>3</sup>
HCl	10 mg/m <sup>3</sup>
HF	1 mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> para fábricas existentes	800 mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> para fábricas novas	500 mg/m <sup>3</sup>
Cd + Tl	0,05 mg/m <sup>3</sup>
Hg	0,05 mg/m <sup>3</sup>
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu	0,5 mg/m <sup>3</sup>
Dioxinas e furanos	0,1 mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	50 mg/m <sup>3</sup>
TOC - Carbono Orgânico Total	10 mg/m <sup>3</sup>

Fonte: EC (2000)

A Diretiva 2000/76/EC visa harmonizar as práticas de incineração de resíduos, incluindo o coprocessamento em fábricas de cimento, em toda a União Europeia. No entanto, cada país membro tem a responsabilidade de adotar legislações específicas que detalhem os requisitos e critérios para o coprocessamento em fornos de clínquer, desde que essas legislações estejam em conformidade com a diretiva (EC, 2000).

Na Suíça foi estabelecida uma diretriz para destinação final de resíduos em plantas de cimento. A diretriz estabelece requisitos de qualidade de clínqueres e cimentos embasadas em limites de compostos minoritários (**Tabela 4**), os valores foram fundamentados nas matérias-primas específicas da Suíça para a fabricação de cimento. No Brasil, atualmente, não existe uma regulamentação específica para valores padrões de contaminantes no clínquer ou cimento. As normas e regulações existentes limita-se a valores de emissões gasosas de poluentes para alguns compostos no coprocessamento de resíduos em plantas de cimento.

**Tabela 4-** Valores padrão para poluentes no clínquer e no cimento (Suíça)

Elemento	Valor Padrão (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Clínquer	Cimento Portland
Arsênio	40	-
Antimônio	5	-
Berílio	5*	-
Chumbo	100	-
Cádmio	1,5	1,5*
Cromo	150	-
Cobalto	50	-
Cobre	100	-
Níquel	100	-
Mercúrio	-	0,5*
Selênio	5	-
Tálio	2	2*
Zinco	500	-
Bronze	25	-
Cloreto	-	1000
Enxofre	-	3,5% SO <sub>3</sub>

\*Elementos cujo uso de resíduo pode não resultar em um aumento significativo de teor no clínquer ou cimento Portland

Fonte: (EC, 2000).

Além dos limites de emissão de poluentes, existem legislações que limitam valores de substâncias poluentes para solos e água, conforme a **Tabela 5**.

**Tabela 5-** Valores orientativos para solo e água subterrânea

Item	Resolução n° 420 (CONAMA, 2009)		Resolução n° 396 (CONAMA, 2008)		Qualidade da água (USEPA, 2004)		Guia canadense do Meio-ambiente (CCME, 1999)		Lei holandesa de Proteção do Solo (HOLANDA, 1994)	
	Solo mg kg <sup>-1</sup>	Água sub. µg L <sup>-1</sup>	Água consumo µg L <sup>-1</sup>		Água consumo µg L <sup>-1</sup>		Solo mg kg <sup>-1</sup>	Água* µg L <sup>-1</sup>	Solo mg kg <sup>-1</sup>	Água sub. µg L <sup>-1</sup>
Al	-	3500**	200		-		-	-	-	-
Sb	25	5*	5		5,6		20	-	-	-
As	150	10*	10		0,018		12	5	15	10
Ba	750	700*	700		1		-	-	39	50
Be	-	-	4		-		-	-	-	-
B	-	500	500		-		-	1,5	-	-
Cd	20	5*	5		-		10	-	0,4	0,4
Pb	900	10*	10		-		140	-	50	15
Cl	-	-	250.000		-		-	-	-	-
Co	90	70	-		-		50	-	4	20
Cu	600	2000*	2000		1,3		91	-	15	15
Cr	400	50*	50		-		64	-	50	1
Fe	-	2450**	300		-		-	300	-	-
F	-	-	1500		50		-	-	-	-
Mn	-	400**	100		50		-	-	-	-
Hg	70	1*	1		-		50	0,26	0,2	0,05
Mo	120	70	70		-		40	73	10	5
Ni	130	20	20		610		89	-	10	15
	-	10000*	10000		10000		-	-	-	-
Ag	100	50	100		-		-	0,25	-	-
Se	-	10*	10		170		2,9	1	-	-
V	1000	-	50		-		130	-	-	-
Zn	2000	1050**	5000		7400		410	-	50	65

Fonte: A autora (2023).

Em suma, observa-se que não existe uma legislação ou regulamentação brasileira de cimento que sintetize em um único documento valores orientativos de metais potencialmente contaminantes no clínquer ou no cimento.

#### 2.1.4 Efeito do coprocessamento para o meio ambiente e saúde

Uma das principais preocupações do coprocessamento nos fornos de cimento está associado à volatilização dos compostos minoritários potencialmente contaminantes. Por isso, a eleição de critérios é necessária para a definição de resíduos, pois, a volatilização durante a clínquerização em altas temperaturas podem produzir particulados com compostos contaminantes.

Os metais potencialmente tóxicos são uma das preocupações no tratamento térmico para reaproveitamento de resíduos, tendo em vista a sua composição com a presença de vários resíduos perigosos e possíveis toxicidades. Dos metais que podem provocar câncer, incluem-se: arsênio, cádmio, cromo e bérlio. Entre os metais

tóxicos não cancerígenos estão o antimônio, bário, chumbo, mercúrio, prata e tálio. Pesquisas relatam, que existem expectativas para a regulamentação do coprocessamento de resíduos portadores dos metais tóxicos não-carcinogênicos selênio e níquel (KIHARA, 1999).

No Brasil a norma ABNT-NBR 10004 limita a concentração de cromo no estado lixiviado do cimento em 5000 ppb, não especificando se é  $\text{Cr}^{+6}$  ou cromo total (SANTOS, 2003). Segundo Opoczky et. al. (2003), elevados teores do  $\text{Cr}^{+6}$  são retidos nas fases mineralógicas do clínquer, porém uma parte permanece como cromato alcalino solúvel ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Na hidratação do cimento, os compostos quando solubilizados em água tendem a ficar retido, mas o  $\text{Cr}^{+6}$  possui uma alta solubilidade causando o "eczema do cimento" e as dermatites alérgicas.

Diante disso, diversos estudos apresentam resultados promissores para a imobilização de compostos tóxicos no coprocessamento resíduos em fornos de cimento (DA YONGQI *et al.*, 2021a, 2021b; LIN *et al.*, 2017; PAPAMARKOU *et al.*, 2018). Ademais, a composição mineralógica do resíduo e fases do processo de clínquerização são fatores determinantes para garantir a eficiência da imobilização.

## 2.2 IMPACTO AMBIENTAL

### 2.2.1 Solidificação/ Estabilização

A Solidificação e Estabilização denominada também por encapsulamento e/ou fixação, é utilizada como tratamento para resíduos, de forma que possa reduzir a mobilidade dos poluentes e, transformá-los em materiais não perigosos ou aceitáveis de acordo com as normas de disposição vigentes. Essa técnica de pré-tratamento visa fixar em uma matriz os contaminantes presentes. Dessa forma, os constituintes perigosos são imobilizados em cápsulas visando restringi-los sua contaminação para o meio ambiente (CAUDURO, 2003; US EPA, 1999).

Segundo Barth e Percin (1990), os principais objetivos da tecnologia de Estabilização e Solidificação (S/E) é: melhorar a gestão e a destinação final dos resíduos, reduzir a área superficial para reduzir a transferência de contaminantes quando estes não forem totalmente inertes, restringir a solubilidade do resíduo perigoso através do fenômeno de adsorção ou ajuste de pH e, modificar o resíduo com grau de periculosidade em um produto não perigoso.

Desse modo, o tratamento da Estabilização é reduzir quimicamente o potencial de periculosidade (reatividade, toxicidade) do resíduo, transformando-o em um sólido menos solúvel, móvel e tóxico. Já a Solidificação utiliza como técnica o encapsulamento do resíduo perigoso em um material que obtenha elevada integridade, assim reduz a migração dos contaminantes (US EPA, 1999). Como alternativa para a S/E é empregado um aditivo solidificante, como cimento Portland, cal, asfalto, cinza volante, polímero, entre outros. Desses aglomerantes citados, o cimento Portland é o mais utilizado por ser um processo de simples viabilidade, baixo custo e alta eficiência (BREHM *et al.*, 2013).

Para avaliação das propriedades físicas e físico-químicas do procedimento de S/E são utilizados critérios estabelecidos por normas ou agências regulamentadoras. As propriedades físicas analisadas são resistência mecânica, permeabilidade e durabilidade. Já as propriedades físico-químicas investigadas podem-se mencionar a resistência do resíduo à solubilização ou extração dos contaminantes em várias condições (BREHM *et al.*, 2013).

A técnica iniciou-se basicamente com a criação da *Environmental Protection Agency* (EPA) em 1970, nos Estados Unidos. Atualmente, nos EUA o teste mais adequado para resíduos contendo metais é o *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP). No Brasil, esse teste corresponde ao ensaio de lixiviação publicadas através da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), sendo a ABNT NBR 10005 a norma de lixiviação. Para a Solubilização a ABNT NBR 10006:2004 traz os procedimentos necessários. Esta norma visa diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes.

A técnica de S/E têm sido amplamente estudadas e resultados inerentes a sua eficácia tem sido discutido (LIN *et al.*, 1997; SHI; SPENCE, 2004; JANTZEN *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011). Song *et al.* (2013) conduziram um estudo sobre a estabilização e solidificação (S/E) de lamas de esgoto utilizando aglutinantes à base de cimento antes do processo de aterro, com o objetivo de mitigar o potencial risco de metais potencialmente tóxicos. A técnica demonstrou ser altamente eficaz na redução da capacidade de lixiviação dos compostos Cu, Ni, Zn e Pb nas lamas de esgoto investigadas.

No estudo de Cioffi, Lavorgna e Santoro (2002), foi investigada a estabilização e solidificação (S/E) de lama galvânica contendo cádmio, cromo e níquel em uma matriz de cimento. Embora os contaminantes tenham interferido nas reações de hidratação e retardado o endurecimento da mistura, os resultados dos testes de lixiviação foram satisfatórios para todos os metais, mesmo utilizando uma proporção de até 40% de resíduo na mistura com cimento.

Polettini e Pomi (2003) estudaram o comportamento de cádmio, cromo (III), cobre, chumbo e zinco em uma matriz de cimento Portland. Sua pesquisa analisou que o zinco na forma  $Zn(NO)_2$  reduz a velocidade do processo de hidratação e afeta a resistência à compressão, sendo esta aumentada com o aumento do tempo de cura.

Um estudo realizado por Vespa *et al.* (2006), utilizando micro-espectroscopia, demonstrou que o cobalto e o níquel reagem de maneira diferente durante o processo de hidratação do cimento. Além disso, ambos os compostos foram imobilizados na matriz de cimento, ou seja, ficaram retidos e não apresentaram risco significativo de lixiviação.

O trabalho de Pinto *et al.* (2010) abordou sobre o processo de S/E de resíduos de curtume contendo cromo. A estabilização do resíduo foi corroborada através da reação do cromo com o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento. Para auxiliar no processo, os autores realizaram um estudo por ressonância magnética nuclear e detectaram que ocorre um retardamento nas formações de hidratos com adição do rejeito. Em termos de resistência à compressão, o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência mecânica.

O processo de imobilização de CPTs em matrizes de cimento foi estudado por Chen *et al.* (2009), em seu trabalho de revisão sobre o assunto. Os autores concluíram que as fases formadas durante o processo de estabilização e solidificação (S/E) contendo CPTs geralmente são amorfas ou possuem uma cristalinidade limitada, com composição variando em escala nanométrica. Isso torna difícil a caracterização dessas fases e a identificação do mecanismo predominante de fixação dos metais potencialmente tóxicos.

Diante dos resultados da literatura, diversos estudos sobre a estabilização e solidificação (S/E) de resíduos em matrizes de cimento indicam que os contaminantes podem interferir nas reações de hidratação, resultando no retardamento ou aceleração



da solidificação da pasta de cimento (POON *et al.*, 1985; 1986; CIOFFI; LAVORGNA; SANTORO, 2002; DWECK *et al.*, 2007).

Nesse viés, os sistemas de estabilização e solidificação (S/E) baseados em cimento têm sido amplamente empregados para reduzir a lixiviação de contaminantes de resíduos perigosos, especialmente para a estabilização daqueles que contêm compostos pesados ou outros materiais inorgânicos. Assim, essa técnica tem como principal fundamento a reação de hidratação do cimento. Por isso, investigações referentes a técnica de S/E torna-se importante para aplicar o manuseio e minimizar a periculosidade em diversos tipos de resíduos. No entanto, os estudos apresentados anteriormente, são estudos que investigam a lixiviação dos CPTs em pastas de cimentos hidratadas, e estudos voltados às metodologias que avaliem cimentos anidros são fundamentais, sendo esta uma lacuna de conhecimento na literatura.

Dentre as investigações de CPTs, a U.S. Environmental Protection Agency (EPA) considera o potencial de lixiviação como uma forma relevante de avaliar a eficiência e o desempenho do processo de solidificação e estabilização de resíduos. Essa avaliação é baseada em testes padronizados desenvolvidos para investigação de resíduos, nos quais os resíduos são submetidos a condições controladas para simular a exposição a líquidos, geralmente água. Isso contribui para minimizar os riscos de contaminação e proteger o meio ambiente e a saúde pública. No entanto, não há norma de avaliação de lixiviação desenvolvida para pasta de cimentos, ou cimento anidro.

### **2.2.2 Lixiviação**

A lixiviação é um fenômeno em que constituintes de um sólido são liberados e dissolvidos, arrastados e carreados em uma fração líquida. Esse processo ocorre quando um líquido, como água, entra em contato com o sólido, permitindo a transferência de substâncias solúveis para o líquido. Assim, os testes avaliam a quantidade e a taxa de liberação de substâncias tóxicas e contaminantes dos resíduos, proporcionando uma estimativa do potencial de lixiviação.

Esse ensaio torna-se importante, pois possibilita avaliar concentração de substâncias liberadas pelos resíduos e garantir que os níveis de contaminação estejam dentro de limites aceitáveis. Além disso, esses testes são considerados uma ferramenta em potencial na análise de eficiência para S/E (VASQUEZ, 2002).

As implicações que a presença de contaminantes pode causar a organismos vivos depende da concentração desses contaminantes. Essa concentração é determinada por meio de análises e testes específicos. Se o contaminante não lixiviar no resíduo ou lixiviar em quantidades abaixo dos limites estabelecidos pela norma ambiental aplicável, considera-se que a disposição daquele resíduo não oferece risco significativo.

Existem diferentes tipos de testes de lixiviação que são realizados para avaliar a liberação de constituintes de um sólido em uma fase líquida. Alguns exemplos desses testes serão descritos a seguir.

### **2.2.3 Normas vigentes de ensaios de lixiviação**

A avaliação da lixiviação é geralmente realizada comparando as concentrações de compostos químicos encontrados no lixiviado (fração líquida) com as concentrações presentes no resíduo bruto (fração sólida). Essa comparação permite determinar a quantidade de contaminantes liberados para o meio (CAUDURO, 2003).

Em suma, esses testes são realizados com o objetivo de fornecer informações sobre a lixiviação de substâncias de interesse e avaliar os riscos associados à liberação dessas substâncias ao meio ambiente e, à saúde humana. Os resultados obtidos nesses testes são usados para tomada de decisões relacionadas à gestão e disposição adequada de resíduos. No entanto, os procedimentos de ensaios seguem uma normativa ambiental aplicado a resíduo. As normas ambientais estabelecem limites para a presença de contaminantes em diferentes tipos de resíduos e ambientes.

Na literatura existem diversas normas e diretrizes que estabelecem os procedimentos e critérios para a realização de testes de lixiviação de resíduo sólido. A ABNT NBR 10005: 2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004b) é a única norma brasileira de teste de lixiviação. A norma visa diferenciar os resíduos classificados pela ABNT NBR 10004 como classe I – perigosos - e classe II – não perigosos.

Além da norma brasileira, algumas internacionais são: Lixiviação por Coluna (ASTM D 4874); Teste de Lixiviação para Resíduos Perigosos – TCLP 1311 EPA Method 1311(USEPA, 1992); Teste de Lixiviação Padrão (EN 12457-2). Na literatura, o procedimento de lixiviação mais citado é o TCLP 1311.

### *2.2.3.1 Método 01 - NBR 10.005 (ABNT, 2004)*

É um procedimento utilizado para obter um extrato lixiviado de resíduos sólidos. A escolha da solução extratora (n° 1 ou n° 2) depende do pH da amostra. Quando o pH da amostra é igual ou inferior a 5, utiliza-se a solução extratora n° 1, que é composta por 5,7 ml de ácido acético glacial e 64,3 ml de NaOH 1N, com um pH de  $4,93 \pm 0,05$ . Já a solução extratora n° 2 é empregada quando o pH da amostra é superior a 5 e é obtida pela mistura de 5,7 ml de ácido acético glacial com um pH de  $2,88 \pm 0,05$ .

As amostras são submetidas a agitação rotatória a  $30 \pm 2$  rotações por minuto a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C por um período de  $18 \pm 2$  horas. Em seguida, os extratos são filtrados utilizando filtros de fibra de vidro com uma malha de 45µm. Para a análise de metais, é recomendada a acidificação com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) até que o pH seja inferior a 2. As amostras são armazenadas a uma temperatura de 4°C até a realização das análises.

### *2.2.3.2 Método 02 - Método 1311 - TCLP (U.S. EPA, 1992)*

É um procedimento que visa determinar a mobilidade de analitos, sejam orgânicos ou inorgânicos, presentes em resíduos sólidos, líquidos ou materiais multifásicos. A NBR 10.005 (ABNT, 2004) é, em essência, uma tradução direta das diretrizes da TCLP.

Para a análise de metais, a TCLP recomenda que o extrato lixiviado seja acidificado com uma quantidade de 190-210 miliequivalentes (mEq) de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de forma a atingir um pH com precisão de  $\pm 0,05$ . Este procedimento tem como objetivo assegurar a adequada preparação da amostra para a análise dos metais presentes.

### *2.2.3.3 Método 03 - Norma HJ/T 299-2007 (CHINA, 2007)*

Descreve o procedimento para determinar a toxicidade do lixiviado em relação aos metais potencialmente tóxicos e aos compostos orgânicos semivoláteis presentes nas amostras de resíduo. O processo envolve o uso de uma solução extratora composta por ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ambos concentrados, em uma proporção de 2:1.

O procedimento inicia-se com a adição de 2 gotas da solução nº 1 em 1 litro de água deionizada, ajustando o pH para  $3,20 \pm 0,05$ . O recipiente é selado e colocado em oscilação do tipo flip, com uma velocidade de  $30 \pm 2$  rotações por minuto a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C durante um período de  $18 \pm 2$  horas. Após essa etapa, o extrato é filtrado com um filtro de membrana que possui uma malha de 0,6-0,8 µm.

As amostras são então armazenadas a uma temperatura de 4°C até que sejam analisadas. Para a análise de metais, é recomendada a acidificação com ácido nítrico 1N até que o pH da solução seja inferior a 2, a fim de preparar a amostra adequadamente para a análise dos metais.

#### *2.2.3.4 Método 04 - Método 1310B (U.S. EPA, 2004)*

Foi desenvolvido com o propósito de simular um cenário de aterro próximo a um aquífero, no qual ocorre a disposição de resíduos considerados perigosos. No âmbito da análise, é empregada uma solução lixiviante, mantendo o pH controlado em 5 por meio da adição de ácido acético, durante um período de 24 horas.

O lixiviado obtido a partir do teste é submetido a análise em relação a oito metais, a saber: Arsênio (As), Bário (Ba), Cádmiu (Cd), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Cromo Hexavalente (Cr VI). Caso as concentrações de algum dos componentes analisados excedam os limites estabelecidos pelo Padrão Nacional de Água Potável Americano, o resíduo é classificado como perigoso.

#### *2.2.3.5 Método 05 – Método 1314 (U.S. EPA, 2013)*

Foi desenvolvido para simular um cenário de aterro próximo a um aquífero, onde ocorre a disposição de resíduos considerados perigosos. Este método pode ser aplicado para a análise de constituintes inorgânicos e orgânicos não voláteis, presentes em material sólido granular, em condições de percolação. Para realizar a análise, utiliza-se uma coluna de fluxo ascendente.

O ensaio tem como objetivo obter uma série de extratos de um material sólido granular, os quais podem ser utilizados para determinar as concentrações de lixiviados. O processo envolve a bombagem de uma solução para a parte inferior da coluna, que tem dimensões de 30 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro. O extrato resultante é coletado em nove relações amostra: líquido diferentes, com proporções de 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 4,5; 5; 9,5 e 10 mL/g de material seco.

O teste tem uma duração de 14 a 21 dias e tem por finalidade simular as condições de percolação que podem ocorrer em um aterro, permitindo a avaliação da mobilidade de constituintes inorgânicos e orgânicos não voláteis a partir de materiais sólidos granulares.

#### *2.2.3.6 Método 06 – Método 1315 (U.S. EPA, 2013)*

É utilizado para avaliar as taxas de transferência de massa, ou seja, as taxas de liberação de extratos lixiviados inorgânicos contidos em materiais granulares ou monolíticos. Esse método é aplicado em condições de liberação de difusão controlada, considerando o tempo de lixiviação como variável. O procedimento envolve a amostragem, drenagem e substituição do líquido no tanque de lixiviação em nove intervalos de tempo específicos.

Os intervalos de tempo utilizados para a amostragem são os seguintes: 2 horas, 1 dia, 2 dias, 7 dias, 14 dias, 28 dias, 42 dias, 49 dias e 63 dias. A partir dos resultados dos testes de lixiviação em diferentes intervalos de tempo, é possível estimar parâmetros como a difusão e a tortuosidade. O método é aplicado para a obtenção de uma série de extratos lixiviados, que são utilizados para estimar a difusão dos componentes e parâmetros do material sólido sob condições específicas de laboratório. É importante destacar que o Método 1315 não se aplica a extratos lixiviados orgânicos, exceto no caso de carbono orgânico.

#### *2.2.3.7 Método 07 – Método 1320 (U.S. EPA, 1986)*

O Método 1320 (U.S. EPA, 1986) consiste no procedimento de teste de extração (EPT), onde uma proporção de amostra para líquido de 1:16 é mantida em contato por um período de 24 horas em uma solução com um pH de 5. Após o término desse período, a primeira leitura do lixiviado é realizada.

Após a fase sólida decantar, deve-se coletar, no mínimo, oito amostras em intervalos de 4 horas para cada extração. Essas amostras são coletadas utilizando uma solução de ácido sulfúrico/ácido nítrico ajustada para um pH de 3, mantendo uma proporção de amostra para líquido de 1:20.

Ao final do processo, os resultados das concentrações dos contaminantes em cada uma das amostras são somados, o que permite determinar o valor total em miligramas por litro (mg/L). Esse método é utilizado para avaliar a lixiviação de contaminantes a partir de uma amostra sólida.

#### *2.2.3.8 Método 08 – Método 1313 (U.S. EPA, 201)*

O Método 1313 (U.S. EPA, 201) descreve o processo de lixiviação de um material sólido granular em nove medidas de pH específicas, variando de pH 2 a 13. Esse método visa avaliar como a solubilidade e o tamanho das partículas em contato com a água variam de acordo com o pH. Essas informações são fundamentais para compreender o potencial de lixiviação dos componentes do material sólido em relação aos valores de pH.

Para conduzir o teste, recomenda-se o uso de um lixiviante, que é uma solução diluída com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ou hidróxido de sódio (NaOH). O teste envolve a lixiviação do material sólido em cada uma das nove medidas de pH específicas, e os resultados obtidos fornecem insights sobre como a acidez ou alcalinidade do ambiente afeta a liberação de componentes a partir do material sólido. Esse método é importante para avaliar o potencial de impacto ambiental e a mobilidade de substâncias presentes em materiais granulares sob diferentes condições de pH.

#### *2.2.3.9 Método 09 – Norma 38414 (DIN, 2004)*

É utilizada para classificar resíduos em monólitos que foram submetidos a processos de estabilização/solidificação. O procedimento de análise envolve a preparação da amostra, que deve ser apresentada com uma granulometria inferior a 10 mm.

Uma vez que a amostra esteja pronta, ela é agitada em uma solução de água destilada por um período de 24 horas. Esse processo permite avaliar como os resíduos se comportam quando submetidos a essa condição de teste específica. O resultado da análise de acordo com essa norma fornece informações sobre a classificação e estabilidade dos resíduos em forma de monólitos após passarem pelo processo de estabilização/solidificação. Essa classificação é fundamental para determinar como esses resíduos podem ser gerenciados de forma segura e ambientalmente responsável.

#### *2.2.3.10 Método 10 – Tanque (NEN 7345, 1995; NEN 7375, 2004)*

É um teste que determina a lixiviação de monólitos, usualmente de materiais de construção e resíduos, por meio de um teste de difusão. Este ensaio simula um

processo no qual, quando o monólito é menos poroso do que os materiais ao seu redor, o lixiviante tende a escorrer sob a superfície do monólito.

Para conduzir o teste, as amostras são arranjadas em tanques de plástico e imersas em uma solução de água destilada acidificada com HNO<sub>3</sub> para alcançar um pH de 4, mantendo a proporção entre a amostra e o líquido em 1:5. O método é dividido em oito etapas de renovação do lixiviante, ocorrendo em intervalos de tempo específicos: 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias. Em cada etapa, o extrato lixiviado é coletado e filtrado a vácuo através de papel filtro de malha 28µm. Além disso, o pH e a condutividade elétrica de cada extrato coletado são analisados.

#### *2.2.3.11 Método 11 – Método 13 - Norma 14429 (CEN, 2005)*

O Método 13 - Norma 14429 (CEN, 2005) é utilizado para avaliar a lixiviação de espécies inorgânicas em diferentes valores de pH. Esse método envolve o uso de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 M para ajustar o pH das soluções de teste em uma faixa que varia de pH 2 a 13,5. A relação líquido/sólido (L/S) final é mantida em  $10 \pm 0,3$  ml/g.

O procedimento exige que as amostras sejam submetidas a agitação de ponta a ponta por 48 horas, seguida de sedimentação durante a noite. Após esse período, o líquido é filtrado e as amostras são acidificadas com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) até atingir um pH inferior a 2. Este método parte do princípio de que a solubilidade de elementos, como cátions metálicos (Cd, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn), oxiânions (Cr, Mo e Ni) e anfóteros, variam em função do pH.

#### *2.2.3.12 Método 12 – Método 292 (CEN, 2001)*

O Método 292 (CEN, 2001) descreve a lixiviação de elementos de um material em função do pH. Esse teste envolve uma série de extrações paralelas do material em diferentes valores de pH predefinidos ao longo de um período de 24 horas.

A proporção recomendada para a relação entre amostra e líquido é de 1:10 (l/kg). Durante o teste, a capacidade de neutralização ácida (ANC) pode ser determinada com base na quantidade de ácido ou base necessária para atingir um valor de pH específico no extrato lixiviado. Esse método permite avaliar como a lixiviação de elementos do material é afetada pela variação do pH, fornecendo informações valiosas sobre a solubilidade e a mobilidade desses elementos em diferentes condições ácidas ou alcalinas.

### 2.2.3.12 Resumo

Vale salientar que todos os métodos apresentados são aplicados para resíduos. Não há método publicado voltado para cimentos anidros. Então, é preciso desenvolver teste de lixiviação para cimentos, uma vez que os métodos apresentados não consideram as especificidades necessárias para lixiviação em cimento anidro. O resumo dos métodos de normas e métodos referentes aos procedimentos que constam na revisão bibliométrica pode ser encontrado na **Tabela 7**.

**Tabela 6 – Resumo dos métodos de lixiviação**

Origem	Método	Meio líquido	pH da solução	Relação S/L	Período	Forma da amostra	Procedimento
Revisão Bibliográfica	ESPINOSA et al. (2000)	Ácido acético + Água deionizada	pH>3	01:20	23 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	RACT et al. (2003)	Água deionizada	pH não ultrapassou pH>5 corrigido com ácido acético	01:16	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	WANG et al. (2010)	Água deionizada + mistura 2:1 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub>	pH de 3,2 ± 0,05	01:10	18 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	LIN, Yiming et al. (2012)	Ácido acético + Água deionizada	pH : 2,64 ± 0,05	01:10	18 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	WU et al. (2012)	Água deionizada + Ácido clorídrico + NaOH	pH : entre 5,8 à 6,3	01:10	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	LYNN et al. (2018)	Água deionizada	pH : 5	01:20	18 horas	Granular < 10 mm	Agitação
	DILIBERTO (2020)	Água deionizada	pH ~7	01:10	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	KALARUS et al. (2019)	Água deionizada	pH ~7	01:10	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
JIAN et al. (2020)	Água deionizada+ mistura 2:1 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub>	pH: 3,20 ± 0,05	01:10	18 horas	Granular e pó	Agitação	



Tabela 7 – Resumo dos métodos de lixiviação

Origem	Método	Meio líquido	Relação s/l	Período	Forma da amostra	Procedimento
Europa	EN 15863	Água deionizada	8 mL/cm <sup>2</sup>	36 dias	Monólito Dimensões mínimas 40mm	Renovação da solução
	EN 15862	Água deionizada	12 mL/cm <sup>2</sup>	24 horas	Monólito Dimensões mínimas 40mm	Agitação
	UNI EN 12457-1	Água deionizada	01:02	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	UNI EN 12457-2	Água deionizada	01:10	24 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	UNI EN 12457-3	Água deionizada	1:2 e 1:8	6 e 18 horas	Granular < 4 mm	Agitação
	UNI EN 12457-4	Água deionizada	01:10	24 horas	Granular < 10 mm	Agitação
	CEN TS 14405	Água deionizada	01:10	Calculado em função do fluxo	Granular < 4 mm	Coluna
	NEN 7347	Água deionizada	-	64 dias	Granular < 4 mm	Renovação da solução
	NEN 7373	Água deionizada	1:0,1 e 1:10	Calculado em função do fluxo	Granular e pó	Coluna
	NEN 7375	Água deionizada	01:05	64 dias	Monólito	Renovação da solução
	NF X31-211	Água deionizada	01:10	16 a 48 horas	Monólito ou granular (10 a 20 mm)	3 renovações da solução (agitação)
	Método DD CEN/TS 14429:2005	Água com adições de HNO <sub>3</sub> ou NaOH	01:10	4,44,48	Granular e pó	extrações variando o pH
Estados Unidos	Método 1311	Solução ácida pH 4,93 ± 0,05	01:20	18 horas	Granular (≤9,5mm)	Agitação
		pH 2,88 ± 0,05				
	Método 1312	Solução ácida pH 4,20 ± 0,05	01:20	18 horas	Granular (≤9,5mm)	Agitação
		ou pH 5 ± 0,05				
	Método 1313	Água com adições de HNO <sub>3</sub> ou NaOH	10 mL/g	24, 48 ou 72 horas	Granular <0,3; 2 ou 5 mm	9 extrações (10 se o pH natural estiver fora da faixa alvo)
	Método 1314	Água ou 1 mol	10 mL/g	13 dias	Granular <2 e 5 mm	9 frações
CaCl <sub>2</sub>		Monólito: cilindro ou cubo; Dimensão mínima de 40 mm				
Método 1315	Água deionizada	9 mL/cm <sup>2</sup>	63 dias	Granulado compactado: cilindro com altura mínima de 40 mm	9 renovações da solução	
Método 1316	Água deionizada	10; 5; 2; 1; 0,5 mL/g	24, 48 ou 72 horas	Granular <0,3; 2 ou 5 mm	5 extrações	
Brasil	NBR 10.005	Solução ácida pH 4,93 ± 0,05		18 horas	Granular (≤9,5mm)	Agitação
		pH 2,88 ± 0,05				

Fonte: A autora (2023)

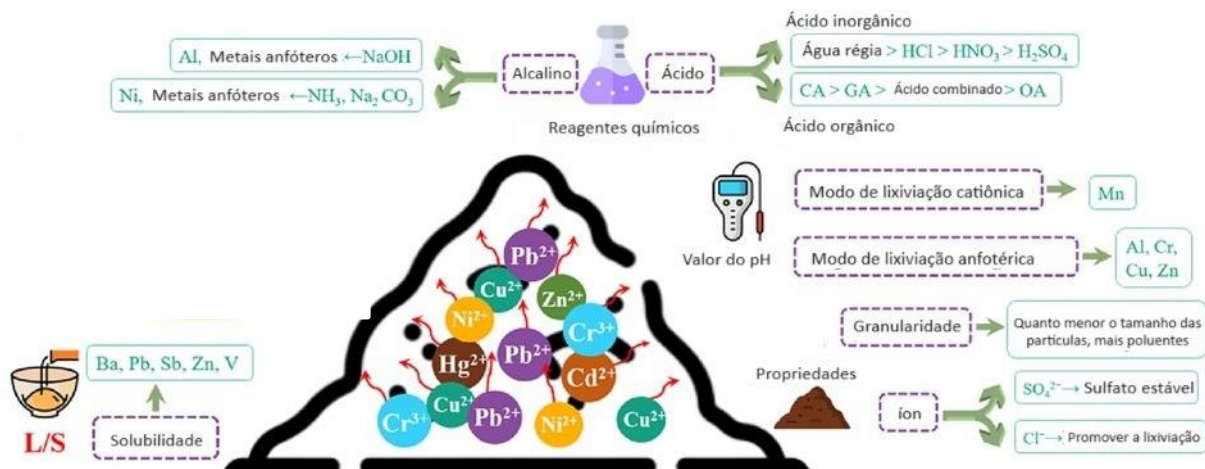
Do resumo, destaca-se que as duas principais limitações das técnicas de lixiviação de resíduos aplicadas a cimentos são:

1. pH: O pH influencia tanto na cinética de hidratação do cimento anidro em contato com a solução lixiviante durante o ensaio de lixiviação, quanto na solubilização de alguns metais. Maiores quantidades de solubilização dos metais ocorrem em pH entre 1 e 2. Como as normas recomendam o uso de água deionizada ( $\text{pH} > 5$ ) ou soluções com ácidos/bases ( $\text{pH} > 3$ ) como meio líquido, observa-se que tais soluções limitam a detecção dos Compostos Potencialmente Tóxicos (CPTs).
2. Solução lixiviante e período de contato S/L: Esta limitação está associada ao fato de que as soluções sugeridas possuem pH elevado e um período de contato S/L maior que 20 horas, o que é suficiente para ocorrer a hidratação do cimento anidro em contato com a solução lixiviante. As fases hidratadas formadas com essas soluções sugeridas conseguem limitar a potencialidade de detecção dos CPTs. Isso ressalta a necessidade de uma solução específica que permita um tempo de contato S/L prolongado, mas que suprima a formação de fases hidratadas, como C-S-H e etringita, para uma otimização da detecção dos CPTs.

### 2.3.2 Fatores que controlam a lixiviação

O processo de lixiviação é influenciado por uma série de fatores, abrangendo aspectos tanto químicos quanto físicos. Os fatores físicos incluem tamanho de partícula, relação amostra: sólido/ líquido e temperatura, como mostrado na Figura 3.

Figura 3-Fatores que influenciam a lixiviação de CPTs



Fonte: Adaptado de ZHANG, Zé *et al.* (2023)

De acordo com as pesquisas conduzidas por Sloot *et al.* (1997), Townsend *et al.* (2003) e Basegio (2004), os fatores físicos podem ser conceituados da maneira subsequente:

#### *2.3.2.1. Área superficial do resíduo*

A granulometria das partículas sólidas é um fator determinante nesse processo. Partículas menores têm uma área superficial maior em comparação com partículas maiores. Isso significa que, em materiais com partículas de menor tamanho ou granulometria mais fina, a lixiviação dos elementos presentes no material pode ser mais intensa devido à maior área de contato entre as partículas e o lixiviante, o que pode resultar em uma dissolução mais efetiva dos elementos presentes no material, considerando que o componente tóxico está adsorvido na superfície.

#### *2.3.2.2 Equipamento e técnica de agitação*

O procedimento de agitação desempenha um papel fundamental nos testes de lixiviação, pois é o principal fator que promove a transferência de massa entre o espécime (material sólido a ser testado) e o lixiviante (a solução que entra em contato com o material). A agitação ajuda a acelerar a dissolução dos elementos ou compostos no material sólido e permite que o equilíbrio químico seja alcançado mais rapidamente.

#### *2.3.2.3. Temperatura*

A solubilidade dos constituintes é influenciada, em certos casos, pela variável da temperatura. Múltiplos fatores exercem impacto nas condições termodinâmicas do processo de lixiviação. Em estudos relacionados à lixiviação, opta-se por empregar a temperatura ambiente, situada entre 20 e 25 graus Celsius. No entanto, é relevante observar que temperaturas mais elevadas tendem a potencializar a solubilidade dos sais envolvidos no processo.

#### *2.3.2.4. Relação amostra: líquido*

Define-se como extrato a solução de extração que se mantém em contato com o material residual a ser submetido à análise, exercendo influência direta sobre as concentrações obtidas. Em relações amostra: líquido mais baixas, as concentrações são mais elevadas, entretanto, essas concentrações tendem a diminuir à medida que

a relação amostra: líquido aumenta devido à diluição do material (ITRC, 2011; DELL'ORSO *et al.*, 2012).

Além disso, é importante destacar que quanto mais reduzido for o período de contato entre o material e o líquido, menor será a proporção das concentrações dos constituintes liberados.

Conforme as investigações, os fatores químicos podem ser delineados da seguinte forma:

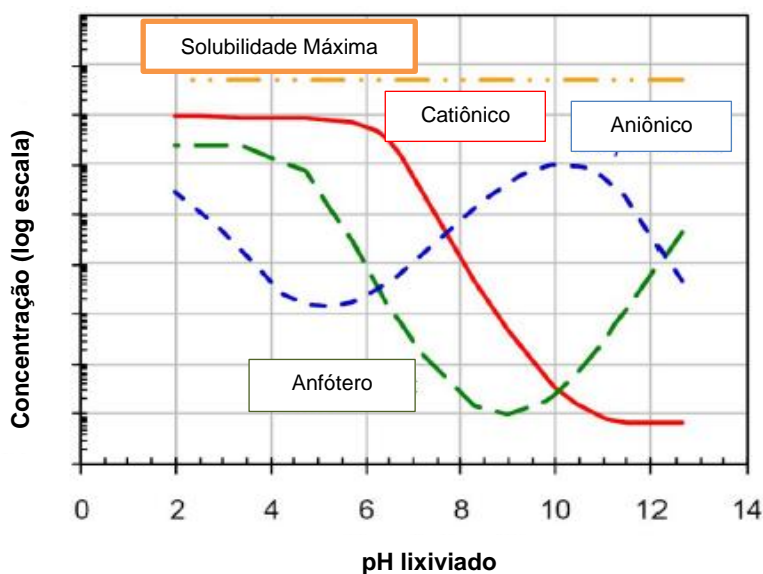
#### 2.3.2.5. pH

O pH é um dos parâmetros imprescindíveis no controle da lixiviação de componentes inorgânicos e orgânicos da fase sólida para a fase líquida (MUDD *et al.*, 2004). Alguns metais demonstram maior solubilidade em condições ácidas, o que pode ser atribuído à propensão intrínseca desses metais para formar óxidos de metal solúveis em ambientes ácidos. Quando esses metais se dissolvem, não geram óxidos. No entanto, a solubilidade de outros metais pode aumentar em circunstâncias extremamente alcalinas devido à capacidade desses metais de formar compostos de hidróxido de metal solúveis (LI *et al.*, 2001; MALVYIA CHAUDHARY, 2006).

O pH em cimentos soluções aquosas é geralmente alto, variando de 10 a 12, como resultado da presença de produtos químicos contendo cálcio. Conseqüentemente, sob condições extremamente ácidas (faixa de pH 1–4), os CPTs exibem concentrações de lixiviação mais altas (YAHAYA *et al.*, 2018).

No que diz respeito a solubilidade dos metais, a norma TCLP 1313 de lixiviação com dependência de pH e outros estudos (ENGELSEN *et al.* 2009; 2010) indicam que a lixiviação de determinados elementos está diretamente relacionada ao pH do material. Esse método parte do princípio de que existem solubilidade mais adequadas para elementos cátions metálicos (pH < 9) (Cd, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn) e oxianions (4 < pH < 10) (Cr, Mo e Ni), e anfóteros ((pH < 7) em variações de pH. Isto é, os cátions, os ânions e os sais solúveis apresentam padrões de lixiviação distintos devido à sua especiação química e, como resultado, variam significativamente em suas concentrações e mobilidades conforme as mudanças no pH do meio ambiente (VAN DER SLOOT e DIJKSTRA, 2004). A mobilidade dos metais é representada na **Figura 4- solubilização de metais em diferentes pHs norma 1313).**

Figura 4- Solubilidade dos metais



Fonte: Adaptado TCLP 1313 EPA (2023)

Com base na variação da concentração em diferentes faixas de pH (Figura 4), é possível identificar o comportamento do constituinte em relação ao seu caráter catiônico, anfotérico ou aniônico:

**Espécie catiônica:** Estas espécies têm sua máxima concentração em faixas de pH ácido e geralmente diminuem à medida que o pH se torna alcalino. Elementos como alguns metais tóxicos (exemplos:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) costumam se comportar dessa maneira.

**Espécie anfotérica:** Similar à espécie catiônica em seu comportamento na faixa ácida, porém, ao atingir o pH neutro, a concentração não diminui continuamente com o aumento do pH, e sim apresenta um aumento na concentração. Exemplos incluem  $Cr(III)$ , que apresenta esse comportamento anfotérico.

**Espécie aniônica:** Essas espécies tendem a apresentar uma variação mais discreta na concentração, atingindo um pico na faixa de pH neutro a levemente alcalino e, em seguida, aumentando novamente com o aumento do pH. Elementos como  $AsO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  exibem esse tipo de comportamento aniônico.

#### 2.3.2.6. Agente de lixiviação química

A lixiviação química de metais potencialmente tóxicos é comumente categorizada em dois tipos fundamentais: a lixiviação ácida e a lixiviação alcalina. Entre as soluções ácidas, as mais frequentemente utilizadas são o ácido clorídrico

(HCl), o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Além da escolha do tipo de ácido, a concentração ácida também representa um fator significativo que influencia a eficácia da lixiviação de CPTs, uma vez que, aparentemente, quanto maior a concentração ácida, maior a taxa de lixiviação.

As soluções de lixiviação alcalinas mais amplamente empregadas incluem NaOH, NH<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Foi estabelecido que o NaOH é mais eficaz na lixiviação de V e Al, enquanto o NH<sub>3</sub> e o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são particularmente eficazes na lixiviação de Ni, conforme demonstrado por Navarro *et al.* (2007) e Tsai e Tsai (1998). A lixiviação alcalina tem preferência por metais anfotéricos, como Pd, Zn e óxidos de vanádio, resultando na formação de íons complexos, tais como Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, HV<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>, VO<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>-</sup> e V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, à medida que a taxa de lixiviação é incrementada, conforme indicado por Parvizi *et al.* (2012) e Seham *et al.* (2000). Em comparação com a lixiviação ácida, a lixiviação alcalina apresenta uma quantidade menor de ligantes hidroxilas (LHs) disponíveis.

### 3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Este capítulo trata das principais propriedades do cimento e os efeitos dos potenciais contaminantes na clínquerização e hidratação.

#### 3.1 PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O clínquer de cimento Portland é um produto intermediário fundamental na produção de cimento, sendo formado pela combinação de calcário e argila (HEWLETT; LISKA, 2019). Tanto o calcário, composto principalmente por carbonato de cálcio, quanto a argila, são utilizados como fontes dos principais óxidos presentes no clínquer ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Para a obtenção do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o minério de ferro é a fonte primária desse componente. Essa combinação entre matérias-primas é essencial para garantir que os teores atendam aos parâmetros mineralógicos e químicos exigidos na composição da mistura utilizada na produção do clínquer (HEWLETT; LISKA, 2019).

Os principais tipos de óxidos para produção de clínquer podem ser vistos no Quadro 2.

**Quadro 2** - Notação da química do Cimento

Constituintes químicos do Cimento		Notação
$\text{SiO}_2$	Sílica	1. para $\text{CaO}$ usamos o símbolo C, 2. para $\text{SiO}_2$ o símbolo S, 3. para $\text{Fe}_2\text{O}_3$ o símbolo é F; 4. para $\text{Al}_2\text{O}_3$ é A.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro	
$\text{CaO}$	Cal livre	
$\text{MgO}$	Magnésio	
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de potássio	
$\text{Na}_2\text{O}$	Óxido de sódio	
$\text{SO}_3$	Sulfato	
$\text{H}_2\text{O}$	Água	

Fonte: HEWLETT; LISKA, 2019

A produção do clínquer depende das características e qualidades das matérias primas disponíveis que são combinadas em proporções adequadas para desenvolver um clínquer em condições específicas. A transição das matérias-primas para o clínquer de cimento envolve uma série de processos: **pré-aquecimento, calcinação, clínquerização e resfriamento**.

Após a caracterização das matérias-primas, a etapa seguinte consiste na dosagem da farinha, que é uma mistura inicial destinada a alcançar a composição química necessária. Posteriormente, a farinha é direcionada para o pré-calcinador,

onde ocorre um aquecimento rápido. Durante essa fase inicial de aquecimento, as matérias-primas são gradualmente aquecidas liberando água livre, seguido da desidratação dos materiais argilosos até alcançarem o estágio de descarbonatação da farinha. Esse estágio é identificado pela liberação de CO<sub>2</sub> proveniente do calcário, processo conhecido como descarbonatação (TAYLOR, 1997; HEWLETT; LISKA, 2019).

A calcinação é o processo pelo qual o CaCO<sub>3</sub> se decompõe em CaO e CO<sub>2</sub>, utilizando quase metade do aporte de calor ao sistema do forno. Em um forno pré-calcinador entre 95% e 97% da calcinação está completa antes que a farinha chegue ao último estágio.

A etapa seguinte é a clínquerização, onde as reações no forno formarão as fases do clínquer. Durante a queima, a temperatura do clínquer atinge um pico entre 1350°C e 1450°C no forno rotativo (TAYLOR, 1997).

Na clínquerização formam-se as principais fases do clínquer, as quais são: C<sub>3</sub>S (silicato tricálcico), C<sub>2</sub>S (silicato dicálcico), C<sub>3</sub>A (aluminato tricálcico) e o C<sub>4</sub>AF (ferroaluminato tetracálcico) (HEWLETT; LISKA, 2019). O processo de clínquerização é subdividido em fases, essas fases e reações ocorrem em função de faixas de temperatura. O **Quadro 3** demonstra as principais reações e respectivas temperatura.

**Quadro 4** - Temperatura de produção das reações de clínquer

Temperatura	Descrição
Entre 100-200 °C	Liberação da água livre
500-700 °C	Desidroxilação dos argilominerars; transformação do quartzo - a em quartzo-B
Acima de 800 °C	Decomposição dos carbonatos, liberação de CO <sub>2</sub>
Entre 700 °C e 900 °C	Primeiras reações de estado sólido: formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos [C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> e C <sub>2</sub> (AF)] e início de formação do C <sub>2</sub> S.
Entre 900 °C e 1205°C	Conversão dos aluminatos e ferroaluminatos em C <sub>3</sub> A e C <sub>4</sub> AF.
Entre 1205 °C e 1350°C	Cristalização do C <sub>3</sub> S a partir dos cristais pré-existentes do C <sub>2</sub> S e cal livre (CaO)
Acima de 1350°C	Cristalização da fase líquida do C <sub>3</sub> A e do C <sub>4</sub> AF e desenvolvimento dos cristais de C <sub>3</sub> S.

Fonte: HEWLETT; LISKA, 2019; SOUZA *et al.*, 2015

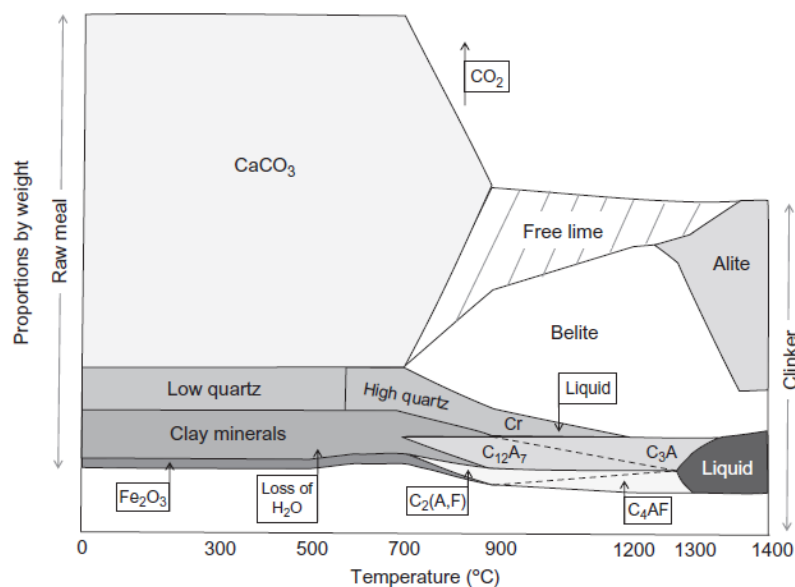
De acordo com o **Quadro 5**, o Produto de clínquerização C<sub>2</sub>S é o primeiro dos principais minerais de clínquer que se forma como cristais finos, resultantes da reação entre a cal livre e a sílica. O polimorfo que é encontrado no clínquer depende da



temperatura na qual o cristal se forma e se essa estrutura está estabilizada ou se transformará em polimorfos à medida que a temperatura reduz no resfriamento. Enquanto o C<sub>2</sub>S inicial está se cristalizando, outras fases estão se formando a partir dos minerais argilosos em decomposição e da cal (SOUZA *et al.*, 2015).

A formação de teores significativos de C<sub>3</sub>S inicia quando a temperatura do material atinge cerca de 1450°C. Em relação a cristalização das fases líquidas, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF, estas se formam a partir da fase líquida do clínquer à medida que a temperatura se torna elevada. A fase C<sub>3</sub>A contém uma série de impurezas, mas sua composição permanece essencialmente aluminato tricálcico. Dentre as impurezas mais significativas, destaca-se a presença de álcali (Na<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O) nos cristais, que converte a estrutura cristalina, normalmente cúbica, em uma estrutura ortorrômbica ou prismática. Em relação ao C<sub>4</sub>AF, estes não obtêm uma composição química característica, mas contém uma variedade de composições em uma série de soluções sólidas (HEWLETT; LISKA, 2004). A conversão da “farinha do clínquer” pode ser vista na Figura 5.

**Figura 5-** Proporções indicativas de minerais presentes durante a conversão de farinha crua em clínquer



**Fonte:** HEWLETT; LISKA, 2019

O resfriador de clínquer desempenha um papel importante na produção de clínquer, permitindo um resfriamento rápido e controlado. O objetivo é evitar a formação indesejada de fases como C<sub>2</sub>S e cal livre, que podem resultar em uma diminuição da proporção de C<sub>3</sub>S no clínquer (HEWLETT; LISKA, 2019).

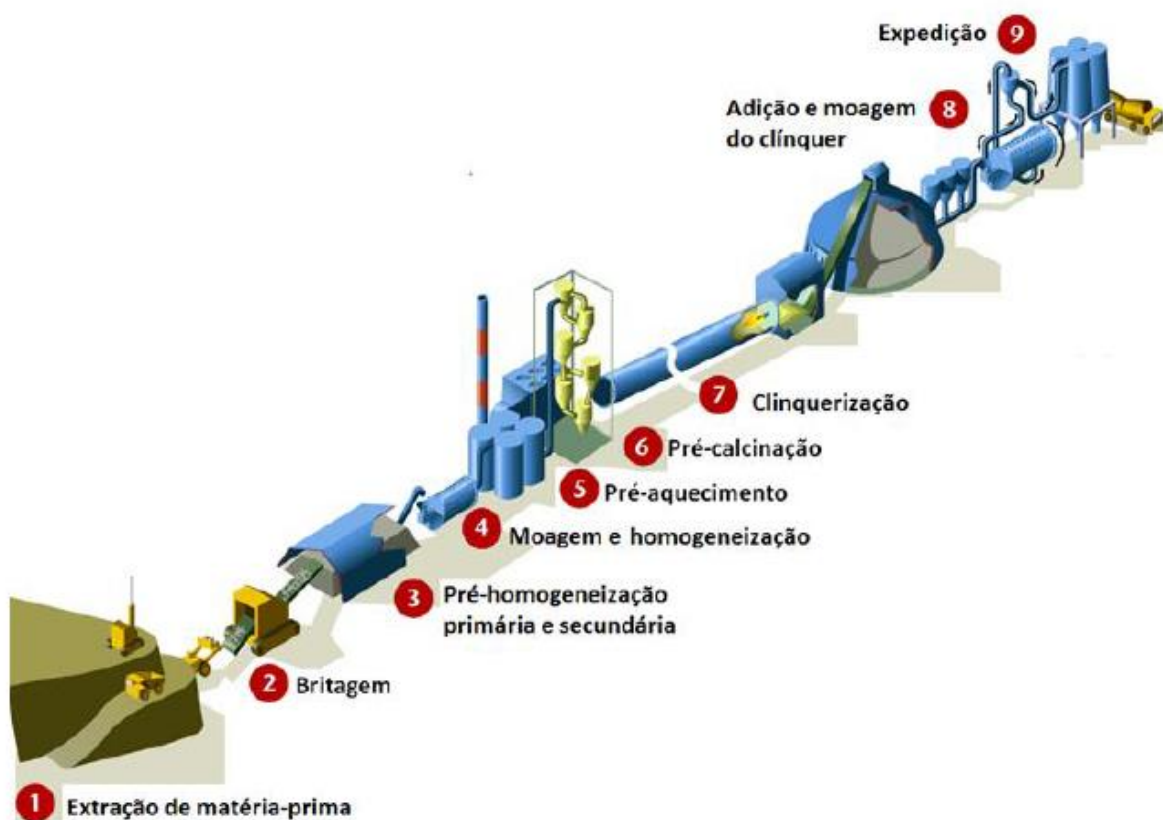
Quando o clínquer é resfriado lentamente, de uma temperatura em torno de 1400°C para cerca de 1200°C, há a possibilidade de ocorrer uma reversão parcial da do C<sub>3</sub>S para C<sub>2</sub>S e liberação de óxido de cálcio. No entanto, em termos de reatividade, o C<sub>2</sub>S possui uma reatividade inferior ao C<sub>3</sub>S na hidratação. Portanto, esse resfriamento controlado é fundamental para manter a composição desejada de C<sub>3</sub>S clínquer e garantir a qualidade do cimento produzido.

O resfriamento ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o clínquer é resfriado até atingir uma temperatura de cerca de 1200-1250°C. Em seguida, na segunda etapa, o resfriamento continua até alcançar cerca de 100°C. É importante ressaltar que a primeira etapa tem um grande impacto na estrutura cristalina do clínquer.

Posteriormente, o clínquer é submetido ao processo de moagem, que consiste em reduzir seu tamanho e aumentar sua finura. Isso acelera as reações de sinterização, uma vez que uma maior finura resulta em uma maior área de contato, facilitando a cinética das reações. Esses processos de resfriamento e moagem do clínquer são fundamentais para a produção de cimento de alta qualidade (TAYLOR, 1997; HEWLETT; LISKA, 2019).

Após a moagem, a gipsita é adicionada na mistura para retardar a hidratação controlando a “pega rápida”. Também Materiais Cimentícios Suplementares (MCS), como cinza volante, calcário, escória de alto forno, argilas calcinadas, entre outros, também são adicionados para compor diferentes tipos de cimentos. Por fim, o cimento produzido é comercializado por duas opções: a granel ou ensacados. O ensacamento, no Brasil, é realizado por tecnologia automática distribuindo-os em sacos de 25 e 50 kg (HEWLETT; LISKA, 2019).

**Figura 6-** Principais etapas da fabricação de cimento



Fonte: ABCP, 2002

Dos tipos de cimento, o quadro 4 resume os tipos de cimentos comercializados no Brasil.

**Quadro 6** -Tipos de cimentos comerciais brasileiros

Sigla	Nome técnico	Norma	Componentes
CP I	Comum	NBR 16697	95 – 100 % clínquer e gipsita.
CP II-S			90 - 94 % clínquer e gipsita // 1- 5 % de escória de alto-forno e pozolana.
CP II- E	Composto	NBR 16697	51 - 94 % de clínquer e gipsita, 6 - 34% de escória de alto forno e até 15% de fíler.
CP II-Z			71 - 94 % de clínquer e gipsita, 6- 14% de pozolana e até 15% de fíler.
CP II-F			75 - 89 % de clínquer e gipsita e 11 - 25% de fíler.
CP III	Alto-forno	NBR 16697	25 - 65% de clínquer e gipsita, 35 - 75% de escória de alto forno e até 10% de fíler.
CP IV	Pozolânico	NBR 16697	45 - 85% de clínquer e gipsita, 15 - 50% de pozolana e até 10% de fíler.
CP V	Alta resistência	NBR 16697	90 - 100% de clínquer e gipsita, e até 10% de fíler.

### 3.2 INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS MINORITÁRIOS NO CIMENTO

Os compostos presentes na síntese do cimento são divididos em subgrupos: compostos maiores, secundários, minoritários e traços. Os compostos que possuem presença em teores elevados a 5 % no clínquer Portland, são compostos maioritários. Como o cálcio (Ca), sílica (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e oxigênio (O), Carbono (C) e nitrogênio (N), devido a sua abundância na matéria-prima e na atmosfera terrestre respectivamente. Os compostos secundários aparecem na composição da matéria-prima em teores entre 1-5 %, por exemplo sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e enxofre (S). E por fim, os compostos minoritários e traços, que incluem os metais potencialmente tóxicos, que serão apresentados nos tópicos a seguir (BHATTY *et al.*, 2011). Para essa pesquisa os compostos minoritários serão chamados de compostos potencialmente tóxicos (CPTs).

A Tabela 8 sintetiza a composição das principais fases do clínquer Portland e compostos mais encontrados nas fases anidras.

**Tabela 8-Composição das fases anidras e compostos mais encontrados**

Fase	Lea -2019	Compostos	Taylor -1997	Compostos	Observações	
			Teor(%)			
C <sub>3</sub> S	60 %		50-70 %	3-4 %	Sr <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>2+</sup>	C <sub>3</sub> S- R (estabilizado por Sr <sup>2+</sup> ), C <sub>3</sub> S-M <sub>3</sub> (estabilizado por Mg)
C <sub>2</sub> S	18 %	0,2-2 % no clínquer total	15-30 %	4-6%	Al <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	
C <sub>3</sub> A	8 %		05 a 10%	13%:C <sub>3</sub> A-C, 20%:C <sub>3</sub> A-O	Na <sup>+</sup> , Al <sup>2+</sup>	13%-Cúbico, 20% ortorrômbico
C <sub>4</sub> AF	12 %		05 a 15 %	10% de impureza contido no Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	O Mn <sup>3+</sup> pode substituir todo o Fe <sup>3+</sup> ou até 60% do Al <sup>3+</sup> no C <sub>4</sub> AF

Fonte: (HEWLETT; LISKA, 2019; TAYLOR, 1997).

#### 3.2.1 Influência dos CPTs nas fases do clínquer

Pesquisas tem reportado que a concentração dos metais tem sido preferencialmente encontrada nas fases aluminoferrita, exceto vanádio, cromo e chumbo, que foram distribuídos igualmente nas fases aluminoferrita e silicato (HEWLETT; LISKA, 2019).

Os CPTs comumente presentes no clínquer são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{F}$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Além desses, outros óxidos estão presentes na faixa de 0,5 a 200 ppm que são  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cl}$  (HEWLETT; LISKA, 2019).

Na clínquerização, as possibilidades de incorporação dos CPTs quando não são incorporados durante a formação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ , tendem a permanecer fundido e, durante o resfriamento, fracionar entre o  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  que são formados por cristalização da zona intersticial (HEWLETT; LISKA, 2019). Pesquisas tem reportado que a concentração dos metais tem sido encontrada nas fases aluminoferrita, exceto vanádio, cromo e chumbo, que foram distribuídos igualmente nas fases aluminoferrita e silicato. Bhatti, (1995) realizou teste em laboratório investigando o efeito de 0,5 % dos metais potencialmente tóxico no clínquer e verificando sua distribuição entre silicatos e aluminoferrita, os resultados podem ser vistos (Tabela 9).

**Tabela 9-** Disposição de metais no clínquer Portland

Metais	Elemento	Silicatos	Aluminoferritas
Antimônio	Sb	0,99	1,99
Bário	Ba	0,35	0,86
Berílio	Be	0,03	1,48
Cádmio	Cd	0,22	0,1
Cromo	Cr	0,43	0,35
Cobre	Cu	0,38	0,99
Cobalto	Co	0,2	0,21
Manganês	Mn	0,29	1,65
Molibdênio	Mo	0,74	1,46
Níquel	Ni	0,49	1,66
Titânio	Ti	0,59	1,31
Vanádio	V	1,19	0,2
Zinco	Zn	0,33	1,39

Fonte: (BHATTY, 1995).

Ainda segundo o autor, desses compostos, cinco são especialmente importantes neste contexto: Cromo, Cobalto, Níquel, Vanádio e Manganês. A seguir, tem-se uma lista dos compostos minoritários e sua influência no clínquer Portland (BHATTY, 1995).

### 3.2.1.1 Bário

O bário (Ba) pode ser encontrado naturalmente na crosta terrestre em várias formas minerais, incluindo a barita ( $\text{BaSO}_4$ ). Esse metal é alcalino-terroso, ligando-se no estágio de oxidação +2. No clínquer Portland, o bário é incorporado ao  $\text{C}_2\text{S}$

substituindo o cálcio. No entanto, o raio iônico do  $Ba^{+2}$  é maior que o do  $Ca^{+2}$  em 18 - 30% dependendo do número de coordenação, assim, uma substituição de  $Ca^{2+}$  é limitada a compostos com altos números de coordenação estrutural.

#### 3.2.1.2 Berílio

Berílio (Be) é um elemento que forma um óxido de baixa volatilidade, o que sugere que ele pode ser retido no clínquer durante o processo de fabricação do cimento. No entanto, é importante destacar que o berílio não é detectado em quantidades significativas nos clínqueres, abaixo dos limites de detecção dos métodos analíticos utilizados para análise do clínquer (BHATTY, 1995).

#### 3.2.1.3 Cádmi

O cádmio pertence ao grupo IIB dos elementos químicos e geralmente apresenta uma única valência para fins práticos, que é +2. Similar ao zinco, o cádmio demonstra uma natureza ligeiramente anfótera, e o hidróxido de cádmio possui baixa solubilidade em meio alcalino. Estudos indicam uma liberação limitada de cádmio em lixiviados, geralmente abaixo de 0,066 mg/L, quando a alcalinidade é mantida durante a realização de testes de lixiviação. No entanto, quando o pH no lixiviado é inferior a 7, observa-se um aumento na liberação de cádmio.

O cádmio e seus compostos apresentam um considerável potencial tóxico, mesmo em concentrações muito baixas, e têm uma capacidade elevada de acumulação em plantas, no plâncton marinho e em organismos invertebrados. No corpo humano, tendem a se acumular nos rins e no fígado. É reconhecido como um agente irritante gastrointestinal e, quando em formas solúveis, pode causar intoxicações agudas e crônicas (CONNER, 1990).

Na natureza, o cádmio está frequentemente associado ao zinco. De acordo com a legislação brasileira, especificamente a Portaria 1.469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde do Brasil, o limite máximo permitido para a presença de cádmio na água destinada ao consumo humano é de 0,005 mg/L para garantir a potabilidade.

#### 3.2.1.4 Chumbo

O chumbo (Pb) pode estar presente no clínquer como elemento traço proveniente da argila como matéria-prima, ou encontrados em óleos usados, óleo lubrificantes e tiras de pneus. Esse elemento tende a serem voláteis, vaporizando no forno e saindo na forma de finos. No entanto, há evidências que teores de Pb

permanecem retidos no clínquer. Concentrações abaixo de 70 ppm não traz consequências adversas nas propriedades do clínquer (BERRY *et al.*, 1975).

O chumbo pertence ao grupo carbono e ocorre nos estados oxidativos de +2 e +4. Alguns autores sugerem que o  $Pb^{2+}$  pode substituir o  $Ca^{2+}$ . Como o raio atômico do Pb é apenas 13% maior que o do Ca, essa troca iônica é possível. Este elemento exibe um caráter anfótero, ou seja, é solúvel em condições ácidas ou básicas formando compostos amônicos e/ou catiônicos. Wiles e Barth (1992) observaram que o chumbo não se dissolveu em solução quando o pH do lixiviado estava dentro da faixa entre 7 e 12. No entanto, em condições de pH abaixo de 7, o chumbo se solubilizou na forma de íons  $Pb^{2+}$ .

#### 3.2.1.5 Antimônio

O antimônio (Sb) é um semi-metal com estágios oxidativos de -3, +3, +5. Em contato com a água o antimônio prevalece na forma de  $Sb(OH)^6$ . O clínquer de cimento contém antimônio na forma de antimonatos de cálcio.

#### 3.2.1.6 Arsênio

O arsênio (As) é um elemento volátil e é quantificado em pequenos teores em carvão e óleos usados, não demonstra efeito na fabricação de cimento. Apesar da sua volatilidade, estudos demonstram teores de  $As_2O_3$  sendo incorporado ao clínquer. A causa de retenção desse elemento é atribuída ao excesso de CaO, condições oxidantes e elevadas temperaturas de forno (BHATTY, 1995).

#### 3.2.1.7 Selênio e Telúrio

Selênio (Se) e Telúrio (Te) estão associados a presença de enxofre em carvão e em cinzas volantes. Esses compostos podem estar presentes em traços, mas por serem compostos voláteis, espera-se serem encontrados no pó do eletrofiltro ou emissões gasosas (BHATTY, 1995).

#### 3.2.1.8 Cromo, molibdênio e vanádio

O cromo (Cr) e molibdênio (Mo) pertencem ao 6º grupo da tabela periódica, já o vanádio pertence ao 5º grupo. Todos os três são metais que apresentam toxicidade. Os mais altos estados oxidativos são +6 para o Cromo e molibdênio e +5 para o vanádio, que podem formar oxiânion com estrutura tetraédrica, isto é, íon poliatômico carregado negativamente contendo óxido. A estrutura tetraédrica pode substituir o

sulfato em seus compostos. No entanto, como os íons dos metais potencialmente tóxicos são maiores, é necessário um balanceamento de carga (BHATTY, 2006).

No clínquer, estudo relata que a adição de 1% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode contribuir para a clínquerização. O metal, por acelerar a hidratação da pasta e, aprimorar a resistência nas primeiras idades, tem sido sugerido para o desempenho de cimentos que necessitam de resistências elevadas (BHATTY, 2006).

Em temperaturas mais altas de clínquerização e em atmosferas levemente oxidantes, os balanços termodinâmicos mostram que o  $\text{Cr}^{3+}$  é o estado mais estável. Esta condição se assemelha ao  $\text{Fe}^{3+}$  em tamanho iônico e covalência e, portanto, concentra-se em  $\text{C}_4\text{AF}$ . Assim como o ferro, quantidades inferiores de  $\text{Cr}^{3+}$  se concentram em  $\text{C}_3\text{A}$  de clínquer.

$\text{Cr(III)}$  não permanece em estágio de alta oxigenação, então não é encontrado nos sítios tetraédricos dos silicatos. No caso do  $\text{C}_3\text{A}$ , o alumínio do  $\text{C}_3\text{AH}_6$  é substituído por  $\text{Cr}^{3+}$ . O  $\text{C}_4\text{AF}$  também permite a substituição de  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Em relação aos estados oxidativos VI, a sorção de  $\text{Cr}^{6+}$  em  $\text{C}_3\text{S}$  é reduzida.

O cromo e seus sais não tendem a se acumular no organismo humano, porém podem causar efeitos agudos na pele e membranas mucosas, além de estarem associados ao desenvolvimento de câncer no pulmão. De acordo com a Portaria 1.469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde do Brasil, o padrão estabelecido para a potabilidade da água define um limite de 0,05 mg/L para o teor de cromo total.

Em relação ao molibdênio o estado oxidativo mais é +6 apresentando mecanismos de imobilização menos complexo do que o Cr. Já o Vanádio (V) ainda possuem estudos limitados, mas está presente como uma mistura de  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$ . Esse elemento está presente de 10-80 ppm em calcários, 98-170 ppm em argilas e 30-50 ppm em carvão e, nas frações finas de cinzas volantes (BHATTY, 2006). O efeito do vanádio no clínquer é reportado por reduzir a viscosidade, devido ao potencial iônico do elemento. Concentrações de 1,5% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  eleva características hidráulicas da fase  $\text{C}_3\text{S}$ , teores mais elevados afeta a moagem do clínquer, além de expansividade (BHATTY, 2006).

### *3.2.1.9 Cobalto e Níquel*

Cobalto (Co) e níquel (Ni) ocorrem predominantemente no clínquer como  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . O cobalto é totalmente incorporado no clínquer, sendo a fase  $\text{C}_4\text{AF}$  sendo responsável por reter a maior parte. Estudos apontam, que o cobalto pode minimizar



a atividade hidráulica do  $C_3S$  e elevar a dureza do clínquer. O níquel também se concentra especialmente na fase  $C_4AF$ , posteriormente  $C_3S, C_3A$  e  $C_2S$  (BHATTY, 1995).

#### *3.2.1.10 Manganês*

O Mn ocorre como uma mistura de  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ . Segundo BHATTY (1995), o polimorfismo dos silicatos pode ser influenciado na presença de óxido de manganês. Além disso, a adição de Mn contribui para a elevação do teor de  $C_3S$  sendo o máximo que pode ser utilizado para formação do  $C_3S$  é 0,5%  $MnO_2$  e 1%  $Mn_2O_3$ , altas concentrações desse elemento no clínquer pode contribuir na formação  $C_2S$  nas fases silicatos. No entanto, o Mn é prioritariamente incorporado nas fases  $C_4AF$ , através da formação de “alumino-manganita”.

#### *3.2.1.11 Cobre*

O cobre (Cu), encontrados em clínqueres comerciais em cerca de 90 ppm na forma de  $CuO$ , encontra-se majoritariamente na fase de  $C_4AF$ , seguido por  $C_3S, C_3A$  e  $C_2S$ . O elemento na forma de  $CuO$  estabiliza  $C_3S$ , já em condições redutoras ( $Cu_2O$ ) afeta a formação de  $C_3S$  e  $C_2S$  (BHATTY, 1995).

O cobre faz parte do grupo IB na tabela periódica e é frequentemente encontrado na forma de íon  $Cu^{2+}$ . Nas águas naturais, sua presença ocorre em concentrações muito baixas, embora seja relativamente abundante em minerais e solos. O cobre é benéfico para o organismo humano em determinadas concentrações e sua ausência pode resultar em problemas de anemia. No entanto, sua utilização como algicida e a presença em despejos industriais podem contribuir para o aumento de sua concentração na água, o que pode prejudicar os organismos aquáticos.

De acordo com a Portaria 1.469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde do Brasil, o limite máximo permitido para a presença de cobre na água destinada ao consumo humano é de 2 mg/L para garantir a potabilidade.

#### *3.2.1.12 Zinco*

O zinco é encontrado em calcário (22-24 ppm), argila (59-115 ppm) e em carvões (16-220 ppm). Na distribuição do elemento no clínquer, 50% do seu teor é retido no silicato, preferencialmente na  $C_3S$  e, a outra metade é distribuída na matriz, geralmente na fase ferrita. Em teores superiores a 1% de  $ZnO$  no cimento, contribui

para uma minimização expressiva do óxido de cálcio, retardando a hidratação (BHATTY, 1995).

O zinco pertence ao grupo IIB da tabela periódica e apresenta-se como 2+. A Portaria 1.469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde do Brasil estabelece o limite máximo de potabilidade de 5,0 mg/L para o zinco.

#### 3.2.1.13 Álcalis

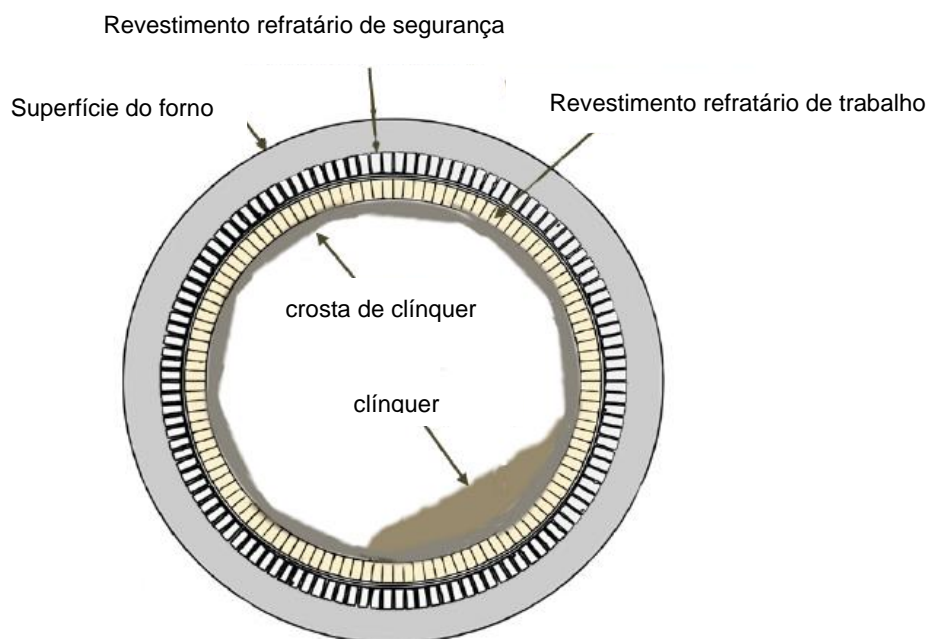
Os álcalis Na e K encontrados na forma de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  - são frequentemente tratados juntos, embora muitas vezes mostrem diferenças significativas de comportamento. Por exemplo, o sódio no clínquer concentra-se preferencialmente na fase  $\text{C}_3\text{A}$ , enquanto o K é preferencialmente sorvido no  $\text{C}_2\text{S}$ . No entanto, um ponto mútuo de convergência entre os dois álcalis é sua preferência por combinar com sulfato. A forma como os álcalis são mantidos no clínquer é importante por várias razões. Primeiro, controla a taxa na qual o álcali é liberado durante os estágios iniciais de hidratação do cimento e, em segundo lugar, combinando com sulfato, afeta a disponibilidade e liberação de sulfato durante os estágios iniciais de hidratação (LEA; PARKER, 2019; GLASSER; MARR, 2019).

#### 3.2.1.14 Flúor

O flúor influencia nas propriedades do fundido, além disso a inserção do elemento favorece a preservação do romboédrico do  $\text{C}_3\text{S}$  (R) à temperatura ambiente. O flúor na forma de  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$  eleva a resistência nas primeiras idades. As reações do flúor em lotes de clínquer são complexas; ao mesmo tempo em que promove reações, diminui os pontos de fusão, facilitando a queima, o flúor também altera a mineralogia do clínquer.

Em conclusão, o flúor contribui em três impactos na síntese de cimento. Pode ser utilizado como um “fluxing”, para promover uma queima rápida dos componentes. Também pode ser usado como mineralizador, para alterar as relações de fase. Por exemplo, a formação de  $\text{C}_3\text{S}$  substituído com (F, Al) e de  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ . E por fim, pode ser um elemento volátil no revestimento refratário do forno (Figura 7), formando uma crosta de clínquer e influenciando os primeiros estágios da reação (SHAME; GLASSER, 2019).

**Figura 7** – Seção do forno rotativo de clínquer



Fonte: Adaptado de Khlifi (2019).

Em suma, os compostos minoritários, incluindo CPTs, influenciam a cinética das reações na síntese do clínquer Portland, bem como a viscosidade da fase líquida, cristalização e estabilização de diversas fases (ANDRADE, 2002). A influência dos minoritários nas fases anidras foram sintetizadas na **Tabela 10**.

**Tabela 10** – Síntese dos compostos minoritários incorporados nas fases anidras

Item	Fases cimento anidro				Voláteis	Não detectado por técnicas analíticas
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF		
Ba		x				
Be						x
Co						
Pb	x			x		
As	x					
Se e Te					x	
Cr			x	x		
V	x					
Sn			x			
Co			x	x		
Nb						
Cu	x	x	x	x		
Ni	x	x	x	x		
Mn	x			x		
Zn	x					
Na			x			
K		x				
F	x					

Fonte: A autora (2023).

Estes compostos minoritários apresentados são originários do coprocessamento de matérias-primas, combustíveis e resíduos durante o processo de clínquerização.

### 3.3 ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO DURANTE O ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Neste tópico será abordado a hidratação do cimento. Esse capítulo será importante para compreender os estágios da hidratação quando o cimento anidro estiver em contato com a solução lixiviante durante o ensaio de lixiviação.

#### 3.3.1 Hidratação do cimento

A hidratação do cimento Portland compreende um conjunto de reações interdependentes de suas fases, com cinéticas específicas, de maneira que os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos, dando origem a uma estrutura de fases hidratadas. Esse mecanismo de dissolução-precipitação origina os principais produtos da hidratação: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (C-H ou portlandita), trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) e o monossulfato de alumínio (HEWLETT; LISKA, 2019).

A diferença na hidratação das fases anidras do cimento é resultado de suas diferentes reatividades quando em contato com a água. Isso leva à dissolução das partículas iniciais de cimento anidro, formando uma estrutura de fases hidratadas. Esse mecanismo de reação do cimento anidro com a água é denominado de estágio de dissolução - precipitação. Durante a hidratação ocorre a ionização de fases anidras associado a alterações químicas e físico-mecânicas do cimento formando os hidratos (HEWLETT; LISKA, 2019).

A cinética de reação do cimento Portland é influenciada por diversos fatores, entre eles estão o tamanho do cristal, suas imperfeições, tamanho das partículas, superfície específica, da presença de adições, da temperatura de queima do clínquer, proporção entre as fases e sua reatividade, entre outros (ODLER, 1998, p. 241). Os autores, Ramachandran e Beaudoin (1999), afirmam que a ordem de hidratação entre as fases no cimento acontece da seguinte forma:  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ .

O  $C_3A$  possui elevada reatividade nos primeiros minutos de hidratação reagindo entre 5 – 25% das fases. Além disso, essa fase apresenta maior impacto na trabalhabilidade da matriz cimentícia, devido ao elevado consumo de água necessário durante a hidratação. De forma geral, o  $C_3A$  rapidamente reage ao contato com a água, mas em presença de sulfato de cálcio sua reatividade é reduzida (SCRIVENER *et al.*, 2015). De acordo com os estudos de Andrade Neto *et al.* (2022c) e Kirchheim

*et al.* (2009), existem diferenças significativas no processo de hidratação dos polimorfos cúbicos e ortorrômbico desta fase. Embora ambos os polimorfos formem os mesmos produtos de hidratação, como etringita e fases AFm (como monocálcio-aluminato e dicálcio-aluminato), o polimorfo ortorrômbico demonstra ser mais reativo na presença de sulfato de cálcio em comparação ao cúbico. Isso significa que o C<sub>3</sub>A ortorrômbico reage mais rapidamente com o sulfato de cálcio, levando a uma formação mais acelerada dos produtos de hidratação.

Além disso, o polimorfismo também pode influenciar na demanda de sulfato da pasta de cimento. O estudo realizado por Andrade Neto *et al.* (2022a) avaliou sistemas compostos por C<sub>3</sub>S (tricálcio-silicato) com diferentes polimorfos de C<sub>3</sub>A (ortorrômbico e cúbico) e concluiu que as combinações com C<sub>3</sub>A ortorrômbico esgotaram o sulfato da pasta de cimento mais rapidamente em comparação com os mesmos sistemas contendo C<sub>3</sub>A cúbico.

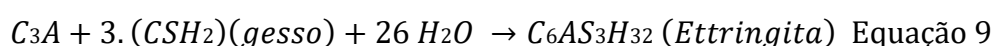
A hidratação do C<sub>3</sub>S é iniciada por uma reação rápida. A taxa de hidratação depende da qualidade e quantidade de íons incorporados na sua rede cristalina. Essa taxa hidratada no período de pré-indução torna-se distinta de acordo com tipo de cimento, variando entre 2 – 10 %. No período de indução a reação é desacelerada. Em seguida, a taxa de reação cinética eleva, em temperatura ambiente, e o C<sub>3</sub>S é consumido ao longo de 28 dias. A fase C<sub>4</sub>AF apresenta reatividade dependendo da relação A/F. Inicialmente essa fase apresenta uma velocidade acelerada no período de indução e reduz em comparação com o C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S. Por fim, o C<sub>2</sub>S hidrata em uma cinética mais reduzida quando comparada ao C<sub>3</sub>S. Sua reação é perceptível no período de indução. Em 28 dias de hidratação a taxa do hidratado é menor que a taxa de C<sub>3</sub>S hidratada (TAYLOR, 1990).

No entanto, vale salientar que a hidratação do cimento pode acontecer antes mesmo do contato do cimento com a água, uma vez que a temperatura do ambiente influencia na hidratação, através da umidade (SCRIVENER *et al.*, 2015).

O C-S-H é produzido pela reação de C<sub>3</sub>S ou C<sub>2</sub>S com água. Geralmente é descrito como um gel porque nenhuma estrutura consistente é discernível usando difração de raios-X. No entanto quando o C<sub>3</sub>S se hidrata, há excesso de CaO disponível e, além de formar C-S-H, o CaO extra reage com a água para produzir hidróxido de cálcio (C-H) (HEWLETT; LISKA, 2004).

O hidróxido de cálcio, então, é formado pelo CaO livre da reação do C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S. Este composto forma cristais discretos de tamanhos variados dentro da pasta e sua composição é geralmente bastante pura. Na hidratação da pasta de C<sub>3</sub>S a maior parte do hidróxido de cálcio (C-H) precipita na forma de cristais, que se distribuem uniformemente dentro da pasta endurecida. O (C-H) tem uma estrutura hexagonal que consiste em camadas de íons de cálcio coordenadas octaedricamente e camadas de oxigênio coordenadas tetraédricamente com hidrogênio ligado ao oxigênio. Não há evidências convincentes da existência de uma forma amorfa de hidróxido de cálcio, que havia sido postulada no passado. As propriedades do próprio C-H microcristalino são semelhantes às do C-S-H. A funcionalidade do C-H em materiais à base de cimento é ampla. É um reagente em muitas reações que afetam a durabilidade da pasta de cimento e do concreto, bem como resistência química, reações álcali-agregado, lixiviação e outros (SCRIVENER *et al.*, 2015; HEWLETT; LISKA, 2019).

Na ausência de gipsita, a reação do C<sub>3</sub>A com a água é:  $2C_3A + 21H > C_4AH_{19} + C_2AH_8$ . Esta reação é acelerada e contribui para um rápido endurecimento da pasta que é conhecido como flash set que é a “pega rápida”. Com o incremento de uma fonte de sulfato, gipsita, anidrita etc., a reação da etringita pode ser visualizada na Equação 9. Por fim, quando a fonte de sulfato é totalmente consumida na reação química, a etringita reage então com o C<sub>3</sub>A, formando o monossulfatoamuninato (Equação 10) (HEWLETT; LISKA, 2019).



Em resumo as possíveis fases hidratadas podem ser encontradas na hidratação (Quadro 7).

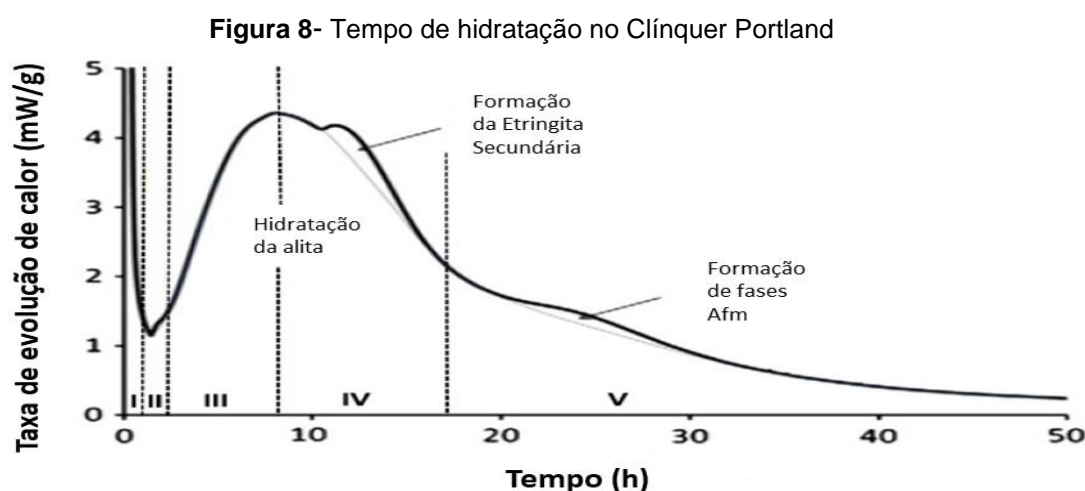
**Quadro 7** - Fases comuns do produto de hidratação

Fases presentes na hidratação	Fórmula	Sistema Cristalino
Portlandita	Ca(OH) <sub>2</sub>	Romboédrica
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>	Monoclínica
Tobermorita	Ca <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Monoclínica
Jennita	Ca <sub>9</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Triclínico
Hydrogranada	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> · Ca <sub>3</sub> A <sub>12</sub> (OH) <sub>12</sub>	Cúbico
Katoite	Ca <sub>3</sub> A <sub>12</sub> (OH) <sub>7</sub> · 6(SiO <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub>	Cúbico
<b>Aft</b>		

Thaumasita	$\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal
Etringita	$\text{Ca}_6\text{A}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Romboédrico
<b>Afm</b>		
Monocarbo-aluminate		Triclínico
Hydrocalumite	$\text{Ca}_4\text{A}_{12}(\text{OH})_{12}[\text{Cl}(\text{CO}_3)_{0.5}] \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Strätlingita	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	Romboédrico
	$\text{Ca}_4\text{A}_{12}(\text{OH})_{12}[\text{AlSi}(\text{OH})_8]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Fonte: Adaptado de ARANDA *et al.* (2012)

As reações de hidratação apresentam um perfil de curva característico de fluxo de calor originado da evolução da hidratação, estas reações são demonstradas através da **Figura 8**.



Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011).

A reação de hidratação do cimento Portland é caracterizada por quatro estágios descritos a seguir:

- I. Período de pré-indução: o período de pré-indução ocorre nos primeiros minutos após o contato do cimento com a água. Durante esse período, o silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ) é dissolvido, e simultaneamente uma camada de C-S-H começa a se precipitar na superfície dos grãos de cimento. Além disso, o  $\text{C}_2\text{S}$  reage, gerando C-S-H. Ao mesmo tempo, os íons silicato também entram na fase líquida, porém com uma concentração limitada e baixa.
- II. O aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) também se dissolve e reage com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na suspensão, resultando na formação de cristais curtos de etringita, que também se precipita na superfície dos grãos. Além disso, a fase ferrita ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) reage de maneira semelhante à fase aluminato, também produzindo etringita (HEWLETT; LISKA, 2019; SCRIVENER E NONAT, 2011). Nesse estágio, ocorre



a primeira liberação de calor, contribuindo para o primeiro pico exotérmico. Isso ocorre devido à dissolução do cimento, especialmente do  $C_3S$ .

- III. Período de indução: após as reações iniciais, que ocorrem rapidamente, a taxa de hidratação diminui e entra em um período de longa duração, conhecido como período de indução ou dormência. Durante esse período, a hidratação do  $C_3A$  desacelera devido à adsorção de sulfatos na superfície. Esse estágio é chamado de período de dormência (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015; SCRIVENER E NONAT, 2011).
- IV. Período de aceleração: nesse período, que ocorre de 3 e 12 horas, a hidratação do cimento retoma o seu progresso e volta a acentuar, essa fase é contribuída por acontecimentos de nucleação do C-S-H e CH e, evolução dos produtos das reações independentes através de forte liberação de calor dando origem ao segundo pico exotérmico. A taxa de hidratação do  $C_3S$  acelera e o “segundo estágio” de C-S-H volta a se formar, bem como o hidróxido de cálcio (portlandita) precipita na fase líquida e, a concentração de  $Ca^{+2}$  reduz gradualmente na fase líquida. O sulfato de cálcio é dissolvido e devido a formação de etringita, a concentração de  $SO_4$  reduz na fase líquida (HEWLETT; LISKA, 2019).
- V. Em suma, devido a formação e precipitação de do C-S-H e CH a taxa de reação máxima ocorre, contribuindo em uma grande variação de calor.
- VI. Período de pós-aceleração: por fim, a taxa de hidratação diminui gradualmente, enquanto evolui a formação de produtos hidratados. A camada de C-S-H permanece a se formar devido a hidratação da  $C_3S$  e  $C_2S$ . Após os teores de sulfato de cálcio ser consumido, a concentração de  $SO_4$  na fase líquida reduz, mas devido ao  $SO_4$  proveniente da adsorção do  $SO_4$  pelo C-S-H, há formação de um segundo estágio de etringita. Por conseguinte, após o segundo pico exotérmico e consumo do  $SO_4$ , ocorre a conversão do trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita), formada nos estágios anteriores que reage com  $C_3A$  e  $C_4AF$  e converte em monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), consolidando o estágio IV. Nesse período, íons  $Al^{3+}$  remanescentes reagem formando novos hidratos que, juntamente com os hidratos precipitados dos íons  $Ca^{2+}$ , formam uma proteção em torno do grão de cimento anidro, evitando o contato da água livre com a sua parte não hidratada (HEWLETT; LISKA, 2019).

### 3.3.2 Influência dos compostos minoritários na hidratação

O fenômeno de hidratação do cimento inclui uma combinação de processos de solução, fenômenos interfaciais e reações no estado sólido. Essas etapas ocorrem em paralelo formando as principais fases hidratadas: C-S-H, etringita, portlandita- CH e monossulfato - AFm. Essas reações da hidratação são complexas e podem ser modificada por metais potencialmente tóxicos devido ao revestimento em torno dos grãos de cimento. Segundo Cannel *et al.*(2000), metais que formam hidróxidos menos solúveis retardam as reações de hidratação, em contrapartida, metais que formam hidróxidos mais solúveis aceleram a cinética de hidratação.

Dentre os hidratos formados, a estrutura gel C-S-H é considerado por muitos estudiosos como o principal produto da hidratação. Esse gel é um arranjo de partículas cristalinas e não cristalinas com diferentes morfologias (KAMAL *et al.*,2019; TAYLOR, 1997). Dentre as principais características do gel C-S-H, a presença de micro poros acessíveis e elevada área superficial específica confere uma ampla capacidade na sorção de metais ou co-precipitação (HONG E GLASSER, 2002).

Além disso, outros autores relatam que compostos minoritários podem substituir íons na rede cristalina do hidrato silicato de cálcio. O cálcio presente nas fases cristalinas do C-S-H, como a tobermorita ( $C_5S_6H_5$ ) e xonotlita ( $C_5S_5H$ ) pode ser substituído por CPTs, cobalto, níquel e cromo, por exemplo (KAMAL *et al.*,2019; TAYLOR, 1997).

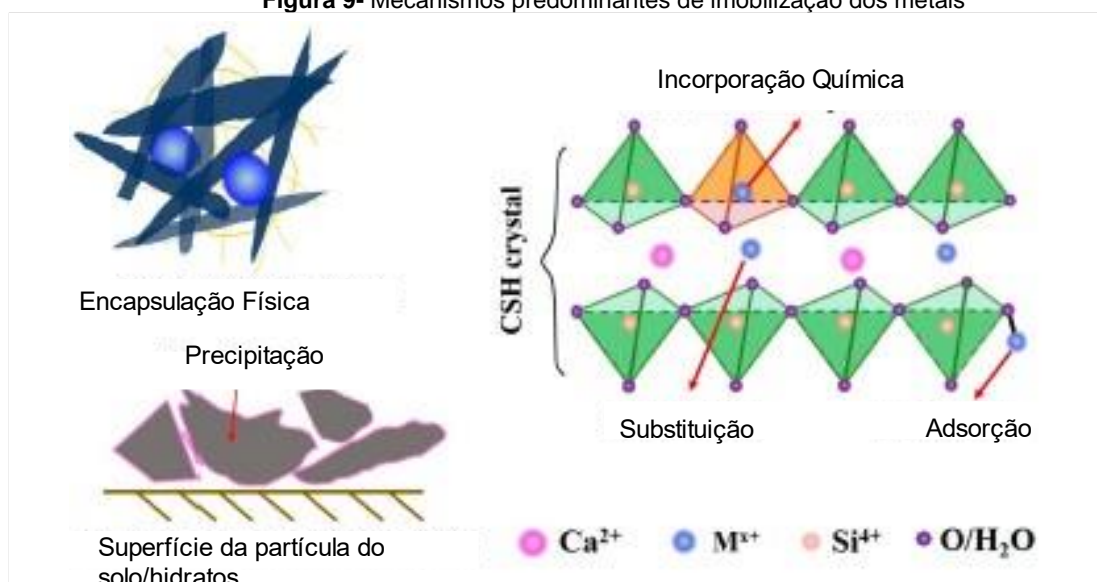
Os possíveis mecanismos de imobilização de metais potencialmente tóxicos podem ser (1) adsorção, (2) incorporação química (complexação de superfície, precipitação, co-precipitação) e (3) micro ou macro encapsulação. Sorção é um processo que os íons metálicos são retidos por interações físicas e químicas. Na hidratação do cimento, a adsorção dos CPTs pode acontecer por sorção física ou química. A adsorção física ocorre quando os compostos contaminantes presentes na solução (fluido intersticial) são atraídos para as superfícies das partículas. Já a adsorção química refere-se a uma afinidade, geralmente por ligação covalente entre o metal e os íons de fases hidratadas. A consequência é a alteração de ligação entre os produtos hidratados (GLASSER, 1997).

A precipitação, os íons dos metais podem ser adsorvidos na superfície dos produtos hidratados e, então formar uma solução sólida alterando a estrutura em

termos de cristalinidade e tamanho de partícula, bem como solubilidade (KITAMURA *et al.*,2002). Na maioria dos casos de sistemas S/E à base de cimento, o mecanismo de fixação dominante para metais potencialmente tóxicos é através da precipitação química de espécies de baixa solubilidade. De acordo com Conner e Hoeffner (1998), em sistemas S/E à base de cimento, metais potencialmente tóxicos podem ser precipitados como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos, alterando a estrutura do composto.

E por fim o encapsulamento. Esse mecanismo envolve a formação de uma camada protetora ao redor dos contaminantes metálicos, isolando-os do meio ambiente. Os mecanismos de imobilização podem ser visualizados na **Figura 9**.

**Figura 9-** Mecanismos predominantes de imobilização dos metais



**Fonte:** Adaptado Liu, 2023.

### 3.3.2.1 Bário

De acordo com os estudos de Mobasher *et al.* (2014, 2016), a inclusão de bário (Ba) no sistema de hidratação do cimento pode ter influências químicas significativas nos principais produtos de hidratação. O cátion  $\text{Ba}^{2+}$  pode substituir o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) na estrutura da etringita (AFt). Essa substituição pode levar à formação de produtos secundários. Além disso, o cátion  $\text{Ba}^{2+}$  também pode substituir o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) nas cadeias de gel C–S–H (silicato de cálcio hidratado).

De acordo com as pesquisas de Utton *et al.* (2011) e outros autores, foi constatado que o bário (Ba) está presente no gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-

H) durante a hidratação do cimento. Enquanto a portlandita não absorve significativamente o bário, o C-S-H demonstrou a capacidade de incorporar esse elemento químico. No entanto, nota-se que a região específica do C-S-H onde há uma maior concentração de bário possui baixo teor de enxofre. Isso sugere que o bário provavelmente não está presente como sulfato de bário nessa região do gel C-S-H.

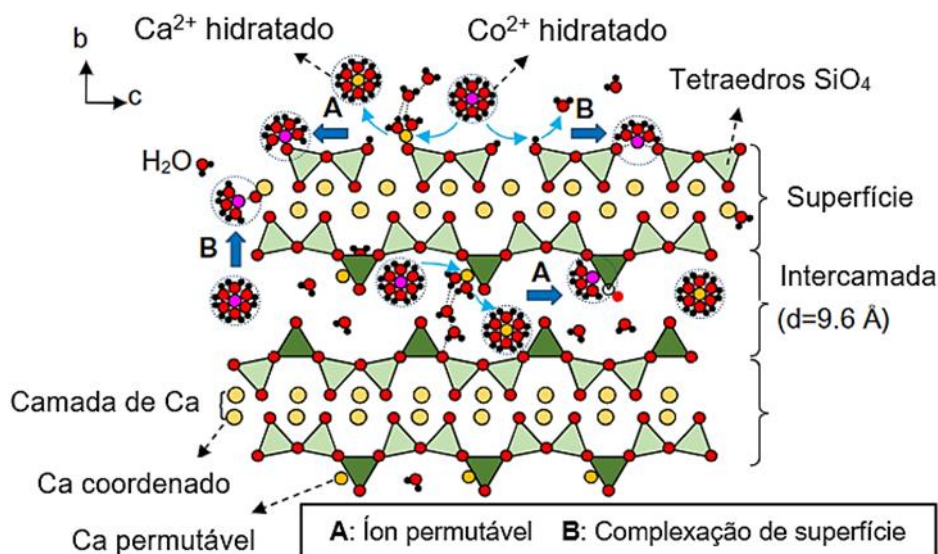
### 3.3.2.2 Cobalto e Níquel

De acordo com os estudos de Qi *et al.* (2015), os mecanismos de sorção do íon  $\text{Co}^{+2}$  (cátion de cobalto) em gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) durante a hidratação do cimento envolvem várias etapas. Na hidratação o íon  $\text{Co}^{+2}$  interage com a água presente no sistema. Na superfície o cobalto pode interagir com os grupos funcionais Si-OH (silanol) ou Ca-OH (hidróxido de cálcio) presentes na superfície do C-S-H. O cátion de cobalto também pode passar por um processo de troca iônica com o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Além disso, na camada intermediária do C-S-H, o íon  $\text{Co}^{+2}$  pode substituir o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) como resultado direto do processo de hidratação.

Os estudos de Kim *et al.* (2021) investiga a utilização de cimento reciclado como uma alternativa para imobilizar resíduos radioativos contendo cobalto. Os resultados do teste de lixiviação, que encontraram valores abaixo do limite de detecção do equipamento, indicam que o cobalto presente nos resíduos radioativos foi efetivamente imobilizado pela mistura cimentícia. Esse achado é promissor, pois demonstra que o cobalto não foi liberado em quantidades significativas para o meio ambiente, permanecendo estável na matriz de cimento. Isso ocorre devido à baixa difusividade do íon  $\text{Co}^{+2}$  (cátion de cobalto) inferindo mobilidade limitada dentro da matriz cimentícia.

Estudos reportam que o  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  podem substituir o  $\text{Ca}^{2+}$  no C-S-H através de permuta catiônica. No entanto, a depender do teste de lixiviação, o C-S-H contendo  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , uma quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  é lixiviada, sendo assim, a concentração de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  reduz significativamente (KOMARNENI *et al.*,1988).

**Figura 10** - Esquema representativo do mecanismo de  $\text{Co}^{2+}$  adsorvido pelo C-S-H



Fonte: (Adaptado de QI *et al.*, 2015).

### 3.3.2.3 Cádmi

Na hidratação do cimento, a precipitação dos hidróxidos é o principal mecanismo de imobilização do  $\text{Cd}^{2+}$  (WANG *et al.*, 2022). Outros estudos relatam que estas fases insolúveis são adsorvidas na superfície do C-S-H ou por meio de preenchimento da estrutura dos poros nas pastas de cimento (SUN *et al.*, 2022). Em contrapartida, Park (2000) propuseram que o  $\text{Cd}^{2+}$  também pode ser imobilizado por meio de um composto duplo de hidróxido de cádmio e cálcio ( $\text{CdCa}(\text{OH})_4$ ).

### 3.3.2.4 Chumbo

A precipitação como silicatos de chumbo insolúveis (tais como  $\text{PbSiO}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}_3\text{SiO}_5$ , e  $\text{Pb}_4\text{SiO}_6$ ) é o mecanismo de imobilização predominante em materiais cimentícios (HALIM *et al.*, 2004). Em ambientes alcalinos o  $\text{Pb}^{2+}$  precipita como hidróxido de chumbo e carbonato de chumbo, ou ocasionalmente como um sulfato de chumbo, um carbonato de hidroxila de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ,  $3\text{PbCO}_3 - 2\text{Pb}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ ), e um hidróxido de sulfato de carbonato de chumbo ( $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO})_{32}(\text{OH})_2$ ) (OUHADI *et al.*, 2021)

O chumbo (Pb) é considerado um elemento anfótero, o que significa que sua solubilidade pode aumentar tanto em pH mais neutro (por volta de pH 8) quanto em pH alto (por volta de pH 11) (FAN *et al.*, 2021; SARTORE; DEY, 2019). Em pH neutro ou ligeiramente alcalino, o chumbo pode formar óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) ou hidróxido

de chumbo ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ). Já em pH mais alto, o chumbo pode formar hidroxicomplexos solúveis.

Segundo Li *et al.* (2001), em pH próximo a 12, a estrutura complexa do chumbo pode ser incorporada numa estrutura de C-S-H, pois a estrutura do C-S-H possui espaços entre camadas nas cadeias alternativas de Si-O e Ca-O. Assim, o complexo hidrolítico de chumbo poder ser diretamente ligado por um átomo de oxigênio compartilhado a cadeia tetraédrica de Si-O formando um Si-O-Pb tetraédrico.

Estudos como o de Chen *et al.* (2007) descobriu que a imobilização do  $\text{Pb}^{+2}$  era influenciada pela concentração do elemento. Quando estava concentrado em teores baixos, o  $\text{Pb}^{+2}$  era fixado no C-S-H por adsorção, em concentrações elevadas, o elemento era precipitado. Além desses estudos, outras pesquisas sugerem que fases de aluminatos hidratados também contribuem para reduzir a mobilidade do  $\text{Pb}^{+2}$  substituindo o  $\text{Ca}^{+2}$ , devido a similaridade do raio iônico (WANG *et al.*, 2022). Mas, os produtos relevantes de imobilização do  $\text{Pb}^{+2}$  foram as fases de C-S-H e etringita (GOUGAR *et al.*, 1996)

O estudo realizado por Fan *et al.* (2021), ao incorporar cinzas volantes provenientes da incineração de resíduos municipais, constatou a formação de novas fases cristalinas, sendo uma delas a  $\text{Ca}_3\text{PbSiO}_6$ .

#### 3.3.2.5 Cromo, Molibdênio e Vanádio

Experimentos demonstraram que a sorção com  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  em  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{A}$  pré-hidratado foi bem adsorvido em todas as fases (MOULIN *et al.*, 1999). Stephan *et al.*, (1999) identificaram a maior parte do cromo no C-S-H usando SEM-EDX em amostras hidratadas. No entanto, altas concentrações na superfície implicam que o cromo dissolvido da solução dos poros precipitou no C-S-H durante a secagem da amostra. Na presença de sulfato, estudos observam uma substituição de sulfato por cromato na etringita (OCHS *et al.*, 2020). Esses estudos concordam com (GOUGAR *et al.*, 1996), que afirma que tanto o  $\text{Cr}^{+3}$  quanto o  $\text{Cr}^{+6}$  podem ser retidos na etringita.

No entanto além da sorção dos produtos hidratados, o cromo pode ser precipitado como cromato de bário ( $\text{BaCrO}_4$ ) (LAFORREST *et al.*, 2005). Em relação ao vanádio poucos estudos trazem clareza do seu efeito na hidratação.

Em relação ao molibdênio, estudos reportaram que a precipitação de powellita ( $\text{CaMoO}_4$ ) foi o mecanismo predominante de imobilização do molibdênio em todos os ligantes, principalmente através da síntese de C-S-H, retendo cerca de 95 % de Mo. Além disso, outras pesquisas propuseram a imobilização parcial do Mo durante a formação de etringita (AFt) e monosulfoaluminato (AFm), por meio da substituição do sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  por molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) (GRAMBOW *et al.*, 2020; LANGE *et al.*, 2020). Além disso, a pesquisa de Lange *et al.*, (2020) reportou que o  $\text{MoO}_4^{2-}$  pode sofrer troca iônica nas fases de AFm e AFt, sendo adsorvido pelo C-S-H. Outro estudo mostrou que  $\text{MoO}_4^{2-}$  pode substituir o  $\text{Cl}^-$  em camadas intermediárias do AFm (DIAZ CASELLES *et al.*, 2021; MARTY *et al.*, 2018).

### 3.3.2.6 Estanho

Saikia, Kato e Kojima (2012) produziram  $\text{C}_3\text{A}$  a partir  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e doparam com Sn, em 0,5 e 1 e 2 %. Em relação as fases hidratadas, os autores citaram que a presença de Sn modificou a hidratação no período inicial do  $\text{C}_3\text{A}$  e da gipsita, influenciando na formação de teores mais elevados de fases AFt e AFM. Além disso, em reações com maiores proporções de Sn, houve maiores formações de fases amorfas e C-A-S-H. Segundo estudos de Bonhoure *et al.* (2003), em seus resultados evidenciaram que o  $\text{Sn}^{4+}$  pode ser sorvido na superfície da cadeia de Si, na superfície interna do C-S-H, ou a possibilidade da etringita ser a fase responsável pela absorção de  $\text{Sn}^{4+}$ .

### 3.3.2.7 Arsênio

No processo de E/S os mecanismos de imobilização do arsênio (As) nos estados de  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$  se apresentam de formas diferentes. O  $\text{As}^{3+}$  é imobilizado por meio de precipitados insolúveis de arseniato de cálcio:  $\text{Ca-As-O}$ ,  $\text{CaAs O}_{26}$ ,  $\text{Ca}_2 \text{As O}_{27}$ ,  $\text{CaO-As O}_{25}$ , e  $\text{Ca}_3 \text{As O}_{28}$ , hidrogenarseniato de cálcio ou nitrato de arseniato de cálcio. Em contrapartida, o  $\text{As}^{5+}$  é incorporado no  $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , cuja incorporação depende dos teores de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  contidos nos sistemas aglutinantes (Kundu *et al.*, 2008). Outros estudos demonstraram que a substituição do aluminato na etringita por  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  só explica a imobilização a curto prazo do  $\text{As}^{5+}$  numa matriz de cimento (MOLLAH *et al.*, 1998).

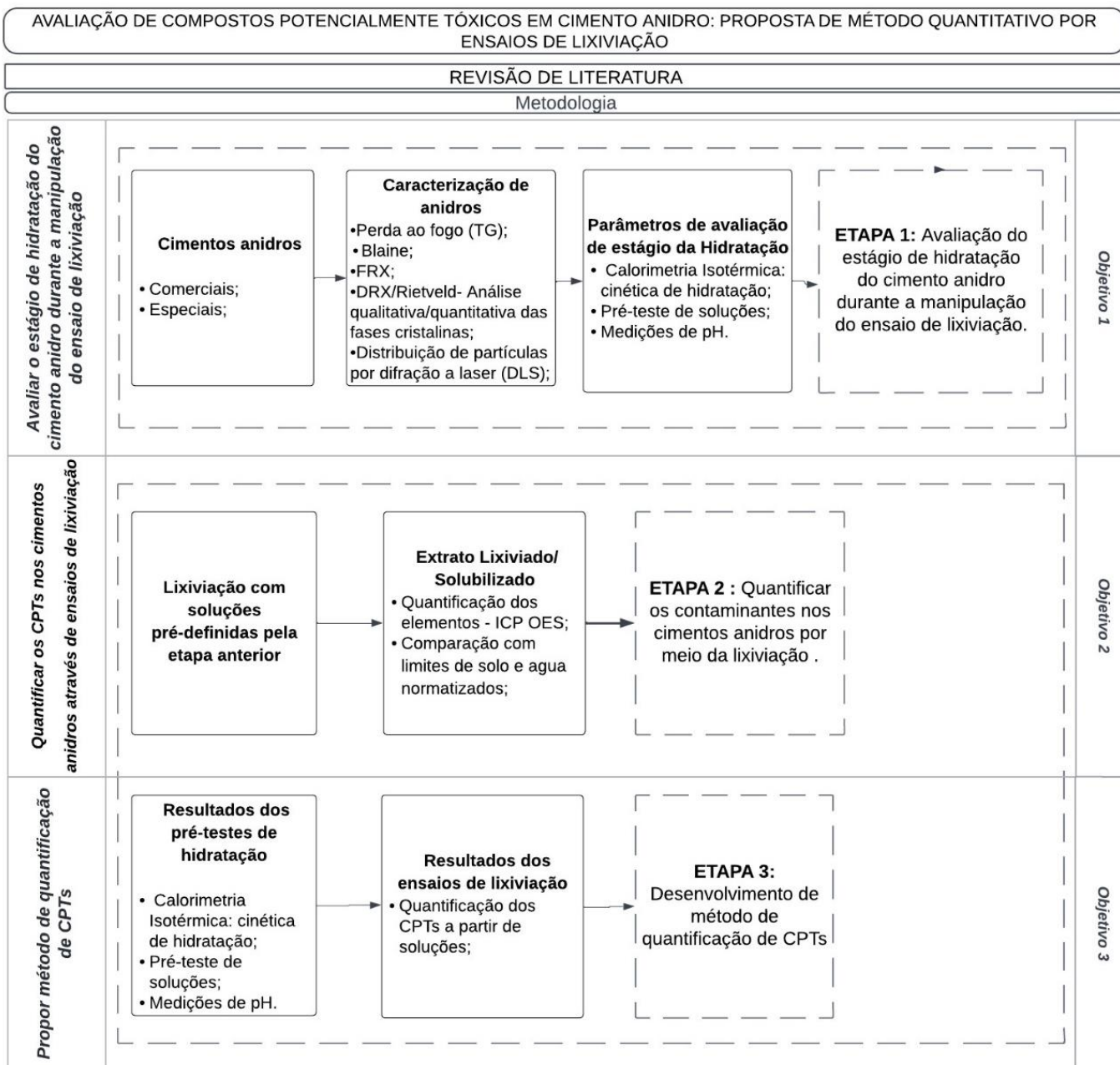
Além desses resultados, outros pesquisadores reportaram que o As pode ser imobilizado pelos óxidos/hidróxidos de ferro e C-S-H por meio da adsorção ou coprecipitação (BEIYUAN *et al.*,2017).



#### **4 PROGRAMA EXPERIMENTAL**

O programa experimental tem a finalidade de propor um método de quantificação de compostos potencialmente tóxicos aplicado aos cimentos anidros por meio de ensaios de lixiviação. Para o desenvolvimento desse estudo, as ações foram subdivididas em três fases: (1) Avaliar o estágio de hidratação do cimento anidro durante a manipulação do ensaio de lixiviação; (2) Quantificar os CPTs nos cimentos anidros através de ensaios de lixiviação; (3) Propor um método de quantificação dos CPTs. Essas etapas se completam e são detalhadas conforme o fluxograma da **Figura 11**.

Figura 11- Fluxograma de pesquisa



Fonte – A autora (2023)

A etapa inicial da pesquisa está associada ao **Objetivo Específico 1**, que aborda a avaliação inicial do grau de hidratação do cimento durante a condução do ensaio de lixiviação. Nessa etapa, foi realizada a caracterização dos cimentos anidros, seguida pela investigação das soluções mais adequadas para a execução do ensaio de lixiviação, conduzindo assim pré-testes. Em seguida, foi analisado como o cimento se hidrata nessas soluções por meio de ensaios de calorimetria. Os parâmetros empregados incluem variações de soluções com diferentes valores de pH, medições

de pH e parâmetros de hidratação. Esses ensaios são indicativos de diferentes estágios de hidratação (conforme mostrado na Figura 11 - Objetivo 1).

A etapa subsequente está correlacionada com o **Objetivo específico 2**, que propõe a mensuração dos CPTs presentes nos cimentos anidros por meio da realização de testes de lixiviação. Neste estudo, foram empregadas as soluções estabelecidas previamente no âmbito do objetivo 1, ou seja, a solução com parâmetros específicos mais apropriado para a análise do cimento anidro durante a fase de hidratação. A partir disso, foram realizados ensaios visando aprimorar a quantificação dos CPTs (Figura 11 - Objetivo 2). Além disso, os resultados foram comparados às normas NBR 10005 e TCLP 1311. Estas foram definidas pois a primeira é uma norma

A terceira etapa da pesquisa refere-se ao **Objetivo específico 3**. Nesta fase, foi proposto um método de quantificação dos CPTs com base nos testes conduzidos nas fases anteriores (Figura 11 - Objetivo 3).

## 4.1 ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DURANTE A MANIPULAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO

### 4.1.1 Caracterização das amostras representativas

A primeira etapa deste programa experimental consistiu em definir as matérias-primas utilizadas, sendo estas caracterizadas física, química e mineralogicamente que será apresentada posteriormente.

#### Materiais

As matérias-primas incluem dois grupos: 8 (oito) amostras de cimentos comerciais encontrados na Bahia (6 amostras: CP II-F-32, 1 amostra: CP V-ARI 1 amostra: Cimento G comercial) e 4 (amostras) de cimentos especiais, tipo G produzidos em laboratórios contendo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (SFCC).

Em relação aos cimentos especiais tipo G, as amostras produzidas em laboratório foram definidas conforme as normas NBR 9831 (ABNT, 2020) e API 10A (API, 2019). Conforme Matos (2023), as amostras foram divididas em duas categorias: "R" e "S". A categoria "R" refere-se a amostras referências em que foram utilizados apenas reagentes de alta pureza, sem a presença do resíduo catalítico. Já a categoria "S" se refere a amostras em que o resíduo catalítico foi utilizado como matéria-prima.

Para a dosagem dos clínqueres, foram fixadas quatro composições de fases mineralógicas:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ . Essas composições foram determinadas com base nos limites normativos estabelecidos pela NBR 9831 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020) para a composição mineralógica dos cimentos classe G. A formulação pode ser visualizada na **Tabela 11**.

**Tabela 11-** Formulação de oito farinhas para a produção do cimento Portland Classe G.

Composição de fases:	G1		G4	
C <sub>3</sub> S (%) *	55		55	
C <sub>2</sub> S (%)	21		24	
C <sub>3</sub> A (%) - Máx. 3%**	0		3	
C <sub>4</sub> AF (%) - Máx 24%***	24		18	
Composição nominal <sup>1</sup>	G1R	G1S	G4R	G4S
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>21,51</b>	<b>21,43</b>	<b>22,52</b>	<b>22,46</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5,32</b>	<b>4,95</b>	<b>5,13</b>	<b>4,72</b>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,42	0,00	0,40
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>7,76</b>	<b>7,72</b>	<b>5,73</b>	<b>5,69</b>
NiO	0,00	0,09	0,00	0,09
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,08	0,00	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,10	0,06	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,05	0,00	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,11	0,08	0,11
<b>CaO</b>	<b>64,38</b>	<b>64,13</b>	<b>65,59</b>	<b>65,40</b>
SO <sub>3</sub>	0,11	0,12	0,10	0,11
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,01	0,02
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01	0,00	0,01
MgO	0,34	0,35	0,35	0,35
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl <sup>-</sup>	0,02	0,02	0,02	0,02
SrO	0,34	0,34	0,35	0,35
CuO	0,01	0,00	0,01	0,00
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Ru <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,03	0,02
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,00	0,00
Outros	0,01	0,02	0,01	0,02
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
MA	<b>0,69</b>	0,64	<b>0,90</b>	0,83
FSC (%)	<b>90</b>	90	<b>90</b>	91
MS	<b>1,65</b>	1,69	<b>2,07</b>	2,16
Óxido de silício (P.A.)	15.5%	11.8%	16.1%	12.7%
Óxido de Ferro (P.A.)	5.4%	5.3%	4.0%	3.9%
Óxido de Alumínio (P.A.)	3.4%	0.0%	3.2%	0.0%
Carbonato de Cálcio (P.A.)	75.7%	75.7%	76.7%	76.7%
SFCC	0.0%	7.2%	0.0%	6.7%

\*O teor de C<sub>3</sub>S permitido é de 45% a 65%, segundo a NBR 9831 e a API 10A (2019).

\*\*O teor máximo de C<sub>3</sub>A nos cimentos Classe G deve ser 3%, segundo a NBR 9831 e a API10A (2019).

\*\*\*C<sub>4</sub>AF+ C<sub>3</sub>A=24, segundo a NBR 9831 e a API 10A (2019).

<sup>1</sup>Composição química nominal dos clínqueres com base no FRX das matérias-primas

#### 4.1.2. Caracterização dos cimentos anidros

A primeira etapa deste programa experimental consistirá na caracterização física, química e mineralogicamente através de técnicas analíticas através de ensaio de DLS, Blaine, TG/ DTG, FRX, DRX.

##### 4.1.2.1. Granulometria a laser

A distribuição de tamanho de partícula (PSD) foi realizada em aparelho granulômetro Anton-Paar PSA 1090L. As análises do cimento foram realizadas usando isopropanol como fluido, medido durante 1 min. As amostras de cimentos (20 gramas) foram moídas por 20 minutos no moinho de bolas (Moinho planetário de bolas modelo PM 100 da Retsch - **Figura 12**), utilizando 270 bolas de 5mm por amostra. A moagem utilizou isopropanol como agente de moagem. Para isso, a proporção de isopropanol foi 3g de cimento usando 4 ml de isopropanol no moinho a 400 rpm. Posteriormente o isopropanol foi evaporado na estufa por 24 horas a 40 °C. Esse procedimento foi realizado de acordo com sugestões descrito em Winnefeld *et al* (2016).

**Figura 12** – Moinho de bolas para reduzir a granulometria das amostras



Fonte: A autora (2023)

#### 4.1.2.2. Área Superficial pelo método de Blaine

Para a determinação da superfície específica dos cimentos, foi realizado o ensaio de permeabilidade ao ar utilizando o método de Blaine. O ensaio foi conduzido de acordo com as diretrizes estabelecidas na norma NBR NM 76 - Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Blaine) - de 1998.

#### 4.1.2.3. Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX)

A caracterização química em óxidos das matérias-primas foi obtida pelo método de fluorescência de raios-X utilizando o equipamento Modelo S8 Tiger da Bruker. A composição química obtida pelo ensaio de FRX foi corrigida pelo índice de perda ao fogo (PF) pela NM18, método nº 1, que são aplicados a todos os tipos de cimento.

As análises foram realizadas no Laboratório Multianálises (LabMulti), localizado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Para este ensaio, foram moldadas 12 pastilhas (8 amostras comerciais e 4 amostras de cimentos contendo SFCC). Para a confecção das pastilhas de cimentos comerciais, foi utilizado 8g de amostra juntamente com uma base de ácido bórico. Já para as amostras de cimentos contendo SFCC as pastilhas foram moldadas com 2,8g da amostra de cimento acrescida de 0,2g de aglutinante (cera). Essa adição do aglutinante foi necessária para evitar a quebra da pastilha. Todas as amostras foram prensadas a 100 N com auxílio de prensa mecânica.

A análise por FRX baseia-se na medição do comprimento de onda e energia dos fótons de raios X característicos emitidos pelos compostos que constituem a amostra, quando excitada pela fonte de radiação do analisador. A técnica permite identificar os elementos químicos e suas respectivas concentrações presentes em uma amostra.

Para a determinação da PF, amostras de 1 grama colocadas em um cadinho de porcelana, foram submetidas por 50 minutos para serem calcinadas a um aquecimento de 1000 °C no forno mufla em um cadinho de porcelana de massa conhecida. Em seguida, as amostras foram pesadas e corrigidas.

$$PF = \frac{m1 - m2}{m}$$

Onde:

m1, é a massa do cadinho mais a massa de amostra ensaiada, em gramas;

$m_2$ , é a massa do cadinho mais a amostra, após a calcinação, em gramas;

$m$ , é a massa de amostra utilizada no ensaio, em gramas;

#### 4.1.2.4. *Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e análise térmica diferencial (TG, DTG e DTA)*

A termogravimetria e a derivada dos seus resultados (TG/DTG) permitem quantificar a variação de massa e a Análise Térmica Diferencial (DTA) determina a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno, bem como a variação de fases cristalinas que ocorrem durante o aquecimento. As amostras do cimento foram analisadas com o equipamento de modelo Mettler Toledo TGA 2, localizado no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS.

Para a determinação da PF, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em fluxo de ar com purga de nitrogênio, utilizando-se uma isoterma a 40 °C durante 10 min, para a retirada da água livre.

#### 4.1.2.5. *Difratometria de raios X (DRX) - qualitativo*

Para a identificação da composição mineralógica dos materiais foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX) com o uso do difratômetro modelo D8 Advance (Bruker AXS) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) a 21 °C e tubo de raios X operado a 40 kV e 40 mA. As medições foram realizadas em superfícies planas das amostras em pó compactadas em pastilhas de 25 mm de diâmetro. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 10° a 60° e varredura em modo contínuo a 0,02°/3s.

As fases cristalinas presentes nos materiais serão qualificadas com o auxílio do programa computacional HighScore Plus versão 3.0.5, com base de dados de entrada no sistema ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Com base nas fases cristalinas identificadas na análise qualitativa da difratometria de Raios X, procede-se a caracterização da composição mineralógica das matérias-primas.

#### 4.1.2.6. *Difratometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld*

Para investigação compostos minoritários na composição mineralógica e fração não cristalina, as amostras foram quantificadas quanto os seus teores em C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF e amorfos. Para isso as amostras de cimentos anidros e especiais



foram analisadas em um difratômetro de raios X, modelo D8 Advance (Bruker AXS) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) a 21 °C e tubo de raios X operado a 40 kV e 40 mA, permitindo a identificação das fases mineralógicas dos cimentos anidros e especiais. Os espectros de difração serão obtidos na faixa de  $2\theta$  de 10° a 60° e varredura em modo contínuo a 0,02°/3s.

Para a análise quantitativa (QPA), o método utilizado para identificação de ACn (fases amorfas e cristalinas não identificadas) foi o método do padrão interno utilizando como padrão cristalino o corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esse método consiste na dopagem de uma fração de peso conhecida de um padrão conhecido Ws (SCRIVENER *et al.*,2016).

Para a realização do método do padrão interno foi misturado 20% de padrão interno em peso (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, para minimizar problemas no ajuste dos picos e na detecção de fase amorfa, antes de ser misturado o padrão interno, todas as amostras anidras foram moídas por 20 minutos no moinho de bolas, utilizando 270 bolas de 5mm por amostra. A moagem utilizou isopropanol como agente de moagem. Para isso, a proporção de isopropanol foi 3g de cimento usando 4 ml de isopropanol no moinho a 400 rpm.

Posteriormente o isopropanol foi evaporado na estufa por 24 horas a 40 °C. Por fim, as amostras foram armazenadas em dessecadora de baixo vácuo. Essa preparação contribui para um formato de pico regular e, conseqüentemente nos resultados da quantificação.

As fases foram quantificadas com o auxílio do software GSAS II, que utiliza o método de Rietveld e arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) obtidos a partir do sistema ICSD.

O refinamento quantitativo foi realizado pelo método de Rietveld que consiste em otimizar diversos parâmetros para obter a melhor concordância possível entre os padrões do difratograma experimental e calculado. No software GSAS II os parâmetros gerais refinados foram o fator de escala, a curva de Background (polinômio de Chebyshev), o deslocamento da altura da amostra, os parâmetros de rede das células unitárias e, por fim, os parâmetros instrumentais da forma de pico (W e X).

#### **4.1.3. Avaliação do estágio de hidratação do cimento anidro**

Durante a manipulação do ensaio de lixiviação para cimentos anidros, não foram verificados artigos ou dados publicados que abordem a hidratação de cimentos inicialmente anidros durante o processo de lixiviação, tampouco investiguem a influência da variação de pH nesse contexto específico. Por isso, a fim de obter maior variação entre os reagentes, optou-se pela preparação de 10 soluções utilizando bases (NaOH e KOH), ácidos ( $\text{HNO}_3$  65%,  $\text{HNO}_3$  20% e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o álcool isopropílico.

Os reagentes utilizados neste método incluem soluções diluídas de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) em água deionizada, escolhidos a partir da compatibilidade dos metais com o ácido e, com o equipamento que foi quantificado as amostras (ICP OES - 9800 Series, Shimadzu).

A **Tabela 12** traz informações acerca das fases anidras e as principais compatibilidades com os ácidos.

Tabela 12- Elementos e ácidos compatíveis

Composição química de cimento anidro	Ácidos compatíveis
CaO	Ácido nítrico
SiO <sub>2</sub>	Ácido NaCO <sub>3</sub> ou KOH
SO <sub>3</sub>	Ácido nítrico / clorídrico
MgO	Ácido nítrico
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido nítrico
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido nítrico
K <sub>2</sub> O	Ácido nítrico
SrO	Ácido nítrico
TiO <sub>2</sub>	Ácido nítrico ou sulfúrico
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KHPO <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> O	-
ZnO	Ácido nítrico
BaO	Ácido nítrico ou clorídrico
MnO	Ácido nítrico
Cl	-
CuO	Ácido nítrico
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ácido sulfúrico ou amônia
ZrO <sub>2</sub>	Ácido nítrico
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido nítrico
NiO	Ácido nítrico
MoO <sub>3</sub>	Amônia
Ag	Ácido nítrico
PbO	Ácido nítrico
Rb <sub>2</sub> O	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido clorídrico
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido nítrico

**Fonte:** manual do equipamento Shimadzu ICP-OES - ASC-9800 (2023)

Conforme elencado no manual do equipamento Shimadzu ICP-OES - ASC-9800, os compostos químicos compatíveis para o líquido de lavagem (rinsing sample) e soluções extratoras da amostra (sample) devem ser criteriosamente selecionadas (Tabela 13) a fim de não danificar os componentes de sucção do ICP como tocha, nebulizador, câmara ciclone e outros.

**Tabela 13-** Compatibilidade ácido com o equipamento ICP-OES

Químico	Amostra	Líquido de lavagem
Água (acidificada <0.5%)	✓	✓
Etanol	✓	✓
Ácido clorídrico	✓	✓
Ácido nítrico	✓	✓
Ácido sulfúrico	✓	✓
Ácido hidrosulfúrico	✓	x
Xileno	x	x
Ácido perclórico	✓***	x
Metanol	✓	✓
Hidróxido de sódio	✓	x
Gasolina	x	x
Petróleo	x	x
Ácido acético	x	x
MIBK	x	x
Acetato de butilo	x	x
Acetona	x	x
IPA	x	x
THF	x	x

**Fonte:** Manual do equipamento Shimadzu ICP-OES - ASC-9800 (2023)

Com base nos critérios de compatibilidade estabelecidos, foram conduzidos três pré-testes para avaliar a variação de pH. Esses testes envolveram a utilização de diferentes soluções que alteravam os parâmetros dos teores de ácido nítrico, ácido sulfúrico e isopropanol, visando atingir diferentes valores de pH em um tipo específico de cimento (CPV). Adicionalmente, foram realizadas análises por calorimetria isotérmica para investigar os efeitos dessas variações nos testes realizados.

As soluções empregadas no Teste 1 foram concebidas como exploratórias, visando examinar a interação do cimento com a solução lixiviante contendo tanto ácido quanto base. Por outro lado, os Testes 2 e 3 constituíram abordagens investigativas com foco na otimização. Nestes testes, buscou-se compreender como a solução se comportaria se apenas o ácido fosse utilizado, após ter atingido o mesmo valor de pH previamente obtido pela combinação ácido-base (Teste 1).

A seguir (Tabela 14) estão elencadas as soluções e seus respectivos componentes, com quantidade, especificação de teor e pH encontrado.

**Tabela 14-** Otimização das soluções para ensaios de lixiviação- Teste 1

Teste 1							
Solução	Tipo de cimento	NaOH (g)	HNO <sub>3</sub> 65% (mL)	HNO <sub>3</sub> 20%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Isopropanol (mL)	pH da solução
3	CPV-ARI	0,8g	1,375mL	-	-	-	5,72
4	CPV- ARI	0,2g	1,375mL	-	-	-	0,68
5	CPV- ARI	0,4g	1,375mL	-	-	-	0,89
6	CPV- ARI	0,4g	1,375mL	-	-	15mL	12,77
7	CPV- ARI	-	-	1,375mL	1,0mL	-	0,88
8	CPV- ARI	-	-	1,0mL	1,0mL	-	0,73
9	CPV- ARI	-	-	1,0mL	-	10,0mL	1,12
10	CPV- ARI	-	-	2 gotas	2 gotas	-	1,54
11	CPV- ARI	-	-	2,0mL	-	-	1,55

Fonte: A autora (2023)

As soluções foram adicionadas com quantidades específicas de ácido e base. Em seguida, o cimento teste CPV foi combinado com essas soluções. Para essa junção, a proporção empregada foi de 1 parte de sólidos para 10 partes de líquido (S/L de 1:10). Dessa maneira, foram utilizados 4g de cimento anidro e adicionados a 40mL de solução. A mistura resultante foi submetida a um processo de agitação inicial a 14.000 rotações por minuto por 1 minuto, seguido por uma segunda etapa de agitação a 21.000 rotações por minuto, mantida por mais 1 minuto. Essa etapa totalizou um período de mistura de 2 minutos.

Após a agitação, aferiu-se o pH em dois momentos: logo após os 2 minutos do preparo e após permanecer exposto durante 4~5 minutos em contato com o cimento para análise da evolução do pH. Das 9 soluções desenvolvidas, 7 foram escolhidas para serem analisadas no ensaio de calorimetria (item 4.1.3.1 Calorimetria isotérmica). Na **Tabela 15** está elencada a evolução do pH após a mistura.

**Tabela 15-** Evolução do pH das soluções lixiviantes

Evolução de pH- Teste 1				
Canal	Solução	pH logo após mistura	HNO <sub>3</sub> 50%	pH após 4~5minutos
1	Água milli-q	12,16	-	12,16
2	3	12,14	-	12,20
3	4	11,76	-	11,76
4	5	11,79	-	11,86
5	7	9,51	800µg	10,1
6	9	8,87	1000 µg	9,95
7	10	9,33	2000 µg	9,84
8	11	7,94	3000 µg	8,46

Após a análise da evolução do pH com as soluções, uma quantidade de  $\text{HNO}_3$  a 50% foi adicionada às soluções 7 a 11 para dificultar o rápido aumento do pH decorrente da dissolução de espécies iônicas  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , e pela dissolução do  $\text{CaSO}_4$  em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Foram conduzidos mais 10 experimentos com diferentes soluções, e os resultados foram documentados em tabelas que foram incluídas no Apêndice B sob os títulos "Teste 2 e 3 - APÊNDICE B - Pré-testes de soluções". Estes testes foram elaborados com o propósito de compreender os distintos comportamentos do cimento anidro em variadas condições experimentais, permitindo a investigação das variáveis controladas e das observações realizadas ao longo do experimento.

Para análise do grau de hidratação e possível influência no valor do calor acumulado, realizou-se o ensaio de calorimetria.

#### *4.1.3.1 Calorimetria isotérmica*

A calorimetria isotérmica foi realizada para avaliar a cinética de hidratação das pastas. Foi utilizado um calorímetro de condução isotérmico de 8 canais, TAM Air da TA Instruments, com precisão de 20  $\mu\text{W}$ . A medição seguiu as orientações das ASTM C 1679 (ASTM, 2017a) e C 1702 (ASTM, 2017b).

A cinética da hidratação foi avaliada por meio da aquisição de sinais da liberação de calor diferenciais entre uma amostra de pasta de cimento e uma referência inerte de pó de quartzo. Foram medidos o fluxo de calor em  $\text{mW/g}_{\text{cimento}}$  e o calor acumulado liberado em  $\text{J/g}_{\text{cimento}}$ . O ensaio foi realizado a 23 °C durante 72 horas para todos os tipos de cimento.

As medições de calor foram iniciadas aproximadamente após 5 minutos do contato dos cimentos com a água, agitados. Sendo 6~7g de mistura colocado em ampolas e inseridos no calorímetro. Para o tratamento de dados, eliminou-se variações decorrentes do método de mistura externa, foi desconsiderado o calor liberado durante os primeiros 30 minutos de hidratação. Essa faixa de tempo foi escolhida para avaliar a cinética inicial da reação de hidratação, minimizando possíveis influências de fatores externos e proporcionando uma análise mais precisa do processo de hidratação dos cimentos.

## 4.2. ETAPA 2 – QUANTIFICAÇÃO DOS CPTs: AVALIAÇÃO POR LIXIVIAÇÃO

### 4.2.1. Ensaio de lixiviação segundo normas NBR 10005 e TCLP 1311

O ensaio de lixiviação utilizado nessa pesquisa seguiu as normas NBR 10005 (ABNT, 2004a) e TCLP - (USEPA, 1992).

A primeira etapa do ensaio consiste na determinação da solução de extração a ser utilizada, a qual é verificada a partir do pH da amostra. Para isso, 5g do material são combinados com 96,5 mL de água ultrapura em um béquer de vidro com capacidade de 250mL. Em seguida, o conjunto é coberto com um vidro de relógio e agitado vigorosamente por 5 minutos utilizando um agitador magnético.

Após esse período, se o pH da mistura for menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução de extração número 1 conforme especificado na norma NBR 10005. Caso contrário, se o pH for maior que 5,0, são adicionados 3,5mL de HCl 1N à mistura. O sistema é então homogeneizado, coberto novamente com vidro de relógio, aquecido a 50 °C por 10 minutos, resfriado e o pH é medido novamente. Se o pH for menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução de extração número 1. Caso contrário, utiliza-se a solução de extração número 2. Essa etapa de determinação da solução de extração é importante para garantir a adequada lixiviação dos resíduos sólidos e obter resultados confiáveis no ensaio de lixiviação. Conforme a NBR 10005/04, para 1L de **Solução de extração nº 1 ou A** adiciona 5,7 mL de ácido acético glacial a água ultrapura e 64,3 mL de NaOH 1,0 N. Completar o volume a 1 L. O pH desta solução deve ser **4,93 ± 0,05**. Já **Solução de extração nº 2 ou B**, para 1 L adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água ultrapura, completar para o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser **2,88 ± 0,05**.

Na etapa seguinte, a solução extratora é adicionada à amostra, em uma proporção de 20 vezes a massa da amostra. A mistura é agitada mecanicamente em um misturador com velocidade de 230 rpm, durante 18 horas a 25 °C. Após esse período, a mistura é filtrada utilizando filtro seringa.

As amostras filtradas são transferidas para tubos tipo Falcon previamente descontaminados em uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a 10% por 24 horas. E como será analisado os metais, a norma sugere que deve ser feita a acidificação numa pequena alíquota. Então cada amostra antes de ser analisada por ICP OES (9800 Series, Shimadzu), o pH do lixiviado foi medido e ajustado com uma pequena

quantidade de solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% (8 ml). A acidificação da amostra visa à disponibilização do analito em solução e à escolha do percentual de acidez visa preservar a vida útil do sistema de introdução da amostra no equipamento (Tabela 16).

**Tabela 16-** Acidificação das amostras 1 de cada cimento

<b>Cimento</b>	<b>pH antes</b>	<b>pH pós acidificação</b>
C2P-C	11,5	1,32
C2P-P	11,97	1,03
C2P-E	12,36	0,93
CG	12,18	1,42
C2P-Z	12,46	1,61
C2P-H	12,36	1,36
CPV	12,36	1,58
G2.S	11,86	1,38
G2.R	11,94	1,41
G3.S	11,62	1,57
G3.R	11,84	1,55
G4.S	11,81	1,52
G4.R	11,94	1,46
Ecat	4,97	1,63

Fonte – A autora (2023)

Em seguida, as amostras de lixiviado são mantidas refrigeradas para preservar suas características até serem submetidas às análises químicas. Essas análises consistem na determinação e quantificação dos compostos lixiviados utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES).

Para a calibração desses elementos no ICP, a Tabela 17 apresenta a concentração dos elementos que foram combinados em cada balão.

**Tabela 17-** Calibração para os ensaios TCLP no ICP-OES

<b>Pontos</b>	<b>Volume pipeta</b>	<b>Unid.</b>	<b>Concentração</b>	<b>Balão</b>	<b>Calibração</b>
1	1	µl	0,01 ppm	100 ml	Padrão individual de cada elemento
2	5	µl	0,05 ppm	100 ml	
3	10	µl	0,1 ppm	100 ml	
4	50	µl	0,5 ppm	100 ml	
5	100	µl	1 ppm	100 ml	
6	250	µl	5 ppm	50 ml	

Fonte – A autora (2023)



Os metais escolhidos para análise no ICP- OES (**Quadro 8**) foram baseados nos metais da norma ABNT NBR 10004:2004, Resolução nº 420, Resolução nº 396, Hewlett; Liska (2019) e Taylor (1997).

**Quadro 9-** Metais definidos para investigação na lixiviação no ICP- OES

Item para quantitativo no ICP- OES			
As	Cl	Ni	Te
Ba	Cs	Pb	TL
Be	K	Rb	V
Cd	La	Sb	Zn
Co	Hg	Se	
Cr	Mn	Sn	
Cu	Mo	Sr	

Fonte – A autora (2023)

#### 4.2.2. Ensaio de lixiviação segundo soluções otimizadas

A primeira etapa do ensaio consistiu na determinação da solução de extração a ser utilizada. Uma vez que os resultados dos estudos de Engelsen *et al.* (2009; 2010) indicam que a lixiviação de determinados elementos está diretamente relacionada ao pH do material. Para a definição da solução lixiviante, foram analisados a evolução do pH, início do tempo de pega por meio dos resultados da calorimetria dos testes anteriores (**4.1.3. Avaliação do estágio de hidratação do cimento anidro**). Assim, 6 g do material foram combinados com 60 mL de solução extratora em um béquer de vidro com capacidade de 250mL, proporção de 10 vezes a massa da amostra (S:L= 1:10). Foram realizados três testes de lixiviação.

No teste 1 (“**amostra.1**”), as amostras de cimento foram misturadas com a solução lixiviante no próprio béquer com movimentos circulares. Os testes 2 e 3, as amostras foram agitadas a rotação por minuto de 14000 durante 1 minuto e depois a uma rotação de 21000 por mais 1 minuto, totalizando 2 minutos de mistura. Em todos os testes foram medidos os pHs pós mistura (**Tabela 18** e **Tabela 19**). E, somente no teste 3 foi acidificado novamente pós mistura com ácido nítrico preparado à 50%, e cada amostra à 2%. As amostras referentes ao teste 2 são nomeadas por “**amostra. M**” e, teste 3 “**amostra. A**”.

Posteriormente, todas as misturas foram agitadas mecanicamente em um misturador com velocidade de 230 rpm, durante 20 horas a 25 °C. Por fim, após esse período, a mistura foi filtrada utilizando filtro seringa e, transferidas para tubos tipo

Falcon. Cada amostra antes de ser analisada por ICP OES (9800 Series, Shimadzu), o pH do lixiviado foi medido.

**Tabela 18-** Teste 1 de lixiviação em diferentes condições (antes e após a lixiviação para a leitura no ICP)

Cimento	pH solução	pH inicial	pH pós lixiviação	pH acidificado para leitura
C2P-C.1	0,87	6,68	12,17	1,2
C2P-Z.1	0,87	7,88	11,95	1,15
C2P-N.1	0,87	7,97	11,73	1,23
C2P-P.1	0,87	7,13	11,81	1,01
C2P-E.1	0,87	7,92	11,92	1,05
C2P-H.1	0,87	7,61	11,9	1,12
CPV.1	0,87	6,32	11,94	1,19
CG.1	0,87	10,28	11,86	1,21
G1-R.1	0,87	9,28	11,87	1,13
G1-S.1	0,87	10,05	11,85	1,18
G4-R.1	0,87	8,51	11,79	1,23
G4-S.1	0,87	8,54	11,85	1,3

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 19-** Teste 2 e 3 de lixiviação em diferentes condições (antes e após a lixiviação para a leitura no ICP)

Cimento	pH solução	pH inicial	pH pós lixiviação	pH acidificado para leitura
C5.M	0,91	10,53	11,98	1,31
C2P-P.M	0,91	10,51	11,63	1,1
C2P-Z.M	0,91	9,77	11,65	1,11
G4.S.M	0,91	10,25	11,39	1,03
G4.R.M	0,91	10,21	11,44	1,21
C5.A	0,91	8,29	10,51	0,89
C2P-P.A	0,91	7,11	10,17	0,88
C2P-Z.A	0,91	8,15	11,38	0,99
G4.S.A	0,91	6,4	10,38	0,87

Fonte – A autora (2023)

Posteriormente, as amostras de lixiviado foram armazenadas em ambiente refrigerado para manter suas propriedades até sua análise química. Para estas análises foi realizada a identificação e quantificação dos compostos lixiviados utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Esta metodologia permitiu a determinação precisa e a quantificação dos compostos presentes no lixiviado, oferecendo informações

relevantes sobre a composição química e a potencial toxicidade dos materiais em avaliação.

#### **4.2.3. Determinação e quantificação dos compostos**

A quantificação dos compostos lixiviados e/ou solubilizados das pastas de cimento foi realizada utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) localizado no Laboratório de Cimentação (Labcim) do CIENAM/UFBA.

Para a análise, aproximadamente 40 mL do material filtrado das amostras foi armazenada no Falcon. As amostras foram analisadas em duplicatas. Isso é importante para garantir a confiabilidade dos resultados e verificar a reprodutibilidade das análises.

Além disso, foram preparadas curvas analíticas para calibração do equipamento. Isso significa que foram utilizadas soluções-padrão com concentrações conhecidas dos compostos de interesse, preparadas na mesma matriz das amostras. Essas curvas analíticas foram utilizadas como referência para a quantificação dos compostos potencialmente contaminantes presentes nas amostras de cimento.

Dessa forma, o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, 9800 Series, Shimadzu), equipado com nebulizador Sea spray, câmara de nebulização ciclônica e tocha de quartzo com Argônio de alta pureza > 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado nas determinações.

#### 4.3. ETAPA 3 – PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO DOS CPTs POR MEIO DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Considerando os procedimentos realizados nas Fases 1 e 2 e os resultados obtidos, foi elaborada uma metodologia de lixiviação com o intuito de otimizar a quantificação dos Compostos Potencialmente Tóxicos (CPTs) presentes em cimentos anidros.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes a caracterização das amostras e avaliação do estágio de hidratação do cimento anidro durante a manipulação do ensaio de lixiviação.

### 5.1. ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO ANIDRO DURANTE A MANIPULAÇÃO DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

#### 5.1.1 Caracterização dos cimentos anidros

##### 5.1.1.1 Granulometria a laser

A Tabela 20 e Figura 13 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de partículas e os parâmetros granulométricos dos cimentos comerciais e clínqueres Portland Classe G, respectivamente.

**Tabela 20.a-** Distribuição de tamanho de partículas nas amostras de cimentos.

Amostra	Granulometria				Resíduo na peneira #200 (%)	Resíduo na peneira # 200 (%) : NBR 16697 e 9831
	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Resíduo acumulado na peneira #200 (%)		
CP2-C	1,67	5,89	12,09	0,0	≤12,0	
CP2-Z	1,07	3,87	8,20	0,0	≤12,0	
CP2-N	0,91	3,48	7,44	0,0	≤12,0	
CP2-P	0,99	3,74	7,89	0,4	≤12,0	
CP2-E	0,82	3,27	6,86	0,0	≤12,0	
CP2-H	1,38	4,87	12,19	0,0	≤12,0	
CPV	1,84	6,45	14,53	0,4	≤6,0	
CG	1,06	3,75	9,65	0,0	≤12,0	
G1.R	3,16	20,40	54,87	1,43	≤0-2,5	
G1.S	2,53	16,85	44,87	0,35	≤0-2,5	
G4.R	2,84	19,95	57,28	0,89	≤0-2,5	
G4.S	2,40	18,22	57,96	1,50	≤0-2,5	

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 21.b-** Erro do equipamento nas amostras de cimentos.

<b>Amostra</b>	<b>Erro do equipamento</b>
CP2-C	1,79
CP2-Z	1,85
CP2-N	1,88
CP2-P	1,85
CP2-E	1,84
CP2-H	2,10
CPV	1,97
CG	2,29
G1.R	2,51
G1.S	2,52
G4.R	2,38
G4.S	2,48

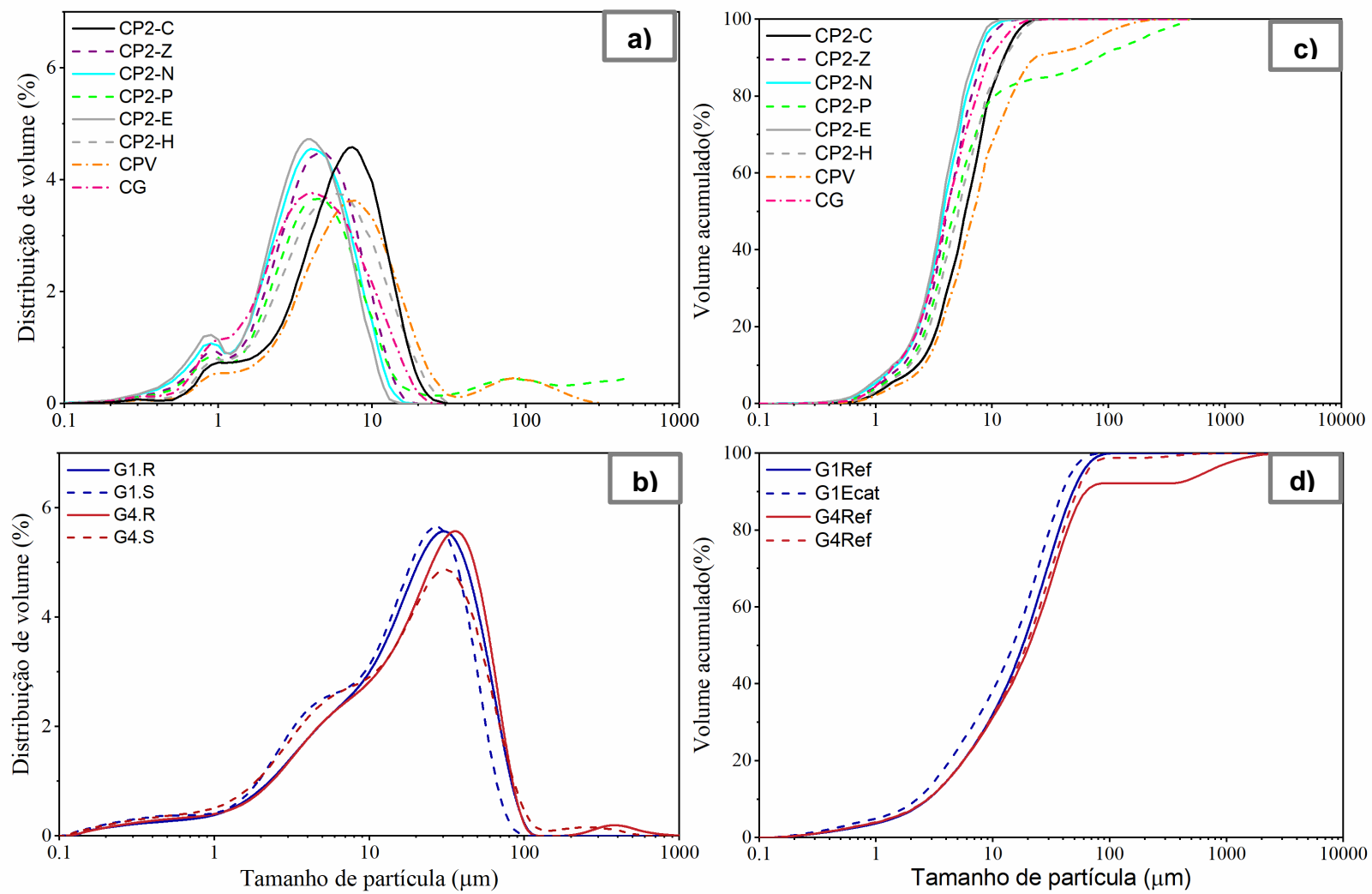
Fonte – A autora (2023)

Constata-se que os cimentos CP V, CP2-C e CP2-H apresentam faixas de diâmetros semelhantes nos parâmetros D10, D50 e D90. Os cimentos CP2-Z, CP2-P e CP2-G; assim como CP2-E e CP2-N, configuram-se em dois subgrupos distintos, apresentando diâmetros próximos entre si dentro de cada subgrupo. Sendo o CPV o que possui diâmetros maiores nos parâmetros D10, D50 e D90, e o CP2-E os menores diâmetros.

Em relação aos cimentos tipo G produzidos em laboratório, foi observado que os cimentos G4S apresentam valores de D90 similares com seus respectivos de referência. No entanto, o clínquer G1S revelou uma diminuição de 10  $\mu\text{m}$  em comparação ao G1R.

Por fim, vale ressaltar, que segundo a norma NBR 16697 para os cimentos comerciais, todos os cimentos atendem aos requisitos especificados para as classes CP II e CPV (com resíduo no diâmetro 75  $\mu\text{m}$  inferior a 12% para CP II e 6% CPV). Para os cimentos tipo G, todos atenderam os requisitos da norma NBR 9831 DE 04/2020, com volume de resíduo entre 0-2,5%.

A **Figura 13** ilustra a distribuição de frequência e a frequência acumulada dos cimentos comerciais e do cimento G contendo SFCC.

**Figura 13-** Distribuição granulométrica de volume em cimentos comerciais e G (SFCC)

A **Figura 13** ilustra a distribuição de volume (a e b) e o volume acumulado (c e d) dos cimentos comerciais e do cimento G contendo SFCC. Na análise da distribuição de frequência, foram identificados três subgrupos distintos. O CP2-C se destaca com diâmetros elevados, indicando um volume maior (4%) entre diâmetros de 8 e 17  $\mu\text{m}$ . Em seguida, CPV e CP2-H demonstram 4% do volume de partículas com diâmetros entre 5 e 8,5  $\mu\text{m}$ . Os cimentos CP2-P e CG, pertencem ao terceiro subgrupo, apresentando uma curva de volume bem distribuída, demonstrando 2-3,8% do seu volume entre diâmetros de 1,8-3,8  $\mu\text{m}$  e 4% com diâmetros entre 3,8 e 7  $\mu\text{m}$ . Por último, CP2-E, CP2-N e CP2-Z possuem um volume de 4% na faixa entre 2,6 e 6  $\mu\text{m}$  (**Figura 19a**)

Nessa perspectiva, a ordem de maior volume de partículas finas entre as amostras são CP2-E, CP2-N e CP2-Z > CG, CP2-P e CP2-H > CPV > CP2-C. Uma análise mais detalhada pode ser realizada através da **Tabela 22**, considerando a soma das porcentagens de frequência dos diâmetros de partículas até 1  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 22-** Soma do volume dos grãos com diâmetro até 1  $\mu\text{m}$  em %

Amostra por Volume	$\Sigma$ do volume de finos até 1
CP2-C	2,75
CP2-Z	4,50
CP2-N	5,44
CP2-P	4,04
CP2-E	6,22
CP2-H	3,22
CPV	2,16
CG	4,58

**Fonte –** A autora (2023)

Por outro lado, os cimentos G Ref e SFCC (R e S) exibiram comportamentos semelhantes, com o maior volume (4,5-5,5%) de das partículas variando entre 16 - 65  $\mu\text{m}$ . Quanto ao teor de finos entre os cimentos, estes apresentam diferenças pouco significativas que podem estar associadas ao erro do equipamento conforme resumido na **Tabela 23**.



**Tabela 23-** Soma do volume dos grãos com diâmetro até 1  $\mu\text{m}$  em %.

<b>Amostra por volume</b>	<b><math>\Sigma</math> do volume de finos com diâmetro até 1 <math>\mu\text{m}</math> (%)</b>
G1. R	4,13
G1. S	5,41
G4. R	4,50
G4. S	5,66

Fonte – A autora (2023)

Em relação às representações das curvas de frequência acumulada (Figura 13 c e d), evidencia-se maiores teores de finos devido ao comportamento das curvas acumuladas com partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  para os cimentos comerciais. No entanto, é relevante ressaltar o comportamento observado na distribuição acumulada do CPV e CP2-P, onde destaca-se a presença de um patamar na distribuição granulométrica. Esse fenômeno indica a existência de uma porcentagem constante de partículas para determinados diâmetros intermediários. Cerca de 2% do volume das partículas do CPV está na faixa de 25-52  $\mu\text{m}$ , enquanto 6% do volume granulométrico do CP2-P possui partículas entre 10-56  $\mu\text{m}$ .

Quanto ao cimento G, as curvas de frequência acumulada (Figura 13 d) evidenciam a semelhança no tamanho das partículas dos cimentos.

#### *5.1.1.2 Massa específica e finura de Blaine*

A Tabela 24 apresenta os dados referentes à massa específica e Blaine de cada tipo de cimento. Observa-se que o CP 5 detém o valor mais elevado de massa específica, com a ordem decrescente sendo CP 5 > CG = CP2-P > CP2-H > CP2-C > CP2-E > CP2-Z > CP2-N. É importante ressaltar que, de acordo com a norma NBR 16605 ou NBR 16697, não há um intervalo específico estipulado para os valores de massa específica destes tipos de cimento. Quanto ao cimento G, todos os cimentos dessa categoria demonstraram os mesmos valores.

Tabela 24 - Massa específica e finura de Blaine

Amostra	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
CP2-C	3,00	5600,42
CP2-Z	2,98	4899,77
CP2-N	2,97	4921,37
CP2-P	3,03	4455,84
CP2-E	2,99	4720,21
CP2-H	3,01	4307,64
CPV	3,12	4842,03
CG	3,03	4527,02
G1.R	3,10	3474,00
G1.S	3,10	3476,00
G4.R	3,10	3479,00
G4.S	3,10	3479,00

Fonte – A autora (2023)

Observa-se que o cimento com área superficial mais elevada é o CP2-C (5600,42 cm<sup>2</sup>/g) , em seguida o CP2-N, CP2-E, CP2-Z e o CP V (4921,37; 4720,21; 4899,77; 4842,03 cm<sup>2</sup>/g) que apresentam valores bem similares e por fim, os cimentos CG, CP2-P, CP2-H (4527,02; 4455,84; 4307,64 cm<sup>2</sup>/g). Assim, segundo o ensaio de Blaine, o cimento com maior área superficial é o CP2-C, em contrapartida os cimentos CG, CP2-P, CP2-H possuem menor área superficial. Em relação aos cimentos Tipo G, todos possuem valores idênticos.

Entretanto, ao comparar estes dados de Blaine com os resultados da análise granulométrica de distribuição de volume (**Figura 13**) e soma do volum dos grãos com diâmetro até 1 µm em % (**Tabela 22**), é perceptível uma discrepância significativa nos resultados. O CP2-C demonstrou um maior volume de partículas grossas na técnica de granulometria, mas registrou o maior valor de Blaine. Este padrão de comportamento não é condizente com as expectativas, visto que se espera que valores elevados de Blaine correspondam a maiores concentrações de partículas finas, enquanto valores menores de Blaine estejam associados a menores concentrações de partículas finas.

A incongruência observada entre as técnicas empregadas neste estudo pode estar primariamente relacionada às propriedades de morfologia e porosidade das partículas, bem como às pressuposições inerentes a cada uma dessas técnicas. Por exemplo, o cálculo da superfície específica segue os parâmetros determinados pela seguinte equação:

$$S = \frac{K}{\rho} * \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{(1-\varepsilon)} * \frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt{0,1\eta}}$$

K = constante do aparelho

$\varepsilon$  = porosidade da camada

t = tempo medido (s)

$\rho$  = massa específica do cimento (g/cm<sup>3</sup>)

$\eta$  = viscosidade do ensaio (Pa. s)

Na norma NBR 16372:2015, o parâmetro "K" é determinado pela calibração do aparelho e é importante notar que o uso repetitivo pode ocasionar alterações na constante do aparelho, conforme especificado na norma. Além disso, a variável " $\varepsilon$ ", que varia entre 0,47 e 0,52, é adotada como 0,5 para todos os cimentos, uma vez que esse tipo de ensaio não é automatizado por um equipamento. Portanto, é fundamental compreender as limitações inerentes a cada técnica de medição.

Por fim, ao comparar os valores de Blaine entre os cimentos comerciais e o cimento G contendo SFCC, produzidos em escala laboratorial, nota-se que os cimentos comerciais exibem valores mais altos em relação aos cimentos G. Observa-se que, ao relacionar os valores de Blaine dos cimentos comerciais e os cimentos G com suas respectivas curvas granulométricas, a distribuição por frequência mostra uma disposição com maior teor de finos para os cimentos comerciais (Figura 19a), indicando maior quantidade de partículas em diâmetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Em contrapartida, os cimentos G apresentam uma distribuição com maior teor de partículas grossas, com diâmetros entre 10 e 70  $\mu\text{m}$ , e valores menores de Blaine (Figura 13b). Este fenômeno pode ser explicado, pois os cimentos G foram sintetizados e moídos em laboratório.

### 5.1.1.3 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX)

As composições químicas dos cimentos comerciais e especiais podem ser visualizadas na Tabela 25 e Tabela 26.

A partir da Tabela 25, nota-se que os cimentos comerciais são principalmente compostos majoritários CaO, SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que a soma desses três óxidos corresponde a 71-76% da massa total. Nessa perspectiva, os cimentos que possuem

percentual mais elevado de majoritários é o cimento G comercial, seguido do CP2-H. Os cimentos CP2-E, CP2-P, CP2-C possuem os percentuais reduzidos para esses óxidos. Para os cimentos CG (Tabela 26), com a adição de SFCC, essa soma chega a 84 - 89,87. Sendo o cimento G1.S e G4(R e S) possuindo o maior teor de majoritário e o G1.S o menor teor.

Além dos principais óxidos identificados, foram detectadas quantidades reduzidas de elementos minoritários  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  nos cimentos comerciais, com variações entre 1,61% e 2,68% quando somados, sendo os cimentos CP2-N, CPV e CP2-Z os que possuem maiores proporções de elementos minoritários. Nos cimentos do grupo G, que contêm SFCC, destaca-se a presença de  $\text{SrO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ , em concentrações entre 0,48% e 0,78%. Esses elementos potencialmente contaminantes podem ser provenientes do processo de coprocessamento no forno ou podem estar associados aos aditivos minerais utilizados durante a fabricação dos cimentos.

Em relação aos requisitos apresentados na norma de especificação do Cimento Portland ABNT NBR 16697, observa-se que a perda ao fogo das amostras realizadas por meio da NM18, somente os cimentos CP2-Z, CP2-H estariam com perda ao fogo com limite abaixo ao da norma. Também estão dentro da norma a PF dos cimentos G1 e G4 relacionados a norma NBR 9831:2020. Em relação ao  $\text{SO}_3$  e  $\text{MgO}$ , todos os cimentos estão de acordo aos limites estabelecidos.

Tabela 25- Composição de óxidos normalizada dos cimentos comerciais

Cimentos comerciais								
Composição dos óxidos (%)	CP2-C	CP2-Z	CP2-N	CP2-P	CP2-E	CP2-H	CP V	CG
CaO	57,75	57,55	60,67	54,46	60,14	62,42	58,59	63,93
SiO <sub>2</sub>	12,43	15,07	13,74	14,76	11,67	13,97	14,99	19,09
SO <sub>3</sub>	3,59	4,55	3,04	3,98	3,81	3,43	4,81	2,94
MgO	4,56	3,41	2,07	2,30	3,96	1,34	3,12	1,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,06	3,10	3,38	3,08	3,00	2,96	2,89	3,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68	2,68	2,07	2,20	1,67	2,66	2,67	3,86
K <sub>2</sub> O	0,96	1,77	1,14	0,74	1,14	0,78	1,73	0,38
SrO	0,04	0,18	0,05	0,12	0,04	0,17	0,19	0,16
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,18	0,24	0,22	0,21	0,21	0,16	0,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,13	0,48	0,11	0,27	0,05	0,13	0,09
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,06	0,16	0,31	0,29	0,27	0,10	0,29
ZnO	58 ppm	0,05	0,03	0,03	65 ppm	0,01	0,05	0,04
BaO	0,02	0,04	n.d	0,03	n.d	n.d	0,04	n.d
MnO	0,02	0,04	0,02	0,22	0,02	0,06	0,04	0,06
Cl	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
CuO	n.d	0,03	0,02	0,03	22 ppm	32 ppm	0,03	72 ppm
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d	0,03	n.d	n.d	n.d	0,01	0,03	0,00
ZrO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	72 ppm	0,02	0,01	0,01	0,01	81 ppm	0,02
NiO	57 ppm	59 ppm	81 ppm	55 ppm	65 ppm	41 ppm	70 ppm	64 ppm
MoO <sub>3</sub>	n.d	63 ppm	n.d	0,01	n.d	n.d	69 ppm	n.d
Ag	n.d	46 ppm	45 ppm	40 ppm	63 ppm	55 ppm	48 ppm	n.d
PbO	n.d	36 ppm	n.d	30 ppm	n.d	n.d	31 ppm	n.d
Rb <sub>2</sub> O	20 ppm	25 ppm	33 ppm	12 ppm	27 ppm	22 ppm	22 ppm	n.d
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d	16 ppm	n.d	23 ppm	n.d	n.d	19 ppm	n.d
CeO <sub>2</sub>	n.d	0,02	n.d	n.d	0,03	n.d	n.d	n.d
CoO	n.d	n.d	n.d	1 ppm	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>PF NM18</b>	15,10	11,06	12,80	17,33	13,67	11,59	10,35	4,33
<b>PF NBR 16697:2018</b>	≤12,5	≤12,5	≤12,5	≤12,5	≤12,5	≤12,5	≤3,5	≤0,7
<b>SO<sub>3</sub> NBR 16697:2018</b> <b>4,5 ≥</b>	3,59	4,55	3,04	3,98	3,81	3,43	4,81	2,94
<b>MgO NBR 16697:2018</b> <b>6,5 ≥</b>	4,56	3,41	2,07	2,30	3,96	1,34	3,12	1,17
Σ Majoritários	71,86	75,29	76,48	71,41	73,49	79,05	76,25	86,88
Σ Minoritários	1,82	2,19	2,68	1,88	2,03	1,61	2,54	1,29

Fonte – A autora (2023)

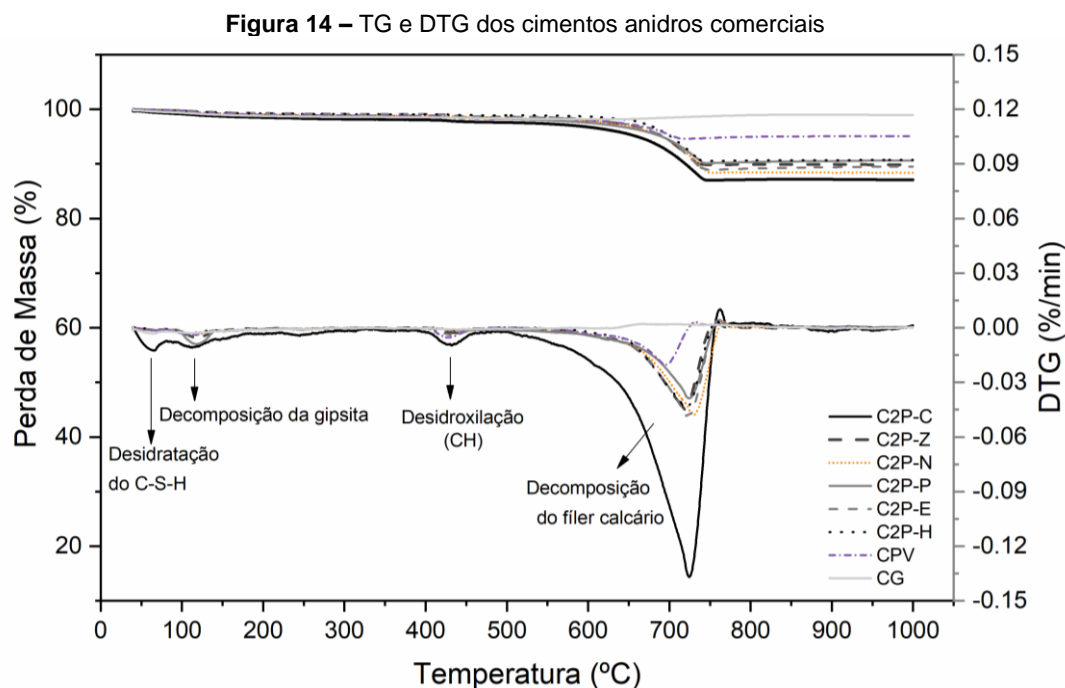
Tabela 26 - Composição de óxidos normalizada dos cimentos especiais

		<b>Cimentos especiais tipo G</b>			
<b>Composição dos óxidos (%)</b>		<b>G1-R</b>	<b>G1-S</b>	<b>G4-R</b>	<b>G4-S</b>
CaO		61,28	65,12	64,51	65,34
SiO <sub>2</sub>		17,91	19,04	18,91	18,53
SO <sub>3</sub>		1,99	2,76	2,07	1,95
MgO		0,32	0,32	0,34	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,47	3,73	3,84	2,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,85	5,71	4,84	4,88
K <sub>2</sub> O		85 ppm	0,02	0,01	n.d
SrO		0,25	0,26	0,27	n.d
TiO <sub>2</sub>		n.d	0,02	0,00	n.d
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,07	0,11	0,09	n.d
Na <sub>2</sub> O		0,04	0,06	0,03	n.d
ZnO		44 ppm	66 ppm	46 ppm	64,36 ppm
BaO		n.d	n.d	n.d	n.d
MnO		0,02	0,02	0,01	n.d
Cl		n.d	n.d	0,01	n.d
CuO		34 ppm	34 ppm	31 ppm	n.d
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		n.d	0,06	n.d	n.d
ZrO <sub>2</sub>		0,01	83 ppm	n.d	n.d
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		n.d	92 ppm	94 ppm	n.d
NiO		n.d	0,05	n.d	n.d
MoO <sub>3</sub>		n.d	n.d	n.d	n.d
Ag		60 ppm	65 ppm	n.d	49,73 ppm
PbO		n.d	n.d	n.d	n.d
Rb <sub>2</sub> O		n.d	n.d	n.d	n.d
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		n.d	n.d	n.d	n.d
CeO <sub>2</sub>		n.d	n.d	n.d	n.d
CoO		n.d	n.d	n.d	n.d
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		n.d	0,29	n.d	0,00
Pf NM18		9,76	2,40	5,07	2,48
<b>PF</b> NBR 9831:2020		≤0,7	≤0,7	≤0,7	≤0,7
<b>SO<sub>3</sub></b> NBR 16697:2018	<b>3,0 ≥</b>	1,99	2,76	2,07	1,95
<b>MgO</b> NBR 16697:2018	<b>6,0 ≥</b>	0,32	0,32	0,34	0,00
Σ Majoritários (%)		84,04	89,87	88,26	88,74
Σ Minoritários(%)		0,38	0,78	0,41	114,09 ppm

Fonte – A autora (2023)

#### 5.1.1.4 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada (TG e DTG)

A análise termogravimétrica e sua derivada, conhecida como TG/DTG, possibilita a quantificação das mudanças na massa de um material durante o processo de aquecimento. A Figura 14 apresenta os dados das análises térmicas TG/DTG dos cimentos comerciais anidros e a Figura 15 dos cimentos G.



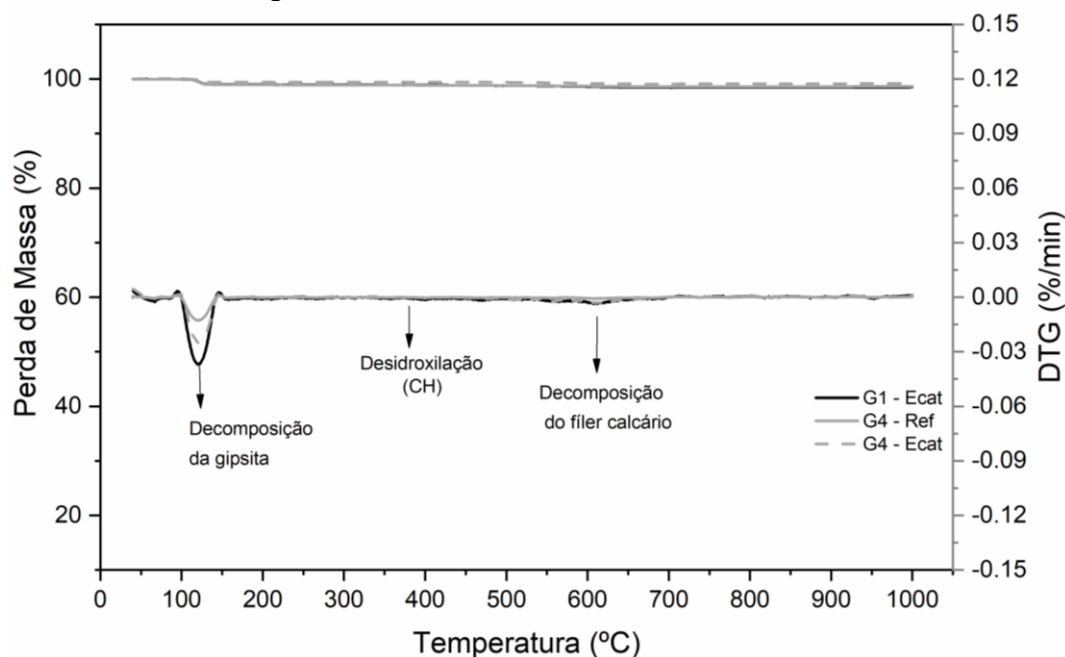
Fonte – A autora (2023)

A Figura 14 ilustra as decomposições térmicas das fases presentes, tais como sulfatos de cálcio hidratados (gipsita), CH-Portlandita e carbonato de cálcio (calcário), permanecendo apenas os óxidos de cimento originais, mantendo-se suas proporções. Esse processo pode ser mais claramente observado, seguindo a ordem dos picos das curvas DTG correspondentes a cada uma dessas decomposições.

O primeiro pico, observado antes dos 100 °C e pouco expressivo, não foi identificado de forma conclusiva, podendo estar associado à perda de massa da água ou à decomposição de fases silicatos. O segundo pico, localizado entre 100 °C e 200 °C, é atribuído à decomposição da gipsita. Já o terceiro pico, situado na faixa de 360 °C a 470 °C, refere-se à desidroxilação do CH (hidróxido de cálcio). Essa perda de massa é resultado da hidratação pela exposição à umidade do ambiente, o que indica que o cimento pode estar ligeiramente hidratado. Por fim, o quarto pico, observado entre 470 °C e 800 °C, está relacionado à decomposição do calcário.

Observa-se na curva de TG, que a perda de massa mais significativa está associada ao cimento CP2-C. Por outro lado, tanto o cimento G comercial quanto o CP5 exibem uma perda de massa reduzida. Todos os outros cimentos, identificados como CPII, demonstram uma semelhança na perda de massa, principalmente relacionada à decomposição do fíler calcário (4° pico). A perda de massa observada nos cimentos do tipo CPII, é esperado considerando a presença de adições de material carbonático, que variam entre 11% e 25% na síntese de cimento, conforme especificado pela norma NBR 16697.

Figura 15 –TG e DTG dos cimentos anidros classe G



Fonte – A autora (2023)

A Figura 15 exibe as curvas TG/DTG dos cimentos G que contêm Ecat. O primeiro pico, registrado antes dos 100 °C e com baixa expressividade, pode estar relacionado à perda de massa da água ou à decomposição de fases silicatos. O segundo pico, situado entre 100 °C e 200 °C, é atribuído à decomposição da gipsita.

No entanto, nota-se que não há quantificações significativas de perda de massa (TG) associadas a essas fases nos cimentos G para o terceiro pico, na faixa de 360 °C a 470 °C, que corresponde à desidroxilação do CH (hidróxido de cálcio). Similarmente, o quarto pico, observado entre 470 °C e 800 °C, relacionado à decomposição do calcário, também não apresenta uma quantificação expressiva de perda de massa nos cimentos G.

As faixas de temperatura foram resumidas na Tabela 27.



**Tabela 27-** Faixas de temperatura de perda de massa na análise termogravimétrica do cimento portland (PC).

Cimento anidro	
Faixa de Temperatura	Fase
100 – 140 °C	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
360 – 470 °C	CH
470 – 800 °C	CaCO <sub>3</sub>

Fonte – A autora (2023)

A Tabela 28 apresenta os valores quantificados referente a gipsita, Portlandita (CH) e calcário pela Tg de todos os cimentos analisados.

**Tabela 28-** Perda de massa da gipsita e quantificação do teor de portlandita e calcário pela análise termogravimétrica dos Cimentos comerciais.

Amostra	Perda de massa gipsita (%)	Teor de gipsita (%)	Perda de massa CH (%)	Teor de CH (%)	Perda de massa CaCO <sub>3</sub> (%)	Teor de CaCO <sub>3</sub> (%)	PF total	PF NBR
C2P-C	0,57	2,72	0,75	3,09	10,17	23,12	12,91	≤12,5
C2P-Z	0,46	2,20	0,31	1,27	9,00	20,45	10,16	≤12,5
C2P-N	0,56	2,68	0,35	1,44	9,86	22,41	11,61	≤12,5
C2P-P	0,87	4,17	0,26	1,07	7,95	18,06	9,38	≤12,5
C2P-E	0,41	1,96	0,41	1,69	9,55	21,71	10,51	≤12,5
C2P-H	0,62	2,96	0,36	1,48	8,42	19,14	9,29	≤12,5
CP V	0,51	2,44	0,52	2,14	3,49	7,94	4,95	≤3,5
CG	0,47	2,25	0,11	0,45	0,09	0,20	1,06	≤0,7
G1- R	-	-	-	-	-	-	-	≤0,7
G1- S	0,47	2,25	0,0005	0,0019	0,17	0,39	1,49	≤0,7
G4- R	0,9	4,30	0,0005	0,0019	0,21	0,48	1,37	≤0,7
G4- S	0,85	4,06	0,0010	0,0041	0,18	0,41	0,84	≤0,7

Fonte – A autora (2023)

A quantificação do teor de gipsita é determinada através da relação entre a decomposição da gipsita e a massa estequiométrica correspondente ao CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, conforme descrito por JO, D. *et al* (2016). Entre os cimentos comerciais, o C2P-P evidencia o maior teor de gipsita, enquanto o C2P-E exibe o menor teor. Em relação aos cimentos do tipo G, os G4 apresentam teores mais elevados.

A quantificação do hidróxido de cálcio pode ser realizada de acordo com sua equação estequiométrica de decomposição e massas molares das substâncias. Os cimentos comercializados demonstravam ligeiramente hidratados com teores de portlandita entre 0,45 – 2,34 % de CH, o que pode ser justificado pela hidratação do CaO, que é hidrófilo (Ca(OH)<sub>2</sub> (s)→CaO(s)+H<sub>2</sub>O(l)). O CP2-C foi o cimento que demonstrou o maior teor de CH, enquanto os cimentos CG e G contendo SFCC

exibiram os teores reduzidos. Para o cimento G, o quantitativo de CH é consideravelmente irrelevante com teores entre 0,002-0,004%.

Já em relação ao calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), os cimentos comerciais apresentaram teores de fíler calcário até 19-24 % para os CPlI - F, 7,94 % para o CPV e 0,2 % para o cimento especial tipo G. Pode-se perceber que os valores mais elevados de calcário são referentes ao CPlI- F, que possuem teores de adições de fíler em até 25%. Para os cimentos G1 e G4, os teores variaram entre 0,39-0,48 %. Assim sendo, o cálculo do teor de clínquer de cada cimento estudado pode ser estimado conforme a **Tabela 29**.

**Tabela 29-** % de clínquer estimada

<b>Amostra</b>	<b>% de Clínquer</b>
C2P-C	71,07
C2P-Z	76,07
C2P-N	73,48
C2P-P	76,70
C2P-E	74,65
C2P-H	76,42
CP V	87,48
CG	97,10
G1- R	-
G1- S	97,37
G4- R	95,22
G4- S	95,53

**Fonte –** A autora (2023)

Observa-se, conforme a **Tabela 29**, que tanto os Cimentos G comerciais quanto aqueles produzidos em laboratório apresentam os maiores teores de clínquer. Em seguida em ordem decrescente, o CP V > C2P-P, C2P-Z, CP2-H > C2P- E, C2P- N > C2P- C, variam entre 71% e 76,42%. O teor de clínquer pode influenciar diretamente a reatividade do cimento durante o processo de hidratação, afetando suas propriedades finais (HEWLETT; LISKA, 2004). Sendo assim, cimentos com maiores quantidades de clínquer tenderão a ser mais reativos, mas vale salientar que outras propriedades podem influenciar.

Após a correção do CaO pela decomposição do calcário quantificado na Tg, os resultados são apresentados na **Tabela 30**.

**Tabela 30-** Correção do calcário por Tg

<b>Composição mineralógica do calcário corrigido</b>				
Amostras	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C2P-C	52,05	12,43	3,06	1,68
C2P-Z	52,50	15,07	3,10	2,68
C2P-N	55,15	13,74	3,38	2,07
C2P-P	50,00	14,76	3,08	2,20
C2P-E	54,79	11,67	3,00	1,67
C2P-H	57,70	13,97	2,96	2,66
CP V	56,63	14,99	2,89	2,67
CG	63,88	19,09	3,37	3,86
G1- R	-	17,91	3,47	4,85
G1- S	65,02	19,04	3,73	5,71
G4- R	64,39	18,91	3,84	4,84
G4- S	65,23	18,53	2,93	4,88

**Fonte** – A autora (2023)

#### 5.1.1.5 Difractometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

Para identificação da composição mineralógica das matérias-primas, foi aplicada a técnica de Difractometria de Raios X (DRX). A análise de DRX foi fundamental para compreender o quantitativo dos CPTs e o quanto a presença dos elementos contaminantes iriam influenciar na solução que será proposta nas etapas posteriores.

As figuras a seguir apresentam o difratogramas dos Cimentos comerciais e dos cimentos G. Observa-se que em todas as figuras estão presentes os picos das fases majoritárias características do clínquer Portland (C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF e C<sub>3</sub>S).

A investigação qualitativa das fases mineralógica das amostras de cimentos anidros comerciais e cimentos G contendo SFCC são apresentadas na **Tabela 31**.

**Tabela 31-** Fichas utilizadas na análise qualitativa dos dados de difratometria.

XRD	
Fases	ICSD code
C <sub>3</sub> S.M1	81100
C <sub>3</sub> S.M3	94742
C <sub>4</sub> AF	161520
C <sub>2</sub> S.β	39006
C <sub>3</sub> A.o	100220
C <sub>3</sub> AcNa	100219
C <sub>3</sub> AmNa	100221
Dolomita	10404
Periclase	9863
Calcita	28827
Gipsita	151692
Hemidrida	79528
Portlandita	15471
Corundum	9770

Fonte – A autora (2023)

#### 5.1.1.6 Difratometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

Para investigação e quantificação das fases mineralógica das amostras de cimentos anidros e especiais foram analisadas a partir da técnica do padrão interno (Tabela 32 e Tabela 33).

**Tabela 32-** Quantitativo das fases dos cimentos comerciais

Fases	C2P-C	C2P-Z	C2P-N	C2P-P	C2P-E	C2P-H	CPV	CG
C <sub>3</sub> S.M1	29,51	21,37	34,52	18,93	31,69	17,27	20,65	31,12
C <sub>3</sub> S.M3	11,24	16,18	6,36	18,65	4,96	26,52	27,41	18,36
C <sub>2</sub> S.b	4,59	8,00	0,58	6,61	5,11	6,91	14,21	15,01
C <sub>3</sub> AcNa_	0,00	0,00	0,81	0,53	2,03	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> AmNa	5,43	3,28	2,94	3,52	3,00	3,28	2,96	3,63
C <sub>4</sub> AF	2,95	2,51	3,92	2,72	5,34	3,30	3,06	4,35
Gipsita	2,17	2,18	2,35	4,33	2,03	1,13	0,97	0,58
Hemidrida	3,52	2,71	1,25	2,11	2,10	3,03	2,55	1,77
Periclase	2,91	1,64	1,18	1,31	2,95	1,24	1,69	0,00
Portlandita	0,83	0,72	0,54	1,48	0,92	0,77	0,86	0,37
Dolomita	6,31	1,11	0,58	0,00	3,76	0,01	3,43	0,00
Calcita	14,38	11,97	17,66	13,18	14,13	14,33	4,94	0,00
Acn	16,17	28,33	18,41	26,63	21,97	23,36	17,29	30,01
C <sub>3</sub> S	40,74	37,55	40,88	37,58	36,66	43,79	48,06	49,48
Σ Silicatos	45,34	45,54	41,46	44,19	41,77	50,70	62,27	64,49
C <sub>3</sub> A	5,43	3,28	3,75	4,05	5,03	3,28	2,96	3,63
Σ Aluminatos	8,38	5,79	7,68	6,77	10,37	6,59	6,01	7,99
Σ Outras fases	30,12	20,33	23,56	22,41	25,89	20,51	14,43	2,72

GOF	1,54	1,79	1,45	1,61	1,66	1,66	1,59	1,63
wR	8,76	9,60	8,09	8,56	8,88	8,60	8,27	8,31

Fonte – A autora (2023)

Em todos os cimentos analisados (Tabela 32), os polimorfos M1 e M3 foram identificados para o  $C_3S$ , sendo que o CPV apresentou o maior quantitativo de  $C_3S$ . Em ordem decrescente de total de  $C_3S$ , a classificação é a seguinte: CPV, CG > CP2-H > CP2-N, CP2-C > CP2-Z, CP2-P > CP2-E. Relativamente ao  $C_3A$ , a sequência foi CP2-C > CP2-E > CP2-P, CP2-N CP2-Z, CP2-H > CG > CPV. No que diz respeito ao somatório de outras fases, o cimento CP2-C registrou a maior proporção, seguindo a ordem CP2-C > CP2-E, CP2-N > CP2-P > CP2-Z > CP2-H > CPV > CG.

A partir dos estudos disponíveis, observa-se que o clínquer Portland pode conter fases não cristalinas ou cristalinas não identificadas (ACn), especialmente em situações de coprocessamento, onde elementos minoritários podem interferir na formação das fases cristalinas, bem como em cimentos com adições de pozolana. O conteúdo de ACn provavelmente consiste em fases fundidas que não se cristalizaram (SUHERMAN *et al.*, 2002). Como o método de Rietveld é capaz de quantificar apenas as fases cristalinas, foi necessária uma correção na composição mineralógica dos clínqueres, considerando o ACn estimado por meio do método do padrão interno. Por fim, em relação à quantidade de fase amorfa (Acn), a ordem foi CG > CP2-Z > CP2-P > CP2-H > CP2-E > CP2-N > CPV > CP2-C variando entre 16 – 30 %.

Os resultados obtidos na quantificação do conteúdo amorfo (ACn) dos cimentos, que variaram de 16% a 30%, estão alinhados com estudos anteriores. Um estudo prévio, utilizando um difratômetro Bruker D8 [CuK $\alpha$ ] e ZnO como padrão interno, encontrou teores de ACn na faixa de 13,6% a 27,1% (CHRISTIDIS *et al.*, 2021). Da mesma forma, outra pesquisa empregando TiO<sub>2</sub> como padrão interno, com configuração de coleta de dados semelhante (3 $^\circ$ /3s), identificou aproximadamente 21,1 $\pm$ 3,7% de conteúdo amorfo no clínquer Portland (WHITFIELD; MITCHELL, 2003). Sendo assim, os resultados indicam uma consistência nos teores de ACn quantificados com o que está documentado na literatura.

Para avaliar a possibilidade de pré-hidratação, foi conduzida uma análise quantitativa da presença de portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), resultando em valores entre 0,37% e 1,48%. Esses resultados corroboram a perda de massa de CH na análise termogravimétrica (Tabela 28). Em relação ao teor de gipsita variando 1,13 – 4,33%

apresentam valores próximos a análise termogravimétrica, exceto para os cimentos C2P-H, CPV e CG (2,20- 4,17 %: Tabela 28).

Em relação ao cimento tipo G (Tabela 33), é notável a proximidade dos valores do somatório de  $C_3S$  e silicatos entre os diferentes cimentos G. No que diz respeito ao  $C_3A$ , observa-se uma variação entre 4,87 e 5,89, sendo que os cimentos contendo SFCC apresentam teores mais elevados de  $C_3A$  em comparação com suas respectivas referências. No que concerne ao Acn, destaca-se que os cimentos G4 (R e S) exibem uma menor presença de fases amorfas em comparação com os cimentos G1.

Quanto aos valores da gipsita, situados entre 4,57 e 5,53, esses resultados estão em consonância com os obtidos na análise termogravimétrica, com exceção dos cimentos G1, nos quais a análise de Rietveld indica valores superiores

**Tabela 33** - Quantitativo das fases do cimento G

Fases	G1 - R	G1 - S	G4 - R	G4 - S
$C_3S.M1$	20,52	22,54	22,15	21,48
$C_3S.T3$	12,81	11,41	12,48	13,58
$C_2Sb$	26,23	26,20	27,79	25,7
$C_3Ac$	0,78	1,12	1,00	1,56
$C_3Ao$	4,33	4,14	3,87	4,33
$C_4AF$	7,49	8,06	7,72	7,99
Gipsita	4,57	5,53	5,23	4,84
Acn	23,27	21,01	19,76	20,52
$C_3S$	33,33	33,95	34,63	35,06
$\Sigma$ Silicatos	59,56	60,15	62,42	60,76
$C_3A$	5,11	5,26	4,87	5,89
$\Sigma$ Aluminatos	12,60	13,32	12,59	13,88
GOF	1,34	1,47	1,48	1,41
wR	6,19	7,33	7,61	7,26

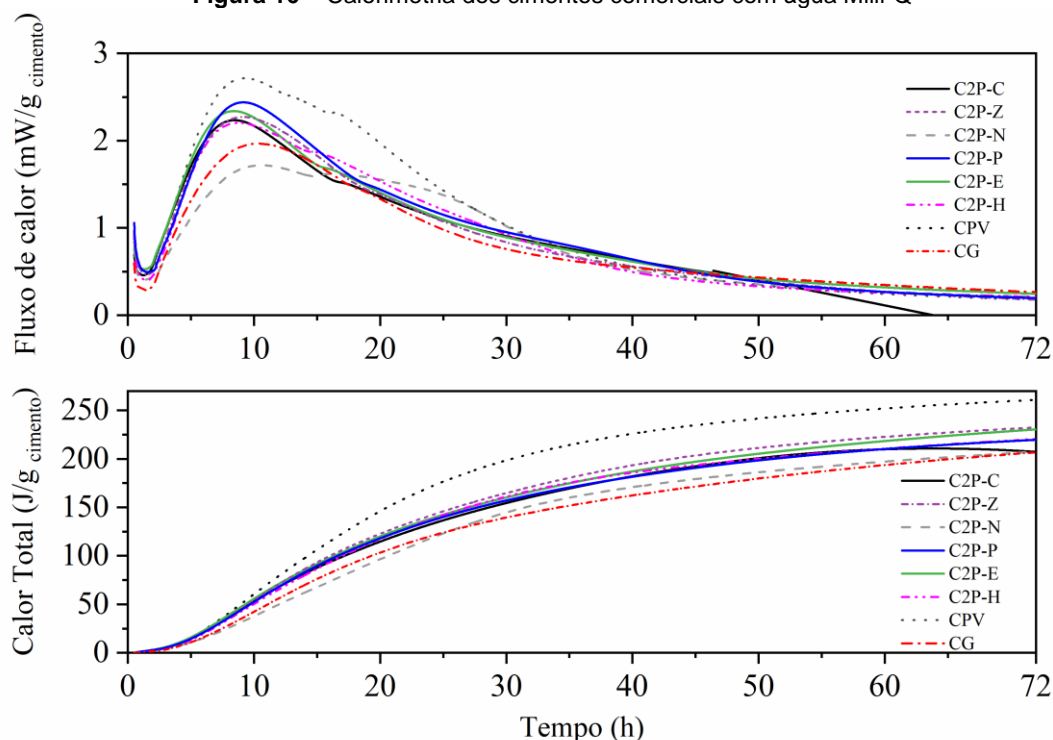
Fonte – A autora (2023)

## 5.1.2. Avaliação do estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação

### 5.1.2.1. Calorimetria isotérmica: Solução água milli-q

A calorimetria isotérmica foi realizada para avaliar o estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação. As figuras a seguir são referentes aos ensaios dos cimentos comerciais e cimentos G contendo SFCC inicialmente com a solução com água Milli-q (Figura 16 e Figura 17).

Figura 16 – Calorimetria dos cimentos comerciais com água Milli-Q



Fonte – A autora (2023)

Com base na Figura 16, nota-se uma semelhança entre as curvas de fluxo de calor dos cimentos comerciais. O primeiro pico, associado à hidratação dos silicatos, ocorreu aproximadamente entre 10 e 12 horas para todos os tipos de cimento analisados. O pico de hidratação dos silicatos foi mais acentuado para o CPV e CP2-P e menos evidente para o CG e CP2-N.

A maior presença de  $C_3S$ , confirmada através do refinamento de Rietveld (48, 06) para o CPV, justifica a reatividade inerente ao primeiro pico, sendo uma das fases responsáveis pelo pico dos silicatos. Contudo, em relação ao CP2-P, observa-se que o teor total de  $C_3S$  é de 37,58%. No entanto, a reatividade do pico do silicato referente ao CP2-P pode ser justificada pela elevada quantidade de clínquer (76,70%), a qual é

ligeiramente inferior apenas em comparação com os cimentos CG e CPV, conforme calculado na Tabela 29. Além disso, ao considerar a soma das outras fases presentes, como a calcita, o CP2-P apresenta o menor teor terciário. A presença acentuada de fases secundárias pode, portanto, reduzir a reatividade, especialmente em relação ao primeiro pico (XU *et al.*, 2023). Dessa forma, ao considerar todas as variáveis, é possível encontrar justificativas para o pico elevado observado nesse cimento.

Para o CP2-N, a presença menos pronunciada desse pico de silicatos pode ser atribuída ao teor elevado de fases secundárias (23,50%), como a calcita (17,66%). Essa presença mais acentuada de fases secundárias pode reduzir a reatividade relacionada ao primeiro pico, apesar da disponibilidade de um teor elevado de  $C_3S$  (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2020). No caso do cimento tipo G, apesar de apresentar um teor elevado de  $C_3S$ , o cimento exibe um Acn de 30,01%, o que também influencia na reatividade.

O segundo pico, relacionado à hidratação dos aluminatos, apresentou ombros mais pronunciados à esquerda nas amostras CP2-N, CP2-H, CP2-E, CP2-C e CPV, em comparação com CP2-P, CP2-Z e CG. Esse fenômeno evidencia a retomada da hidratação dos aluminatos após a exaustão do sulfato, indicando que o  $C_3A$  remanescente, que não reagiu completamente nos estágios iniciais para formar etringita, continuou a reagir após a depleção do sulfato.

No entanto, a análise por DRX dos cimentos revela que o CP2-Z apresenta o menor teores de aluminatos disponível (5,79%). Esses resultados sugerem a hipótese de que, nestes cimentos, todo o  $C_3A$  reagiu nos estágios iniciais da hidratação. Além disso, a presença de ACn (amorfo) pode ter exercido influência significativa sobre esse pico. Vale destacar que os cimentos, CP2-P, e CG apesar de apresentar quantidades significativas de aluminatos, apresentam os teores mais elevados de ACn (26,63; 30,01 % respectivamente).

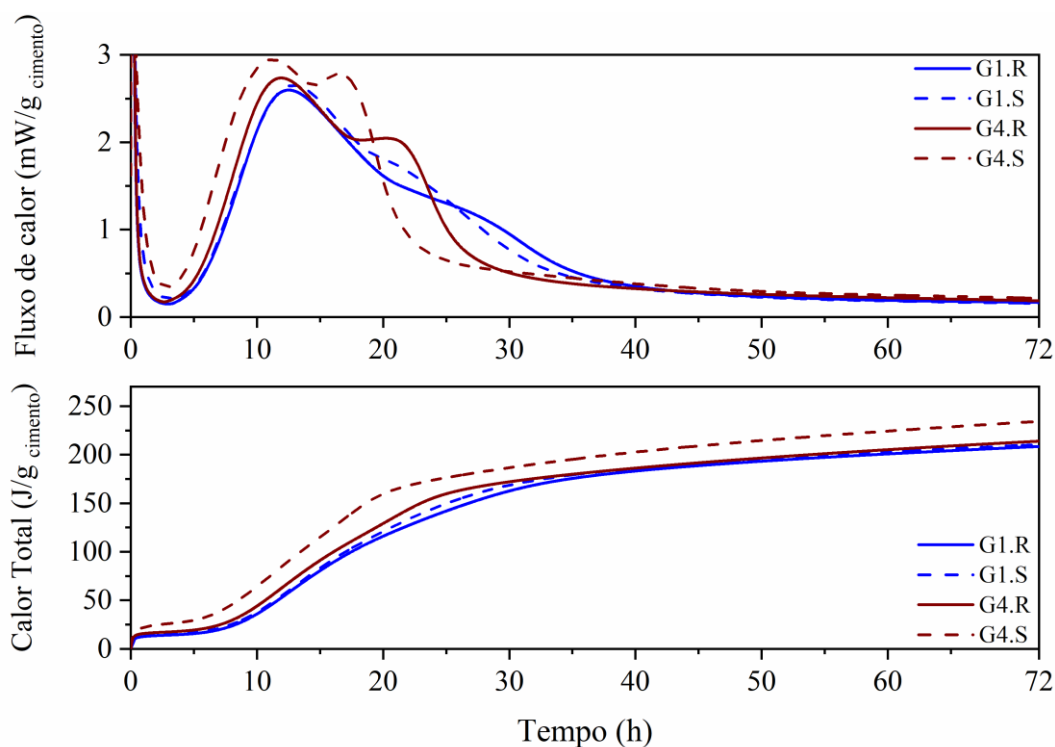
É relevante destacar que no cimento CP2-N, o segundo pico correspondente à hidratação dos aluminatos, apresenta um ombro evidente de  $C_3A$  remanescente em comparação com outras amostras. Essa observação pode ser atribuída à composição mineralógica do CP2-N, que apresenta o maior teor de  $Al_2O_3$  entre as amostras analisadas (Tabela 30). Outra possível explicação é o teor elevado de  $C_3S$  total (40,88%) observado na análise por DRX, seguido pela retomada da hidratação dos aluminatos. Esse fenômeno pode sugerir uma competição pelos íons de cálcio durante



a formação dos produtos de hidratação, afetando, conseqüentemente, a formação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), como sugerem estudos anteriores (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2020).

Em relação ao teor de sulfato, observa-se que todos os cimentos apresentaram a depleção do sulfato após o pico de hidratação dos silicatos. Além disso, ao analisar a cinética das reações, é importante considerar a influência dos elementos minoritários no sistema. A presença desses elementos pode afetar a dissolução dos clínqueres e influenciar na cinética da hidratação (XU *et al.*, 2023).

Figura 17– Calorimetria dos cimentos G



Fonte – A autora (2023)

A formulação G4 foi a que apresentou maior semelhança entre o fluxo de calor dos cimentos com e sem SFCC. Em relação a hidratação associado ao pico dos silicatos, todos os cimentos G apresentaram o primeiro pico por volta das 15 horas. Isso ocorre, pois na formulação os teores estipulados para  $C_3S$  e  $C_2S$  entre eles estão bem próximos entre G1 e G4 (Tabela 11). Observa-se para o primeiro pico, que a altura dos cimentos G4 demonstram um pouco mais expressivas, o que justifica pela diferença de quantificação do  $C_3S$  que é um pouco maior G4(R:34,63; S:35,06) e G1(R:33,33; S:33,95).

Em ambas as curvas foi observado um ombro suave formado após esse pico correspondente à retomada da hidratação dos aluminatos após a depleção de sulfatos na pasta (ANDRADE NETO *et al.*, 2022a) o que indica que as curvas estão adequadamente sulfatadas, pois a reação do  $C_3S$ , fase responsável pela formação do C-S-H nas primeiras horas, foi priorizada (ADUAMANKWAH *et al.*, 2018; ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

O segundo pico, pico dos aluminados demonstra mais evidente para os G1.R e G1.S do que no G4.R e G4.S, o que pode ser justificado por maior teor de  $C_4AF$  na formulação do cimento G1 do que no G4 (24,00; 21,00, respectivamente Tabela 11), bem como no DRX.

A análise das curvas de fluxos do G mostra que os cimentos com e sem SFCC estão adequadamente sulfatados, pois a depleção dos sulfatos ocorre após o pico de hidratação dos silicatos. No entanto, nota-se que para o G1.S o esgotamento de sulfatos aconteceu primeiro em comparação ao G1.R. Isso pode ser explicado pelo teor de resíduos na formulação de SFCC (7,2%) no G1.S, o qual pode demandar uma quantidade maior de sulfatos durante o processo de hidratação (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; ANDRADE NETO *et al.*, 2022).

Os principais eventos associados à hidratação dos cimentos comerciais e G podem ser identificados na Tabela 34 e Tabela 35.

**Tabela 34-** Parâmetros de cinética da hidratação dos cimentos comerciais com solução água milli-q

Parâmetros	C2P-C	C2P-Z	C2P-N	C2P-P	C2P-E	C2P-H	CPV	CG
Pega inicial (h)	3,40	3,56	4,56	3,46	3,25	3,51	3,41	4,81
Pega final (h)	8,44	9,25	10,85	9,25	8,44	8,75	9,25	10,45
Duração (h)	5,04	5,69	6,29	5,79	5,18	5,24	5,84	5,64
Duração do período de indução (h)	1,20	1,69	1,20	1,80	1,20	1,51	1,60	1,11
Máximo fluxo de calor (mW/g cimento)	2,23	2,27	1,71	2,44	2,33	2,21	2,71	2,00
Calor acumulado 24 h (J/g cimento)	132,26	134,43	116,08	142,16	137,89	137,89	170,42	118,89
Calor acumulado 48 h (J/g cimento)	197,87	196,50	183,05	207,77	203,58	196,50	239,57	176,05
Calor acumulado 72 h (J/g cimento)	207,77	219,77	207,04	233,94	229,67	217,67	262,11	207,05

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 35-** Parâmetros de cinética da hidratação dos cimentos G com solução água milli-q

Parâmetros	G1. R	G1. S	G4. R	G4. S
Pega inicial (h)	2,97	3,32	2,65	2,94
Pega final (h)	8,60	8,07	7,95	6,57
Duração (h)	5,63	4,75	5,30	3,63
Duração do período de indução (h)	4,43	4,28	4,25	2,83
Máximo fluxo de calor (mW/g <i>cement</i> )	2,60	2,65	2,74	2,95
Calor acumulado 24 h (J/g <i>cement</i> )	126,09	134,45	141,41	156,00
Calor acumulado 48 h (J/g <i>cement</i> )	180,39	183,84	180,55	194,56
Calor acumulado 72 h (J/g <i>cement</i> )	197,33	200,07	199,79	216,43

Fonte – A autora (2023)

A Tabela 34 apresenta a quantificação dos parâmetros da cinética de hidratação do cimento anidro com a solução extratora de água milli-q, conforme sugerido em normas. Observa-se que todos os cimentos comerciais exibem um tempo de pega inicial situado entre 3 e 5 horas, com uma duração do tempo inicial e final de pega variando entre 5 e 6,3 horas. Adicionalmente, esses cimentos apresentam um tempo de indução compreendido entre 1 e 2 horas.

No caso dos cimentos do tipo G contendo SFCC, o início do tempo de pega varia de 2,65 - 3 horas, com a duração situada entre 3,63 - 5,63 horas. Quanto ao tempo de indução, observa-se um intervalo de 2,83- 4,43 horas (Tabela 35).

Em relação ao ponto máximo de fluxo de calor, os cimentos CP II apresentam valores entre 1,71 e 2,21, CP V de 2,71 e CG de 2 (mW/g *cimento*). Sendo os cimentos CPV apresentando o maior fluxo de calor, seguido do CP2- P, CP2- E, CP2- Z, CP2- C > CG e CP2- N. Já os cimentos G1 e G4, G1. R e G1. S apresentam 2,60 e 2,65 (mW/g *cimento*), enquanto G4. R e G4. S apresentam 2,74 e 2,95 (mW/g *cimento*). Os cimentos G4 possuem maiores valores de fluxo de calor.

No contexto do calor acumulado, observou-se que o CPV apresentou o maior calor liberado em 24 horas. Seguido de CP2- P, CP2- E, CP2- Z, CP2- C > CG e CP2- N. Após 72 horas, o calor máximo registrado foi associado ao CPV, alcançando 262,11 J/g de cimento.

### 5.1.2.2. Calorimetria isotérmica: Soluções otimizadas – Teste 1

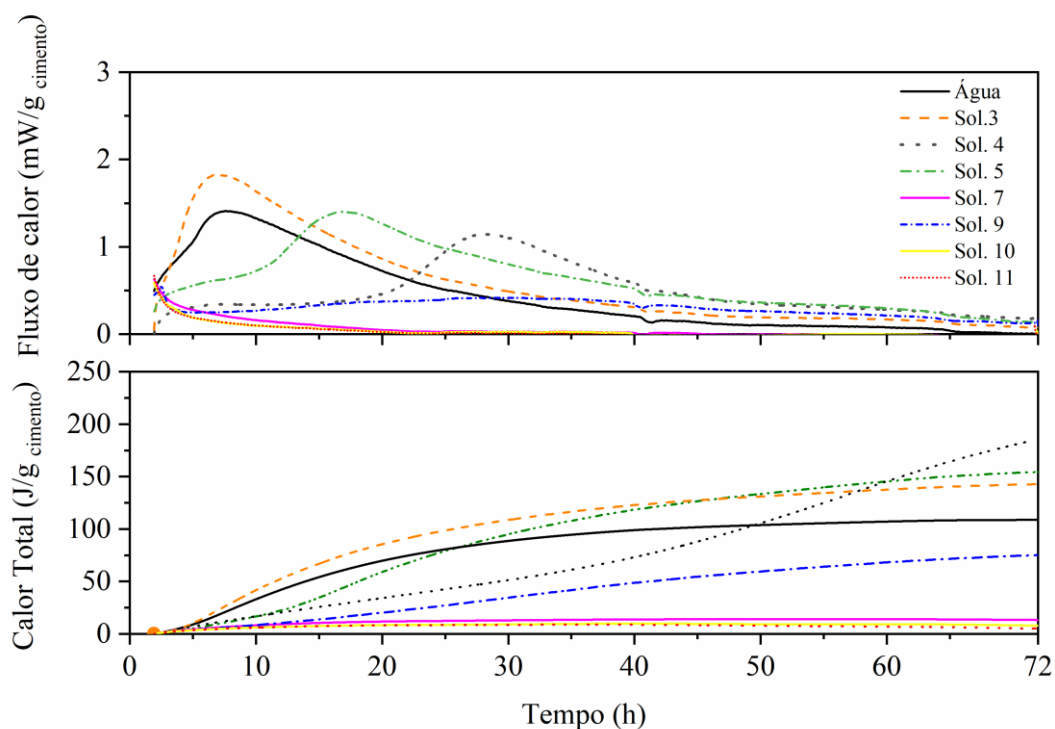
A **Tabela 36** exibe diversas soluções do Teste 1. Ressalta-se que todos os testes foram fixados o cimento CPV. Estes testes preliminares foram conduzidos para avaliar o impacto das variações nos teores dos reagentes nos valores de pH e, conseqüentemente, nas curvas de calorimetria. Esses testes fornecem informações essenciais sobre as propriedades e comportamentos das soluções em relação ao pH e à liberação de calor durante a hidratação do cimento.

**Tabela 36-** Solução otimizada: Teste 1 de solução para análise na calorimetria

Solução	pH da solução	pH após mistura (cimento + solução)	pH após 4~5minutos
3	5,72	12,14	12,2
4	0,68	11,7	11,76
5	0,89	11,79	11,86
6	12,77	-	-
7	0,88	9,51	10,1
8	0,73	-	-
9	1,12	8,87	9,95
10	1,54	9,33	9,84
11	1,55	7,94	8,46

Fonte – A autora (2023)

Esses pré-testes ajudam a definir a melhor composição das soluções a serem utilizadas nos experimentos posteriores com maior precisão. Dessas soluções foram definidas a solução 3, 4, 5, 7, 10, 11 para realização da calorimetria. A **Figura 18** apresenta o ensaio de calorimetria realizada a partir das soluções Teste 1 e os parâmetros relacionados estão apresentados na **Tabela 37**.

**Figura 18-** Calorimetria das soluções: Teste 1 de solução para análise na calorimetria

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 37-** Parâmetros de hidratação -Teste 1 de solução para análise na calorimetria

Parâmetros	Água	Sol 3	Sol 4	Sol 5	Sol 7	Sol 9	Sol 10	Sol 11
Pega inicial (h)	4,71	3,72	23,28	12,95	N.I	17,98	N.I	N.I
Pega final (h)	7,78	7,22	27,89	16,86	N.I	31,10	N.I	N.I
Duração (h)	3,07	3,50	4,61	3,91	N.I	13,12	N.I	N.I
Duração do período de indução (h)	N.I	N.I	13,00	7,40	N.I	N.I	N.I	N.I
Máximo fluxo de calor (mW/g cement)	1,41	1,81	1,14	1,39	N.I	0,41	N.I	N.I
Calor acumulado 24 h (J/g cement)	78,73	95,79	40,46	74,29	12,17	24,99	9,21	8,68
Calor acumulado 48 h (J/g cement)	103,01	129,52	96,51	129,52	14,60	57,53	8,22	8,22
Calor acumulado 72 h (J/g cement)	108,68	142,40	184,27	153,24	13,62	74,82	7,70	6,25

\*N.I = Não foi possível identificar.

Fonte – A autora (2023)

Associando a Figura 18 com a Tabela 37, nota-se que a solução 3 com pH 5,72, demonstrou a curva cinética similar ao da água. Além disso, observa-se que os parâmetros de início de pega e término de pega apresentam-se com valores bem próximos nessa solução específica.

A solução 4, com um pH de 0,68, demonstrou um prolongamento significativo no período de indução. Além disso, exibiu um tempo inicial de pega superior a 23 horas, sugerindo que essa solução pode ser considerada promissora para estudos de lixiviação. Esses resultados indicam sua eficácia potencial em estender o período de indução, destacando-a como uma candidata viável para o desenvolvimento de metodologias destinadas a esses experimentos específicos.

A solução 5, apesar de possuir um pH inferior a 1, apresenta uma concentração de NaOH mais elevada em comparação com a solução 4, porém, não resultou no prolongamento mais efetivo do período de indução conforme desejado. Além disso, o início da pega ocorreria em aproximadamente 12,95 horas. Seguindo as normas existentes para ensaios de lixiviação, um período entre 20-24 horas seria considerado adequado para o equilíbrio entre a amostra e o extrato lixivante. Portanto, a solução 5 ainda não se mostra a mais adequada para esses propósitos.

No que concerne à solução 9 contendo isopropanol, embora tenha apresentado um atraso na hidratação com o início do tempo de pega após cerca de 18 horas, a solução não manteve a estrutura da curva cinética comum dos cimentos. Em comparação com a solução 4, que se revelou eficaz em retardar a hidratação e manter os picos da hidratação dos silicatos e aluminatos, a solução 9 não foi tão satisfatória nesse aspecto. No entanto, é plausível considerar que, em valores de pH mais elevados, uma solução contendo isopropanol possa gerar resultados distintos e potencialmente vantajosos para a lixiviação de metais que são solubilizados em ambientes altamente alcalino.

Quanto às soluções 7, 10 e 11, ainda que apresentando valores de pH próximos as soluções 4 e 5 (sol 4:0,68; sol 5: 0,89; sol 7:0,88; sol 10: 1,54; sol 11: 1,55), na sua composição elas possuem somente ácido. Consequentemente, esse feito resultou na degradação da matriz cimentícia. Somente a análise quantitativa dos CPTs no Espectroscópio de Emissão Ótica por Indução Acoplada com Plasma (ICP) pode esclarecer se a digestão dessas soluções é pertinente para a resolução da questão em estudo.

Em resumo, com base nos dados apresentados, observou-se que nas soluções 4, 5 e 9, o tempo inicial de pega foi superior a 10 horas (solução 4: 23,2777; solução 5: 12,9521; solução 9: 17,9753), destacando a solução 4 como a que apresentou maior potencial como solução extratora.

Em relação ao ponto máximo de fluxo de calor, os valores observados variaram entre 1,13 e 1,81 para as diferentes soluções testadas.

### 5.1.2.3. Calorimetria isotérmica: Soluções otimizadas – Teste 2 e 3

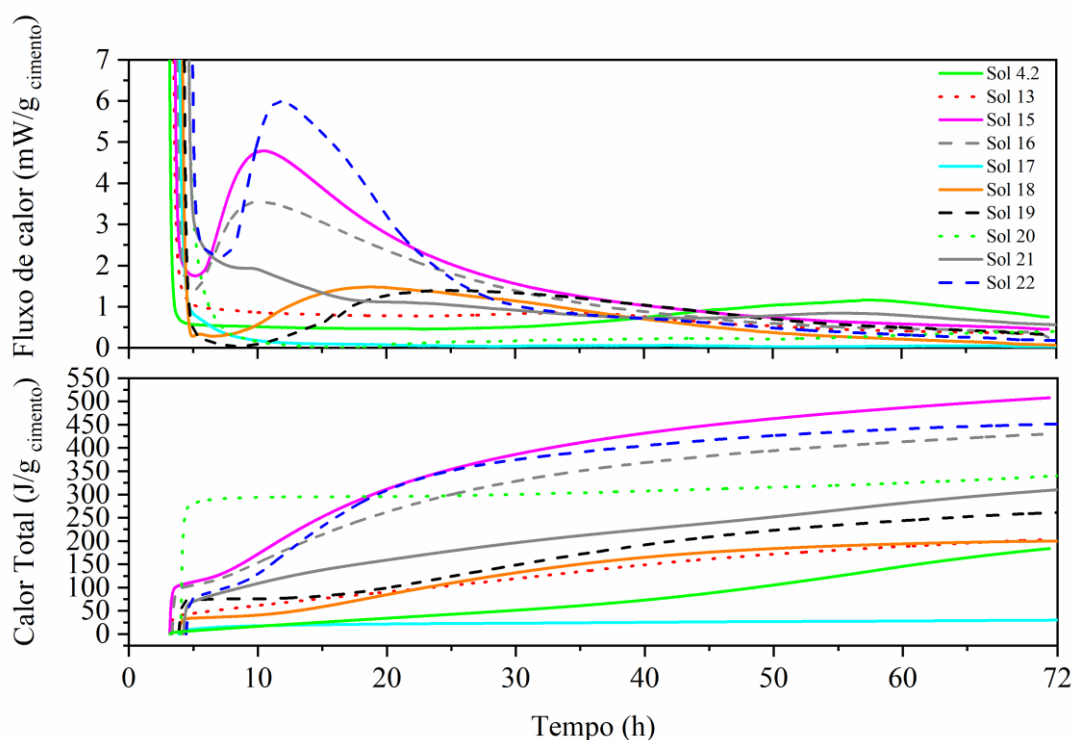
A Tabela 38 apresenta os resultados dos Testes 2 e 3, que foram conduzidos com cimentos do tipo CP V, enquanto apenas as soluções 21 e 22 foram elaboradas com CP II-F 32 H. Esses testes foram realizados a fim de verificar o comportamento das amostras em diferentes soluções.

**Tabela 38-** Solução otimizada: Teste 2 e 3 de solução para análise na calorimetria

Solução	pH	pH logo após mistura	pH após 4~5minutos
13	0,59	10,98	10,68
4.2	0,68	10,68	10,98
15	1,57	12,22	12,22
16	2,16	12,12	12,12
17	0,65	9,72	9,72
18	7,35	12,2	12,2
19	2,2	11,59	11,59
20	0,91	8,69	8,68
21	0,68	10,72	10,72
22	2,17	12,62	12,62

Fonte – A autora (2023)

A Figura 19 ilustra os resultados do ensaio de calorimetria obtidos a partir das soluções do Teste 2 e 3, enquanto os parâmetros associados a essas soluções estão detalhados na Tabela 39.

**Figura 19-** Calorimetria das soluções: Teste 2 e 3 de solução para análise na calorimetria

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 39 -** Parâmetros de hidratação -Teste 2 e 3 de solução para lixiviação no ICP

Parâmetros	Sol 4.2	Sol 13	Sol 15	Sol 16	Sol 17	Sol 18	Sol 19	Sol 20	Sol 21	Sol 22
Pega inicial (h)	42,26	N.I	7,80	7,62	N.I	13,32	15,82	N.I	N.I	9,76
Pega final (h)	57,43	N.I	10,48	10,48	N.I	18,55	21,89	N.I	N.I	11,43
Duração (h)	15,17	N.I	2,67	2,86	N.I	5,23	6,07	N.I	N.I	1,67
Duração do período de indução (h)	22,26	N.I	1,31	1,79	N.I	4,53	4,40	N.I	N.I	3,69
Máximo fluxo de calor (mW/g cimento)	1,18	N.I	4,78	3,55	N.I	1,58	1,44	N.I	N.I	6,02
Calor acumulado 24 h (J/g cimento)	40,84	101,86	352,85	295,75	20,77	104,95	121,41	294,21	174,03	345,30
Calor acumulado 48 h (J/g cimento)	98,23	171,12	456,57	385,93	29,85	181,58	220,67	313,76	246,21	425,02
Calor acumulado 72 h (J/g cimento)	183,87	199,58	506,11	431,02	28,31	196,67	256,67	340,85	306,39	452,10

Fonte – A autora (2023)

A solução 13, com um pH de 0,59 e uma dosagem de NaOH e HNO<sub>3</sub> a 65%, demonstrou a degradação da matriz apresentado na Figura 19. Esse efeito pode ser atribuído à quantidade reduzida de NaOH, que foi ajustada para 50% em comparação com a solução 4.2 (solução 13: 0,1083; solução 4: 0,2 - NaOH).

A solução 4.2, com um pH de 0,68, corresponde a uma repetição da solução 4. Em relação ao tempo inicial de pega, o período foi de 42,26 horas, com uma duração entre o início e o fim da solidificação de 15,17 horas. O tempo de indução alcançou



22,16 horas, e o pico máximo de fluxo de calor foi de 1,16 mW/g de cimento. Esses parâmetros sugerem que um tempo de indução prolongado, associado a um início do tempo de pega após 20 horas, pode ser favorável para ensaios de lixiviação. Isso se deve à possibilidade de realizar o teste de lixiviação por um período de aproximadamente 20 horas (+/-2 horas) sem que ocorra a hidratação do cimento, evitando assim o encapsulamento dos metais, enquanto estes são lixiviados.

As soluções 17, 18, 20 e 21 evidenciaram a degradação da matriz cimentícia. Embora as soluções 17 e 21 apresentassem valores de pH próximos aos da solução 4 (pH: solução 4 = 0,68; solução 17 = 0,65 e solução 21 = 0,68), a composição dessas soluções foi composta por ácido HNO<sub>3</sub>, o que pode ter alterado a cinética de hidratação. Em relação às outras soluções, a degradação pode ser atribuída à combinação de ácido e base contendo uma quantidade mínima de ácido (solução 18), à presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solução 20).

Por último, as soluções de teste 21 e 22 foram realizadas com o cimento CII (pH: solução 21 = 0,68 e solução 22 = 2,17). A solução 21 revelou uma alteração inesperada na curva cinética de hidratação do cimento, com parâmetros de duração do tempo de indução e tempo de pega inicial comparativamente curtos, semelhantes aos obtidos na calorimetria realizada com água (CII-H com água: tempo de indução: 1,51; tempo de pega inicial: 3,51; solução 22: tempo de indução: 3,69; tempo de pega inicial: 9,76 - conforme Tabela 34 e Tabela 39). Essa divergência da curva cinética dos cimentos CII, pode ser atribuída aos diferentes teores de fases anidras, amorfas e fases secundárias na composição. Desse modo, sugere-se que cada tipo de cimento pode requerer uma formulação específica, ajustando as proporções de NaOH e HNO<sub>3</sub> para obter resultados otimizados.

Dessa forma, conclui-se que dos reagentes avaliados nos testes 1, 2 e 3, os que mais se destacaram na modificação da cinética da curva de hidratação do cimento foram o NaOH e o HNO<sub>3</sub> com concentração de 65%. Estes agentes mostraram-se os mais favoráveis, exercendo uma influência significativa na cinética de hidratação do cimento.

Assim, com base nos pré-testes realizados, é possível concluir que as soluções 4/4.2 apresentam parâmetros interessantes em relação ao início do período de pega, prolongamento do período de indução, e pH após o contato entre o cimento e a solução. Esses resultados sugerem que essas soluções podem ser exploradas como

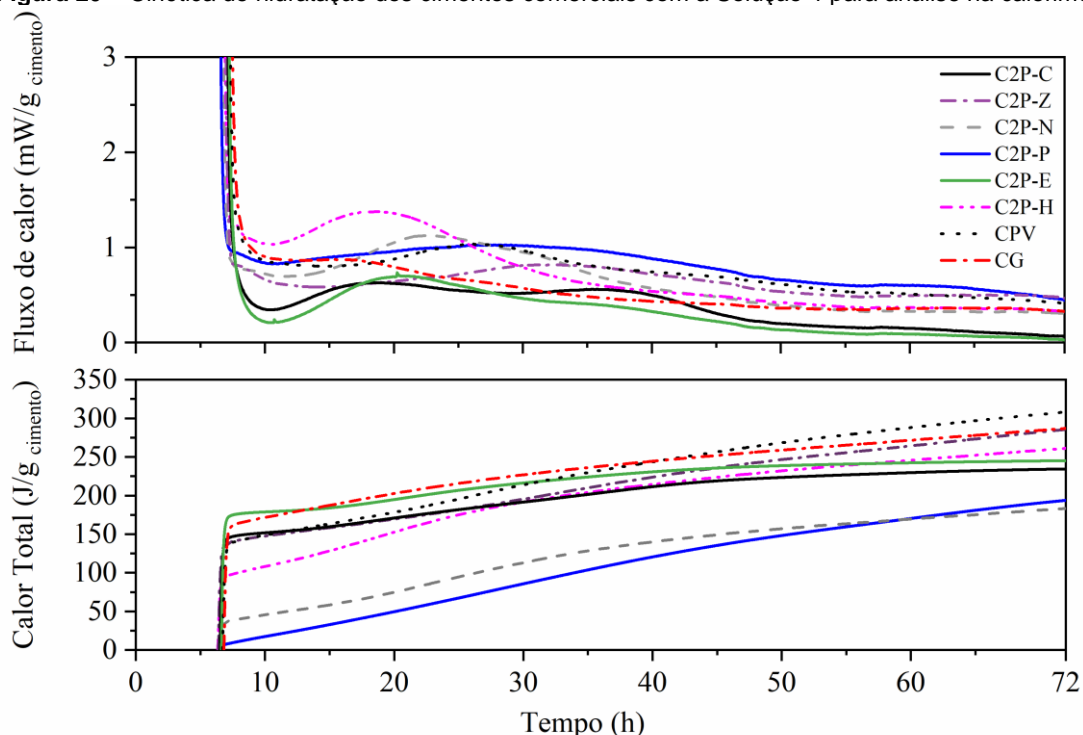
solução lixiviante para a proposição de uma metodologia específica de lixiviação de CPTs para cimentos anidros. Nesse sentido, no tópico a seguir será apresentado os resultados de calorimetria com a composição da solução 4 para todas as amostras de cimento.

#### 5.1.2.4. Calorimetria isotérmica: Aplicação da solução otimizada nas amostras

Os ensaios subsequentes de calorimetria foram concebidos para examinar a cinética de hidratação de todas as amostras determinadas para esta pesquisa (8 cimentos comerciais mais cimentos G contendo ecat), utilizando como solução extratora a solução 4. Este procedimento foi adotado com o intuito de avaliar e comparar a reatividade de todas as amostras em relação à hidratação do cimento anidro durante a manipulação do ensaio de lixiviação.

A Figura 20 e Figura 21 ilustra a curva de reatividade dos cimentos comerciais quando expostos à **Solução 4**.

**Figura 20** – Cinética de hidratação dos cimentos comerciais com a Solução 4 para análise na calorimetria



Fonte – A autora (2023)

Os parâmetros podem ser melhores apresentados na Tabela 40.

**Tabela 40-** Parâmetros de hidratação de cimentos comerciais -Solução 4

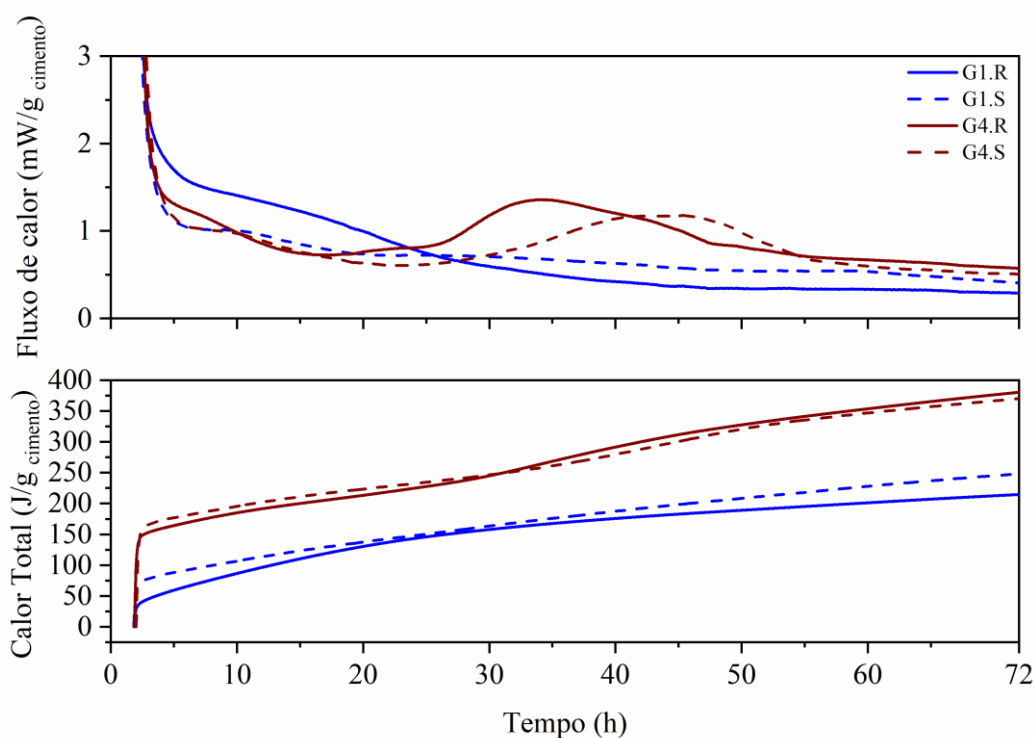
Parâmetros	C2P-C	C2P-Z	C2P-N	C2P-P	C2P-E	C2P-H	CPV	CG
Pega inicial (h)	14,74	23,41	17,10	19,81	15,69	14,74	21,72	N.I
Pega final (h)	18,06	33,16	22,57	28,99	20,31	18,86	26,40	N.I
Duração (h)	3,32	9,75	5,47	9,18	4,62	4,11	4,68	N.I
Duração do período de indução (h)	3,83	8,56	6,76	4,06	3,94	4,51	9,90	6,76
Máximo heat flow (mW/g cement)	0,63	0,81	1,12	1,02	0,70	1,37	1,03	0,87
Calor acumulado 24 h (J/g cement)	177,92	176,98	82,12	62,61	201,71	168,74	190,65	212,67
Calor acumulado 48 h (J/g cement)	221,75	241,89	154,96	142,23	236,46	226,34	261,09	252,85
Calor acumulado 72 h (J/g cement)	234,59	283,95	182,41	193,47	244,71	263,91	305,96	287,60

Fonte – A autora (2023)

A análise dos parâmetros de hidratação revelou que todos os tempos iniciais de pega foram superiores a 14 horas, porém apenas o cimento CP V atingiu um tempo inicial de pega superior a 20 horas. Em relação ao período de indução, as amostras variaram entre 4 e 9 horas, exceto o CP V, que apresentou um período prolongado, superior a 9 horas. Isso ressalta a necessidade de uma abordagem específica para cada tipo de cimento alcançar o tempo inicial de pega de 20 horas, tempo estimado para o equilíbrio em S/ L por normas existentes para os ensaios de lixiviação, garantido eficiência na detecção dos CPTs (Tabela 7).

Quanto ao calor acumulado, observa-se um aumento progressivo ao longo de 24, 42 e 72 horas. Esses resultados estão em linha com estudos anteriores, como os de CHEN *et al.* (2018), que indicam um aumento esperado desses valores em comparação com soluções à base de água milliq.

A Figura 21 retrata a curva de cinética de hidratação dos cimentos G contendo SFCC e a solução extratora 4.

**Figura 21-** Cinética de hidratação dos cimentos comerciais com a Solução 4

Fonte – A autora (2023)

Os parâmetros de hidratação serão discutidos a partir da Tabela 41.

**Tabela 41-** Parâmetros de hidratação de cimentos G -Solução 4

Parâmetros	G1.R	G1.S	G4.R	G4.S
Pega inicial (h)	N.I	N.I	25,80	34,90
Pega final (h)	N.I	N.I	32,93	44,23
Duração (h)	N.I	N.I	7,13	9,33
Duração do período de indução (h)	N.I	N.I	14,99	22,00
Máximo heat flow (mW/g cement)	N.I	N.I	1,31	1,19
Calor acumulado 24 h (J/g cement)	140,99	149,86	223,23	236,53
Calor acumulado 48 h (J/g cement)	185,47	207,64	322,07	314,34
Calor acumulado 72 h (J/g cement)	212,08	246,56	379,85	368,70

Fonte – A autora (2023)

Nota-se que dos 4 cimentos G especiais, o conjunto de cimentos classificados como G1, apresentou uma curva indicativa de degradação da matriz do cimento. Em contrapartida, os cimentos G4 (G4.R e G4.S) demonstraram tempos iniciais de pega superiores a 20 horas, com períodos de indução variando entre 7 e 9,33 horas. Esses parâmetros indicam uma potencialidade promissora para quantificação dos CPTs durante os testes de lixiviação.

#### 5.1.2.5. Influência da solução 4 nos silicatos

A Figura 20 e Figura 21 ilustra a curva de reatividade dos cimentos comerciais quando expostos à **Solução 4**. Nota-se que o pico de indução, concluído em até 2 horas em soluções com água MilliQ, inicia-se após 7 horas na Solução 4. Além disso, em alguns cimentos, como o G comercial, G1.R e G1.S, o fluxo de calor é reduzido a zero, indicando possível degradação parcial nesses materiais. Sugere-se, a partir das observações, que a solução proposta foi capaz de modificar a cinética de hidratação, especialmente o pico relacionado ao silicato.

Ainda sobre a solução 4, variações notáveis na cinética de hidratação são evidentes entre os cimentos, apesar do uso da mesma solução. Observa-se um primeiro pico, representativo dos silicatos, começando aproximadamente às 15 horas para a maioria dos cimentos, exceto C2P-P e CPV, nos quais inicia por volta de 28 horas. Esse comportamento, pode estar associado, a maior reatividade desses cimentos quanto a presença de silicatos (Figura 20).

Em relação ao cimento G, observa-se uma distinção nas curvas das amostras G1 e G4. As amostras de G1 exibiram uma cinética sem a formação de pico indicativo do silicato, sugerindo-se a degradação do cimento, ao passo que o G4, tanto a referência quanto a formulação com SFCC, apresentam pico após 30 horas (Figura 21). Esse comportamento referente ao cimento G4 quanto a formação do primeiro pico, pode ser associado a reatividade desses cimentos, tanto em relação a maior quantidade de  $C_3S$ , quanto ao menor teor de amorfo para os cimentos G4, quantificados na Tabela 33.

Dessa forma, tanto para os cimentos comerciais quanto para o cimento G, destaca-se que o teor de  $C_3S$  presente no cimento interfere no comportamento relacionado à cinética de hidratação, influenciando significativamente nos parâmetros de tempo de indução e tempo de pega inicial. Esses parâmetros são cruciais para a otimização da solução lixiviante, especialmente na quantificação de CPTs.

A influência do pH parece afetar a depleção do sulfato e a hidratação do  $C_3A$  remanescente em todas as amostras. Isso pode ser atribuído à remoção dos íons de cálcio, possivelmente levando à descalcificação de  $C-S-H$ , dissolução de portlandita e hidratos de sulfoaluminato de cálcio (como etringita e monossulfato). Estudos anteriores corroboram esses efeitos (CHEN *et al.*, 2018; ENGELSEN *et al.*, 2009),

demonstrando um aumento significativo na lixiviação de Ca e Si em torno de pH 9,5 devido à desestabilização da fase C–S–H, mais sensível em pH mais elevado do que a etringita. Posteriormente ao primeiro pico, a ausência de picos subsequentes e a redução gradual do fluxo de calor sugerem fortemente a degradação das amostras.

## 5.2. ETAPA 2 – QUANTIFICAÇÃO DOS CPTs: AVALIAÇÃO POR LIXIVIAÇÃO

### 5.2.1. Comparativo dos resultados: Ensaio de lixiviação segundo normas NBR 10005 e TCLP 1311 x Solução otimizadas

As Tabela 42, Tabela 43, Tabela 44 e Tabela 45 estão relacionadas aos ensaios de lixiviação. A Tabela 42 representa uma análise qualitativa, baseada nos ensaios iniciais conforme as normas NBR 10005 e TCLP 1311. A Tabela 43 quantitativa conforme as normas NBR 10005 e TCLP 1311.

Por outro lado, as Tabela 44 e Tabela 45 apresentam os resultados quantitativos dos cimentos comerciais e do cimento G, conforme testes definidos em 4.2.2.

Tabela 42 – Qualitativos cimentos comerciais-TCLP

Nome	Elem.	Unidade	C2P-C.1	C2P-Z.1	C2P-N.1	C2P-P.1	C2P-E.1	C2P-H.1	CP5.1	CG.1	Conama 396/08	NBR10004
Prata	Ag	ug/L	< 4.5	< 4.4	< 5.6	< 7.2	< 7.6	< 7.6	< 8.1	< 8.1	100	5000
Alumínio	Al	ug/L	< 100	< 97	< 120	< 160	< 170	< 170	< 180	< 180	200	0
Arsênio	As	ug/L	< 35	< 30	< 38	< 49	< 48	< 49	< 51	< 51	10	1000
ouro	Au	ug/L	< 2.6	< 2.4	< 3.1	< 4.0	< 4.1	< 4.2	< 4.4	< 4.4	0	0
Boro	B	ug/L	< 2.2	< 2.1	< 2.7	< 3.5	< 3.7	< 3.7	< 3.9	< 3.9	500	0
Bário	Ba	ug/L	30	22	380	24	49	35	35	41	700	70000
Berílio	Be	ug/L	< 0.09	< 0.08	< 0.10	< 0.13	< 0.13	< 0.13	< 0.14	< 0.14	4	0
Bismuto	Bi	ug/L	< 15	< 13	< 17	< 22	< 21	< 22	< 23	< 23	0	0
Cálcio	Ca	ug/L	42000	29000	40000	66000	57000	59000	59000	60000	0	0
Cádmio	Cd	ug/L	< 1.6	< 1.6	< 2.1	< 2.7	< 2.8	< 2.8	< 2.9	< 2.9	5	500
Cério	Ce	ug/L	< 7.0	< 6.6	< 8.2	< 11	< 11	< 11	< 12	< 12	0	0
Cobalto	Co	ug/L	< 4.2	< 4.3	< 5.5	< 7.2	< 7.3	< 7.4	< 7.8	< 7.8	0	0
Cromo	Cr	ug/L	41	28	39	58	44	64	63	56	50	5000
Césio	Cs	ug/L	< 2500	< 2700	< 3500	< 4300	< 4800	< 4700	< 5200	< 5100	-	0
Cobre	Cu	ug/L	< 15	< 13	< 17	< 22	< 22	< 22	< 23	< 23	2000	0
Disprósio	Dy	ug/L	< 1.1	< 1.1	< 1.3	< 1.7	< 1.8	< 1.8	< 1.9	< 1.9	0	0
Érbio	Er	ug/L	5.4	3.5	5.6	6.3	6.1	6.3	6.3	6.3	0	0
Európio	Eu	ug/L	< 0.73	< 0.67	< 0.85	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.2	< 1.2	0	0
Ferro	Fe	ug/L	9.0	< 5.7	< 5.7	19	11	9.2	< 8.2	10	300	0
Gálio	Ga	ug/L	< 11	< 10	< 13	< 17	< 18	< 18	< 19	< 19	0	0
Gadólínio	Gd	ug/L	< 1.8	< 1.7	< 2.1	< 2.7	< 2.8	< 2.8	< 3.0	< 3.0	0	0
Germânio	Ge	ug/L	< 10.0	< 8.8	< 11	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	0	0
Háfnio	Hf	ug/L	< 16	< 15	< 19	< 25	< 25	< 26	< 27	< 27	0	0
Mercúrio	Hg	ug/L	< 1.9	< 1.6	< 2.1	< 2.6	< 2.5	< 2.6	< 2.7	< 2.7	1	100
Hólmio	Ho	ug/L	< 2.2	< 2.2	< 2.7	< 3.5	< 3.7	< 3.7	< 4.0	< 4.0	0	0
Iodo	I	ug/L	< 31	< 27	< 33	< 43	< 41	< 42	< 44	< 44	0	0



Índio	In	ug/L	< 40	< 36	< 47	< 60	< 62	< 62	< 66	< 65	0	0
Irídio	Ir	ug/L	< 70	< 60	< 77	< 98	< 97	< 99	< 100	< 100	0	0
Potássio	K	ug/L	17000	16000	16000	14000	18000	14000	320000	11000	0	0
Lantânio	La	ug/L	13	< 3.0	< 3.7	< 4.8	< 4.8	< 5.0	< 5.3	< 5.3	0	0
Lítio	Li	ug/L	1.2	18	3.9	4.1	1.8	15	38	8.8	0	0
Lutécio	Lu	ug/L	< 0.91	< 0.85	< 1.1	< 1.4	< 1.5	< 1.5	< 1.6	< 1.6	0	0
Magnésio	Mg	ug/L	15	4.5	4.1	20	15	8.5	7.9	15	0	0
Manganês	Mn	ug/L	< 0.52	< 0.47	< 0.60	0.82	< 0.80	< 0.80	< 0.85	< 0.84	100	0
Molibdênio	Mo	ug/L	15	100	39	320	< 19	< 19	220	< 20	70	0
Sódio	Na	ug/L	11000	2500	5700	12000	13000	9600	4700	11000	200000	0
Nióbio	Nb	ug/L	< 1.8	< 1.7	< 2.2	< 2.9	< 2.9	< 3.0	< 3.1	< 3.1	0	0
Neodímio	Nd	ug/L	< 13	< 11	< 14	< 19	< 18	< 19	< 19	< 19	0	0
Níquel	Ni	ug/L	< 5.4	< 4.8	< 6.1	< 8.0	< 8.1	< 8.2	< 8.6	< 8.6	20	0
Ósmio	Os	ug/L	< 25	< 22	< 28	< 36	< 36	< 37	< 39	< 38	0	0
Fósforo	P	ug/L	< 34	< 31	< 39	< 51	< 50	< 51	< 53	< 52	0	0
Chumbo	Pb	ug/L	< 37	< 33	< 41	< 54	< 53	< 54	< 57	< 57	10	1000
Paládio	Pd	ug/L	< 24	< 26	< 33	< 42	< 45	< 45	< 48	< 47	0	0
Praseodímio	Pr	ug/L	25	17	22	29	25	26	25	26	0	0
Platina	Pt	ug/L	< 33	< 28	< 36	< 46	< 44	< 46	< 47	< 47	0	0
Rubídio	Rb	ug/L	5500	< 4700	< 5600	8100	7600	< 7700	< 8300	< 8100	0	0
Rênio	Re	ug/L	< 7.2	< 6.4	< 8.2	< 11	< 11	< 11	< 11	< 11	0	0
Ródio	Rh	ug/L	< 29	< 29	< 36	< 47	< 50	< 50	< 53	< 53	0	0
Rutênio	Ru	ug/L	< 9.7	< 9.0	< 11	< 15	< 15	< 15	< 16	< 16	0	0
Enxofre	S	ug/L	14000	10000	5700	31000	13000	15000	21000	12000	0	0
Antimônio	Sb	ug/L	< 17	< 15	< 19	< 24	< 23	< 24	< 25	< 25	5	0
Escândio	Sc	ug/L	< 0.39	< 0.36	< 0.46	< 0.59	< 0.61	< 0.61	< 0.64	< 0.64	0	0
Selênio	Se	ug/L	< 32	< 28	< 35	< 44	< 43	< 44	< 46	< 46	0	1000
Silício	Si	ug/L	19	13	20	31	27	20	26	27	0	0
samário	Sm	ug/L	< 4.6	< 4.2	< 5.4	< 6.9	< 7.1	< 7.2	< 7.5	< 7.5	0	0

Estanho	Sn	ug/L	< 44	< 37	< 48	< 61	< 60	< 61	< 63	< 63	0	0
Estrôncio	Sr	ug/L	220	760	360	860	380	1000	1600	1500	0	0
Tântalo	Ta	ug/L	< 11	< 10	< 13	< 17	< 18	< 18	< 19	< 19	0	0
Térbio	Tb	ug/L	< 4.4	< 4.2	< 5.3	< 6.8	< 7.1	< 7.2	< 7.6	< 7.5	0	0
Telúrio	Te	ug/L	< 27	< 23	< 29	< 38	< 37	< 38	< 39	< 39	0	0
Tório	Th	ug/L	< 47	< 45	< 58	< 75	< 79	< 79	< 84	< 84	0	0
Titânio	Ti	ug/L	3.6	2.3	3.7	4.2	4.0	4.2	4.2	4.2	0	0
Tálio	Tl	ug/L	< 54	< 45	< 57	< 73	< 70	< 72	< 75	< 74	0	0
Túlio	Tm	ug/L	< 2.2	< 2.2	< 2.8	< 3.7	< 3.8	< 3.9	< 4.2	< 4.1	0	0
Urânio	U	ug/L	< 40	< 36	< 46	< 60	< 61	< 62	< 65	< 65	15	0
Vanádio	V	ug/L	< 1.7	< 1.5	< 2.0	< 2.6	< 2.7	< 2.7	< 2.8	< 2.8	50	0
Tungstênio	W	ug/L	< 34	< 30	< 38	< 50	< 50	< 50	< 53	< 52	0	0
Ítrio	Y	ug/L	< 0.37	< 0.33	< 0.42	< 0.55	< 0.56	< 0.57	< 0.59	< 0.59	0	0
itérbio	Yb	ug/L	< 0.30	< 0.27	< 0.34	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.48	< 0.47	0	0
Zinco	Zn	ug/L	1.1	< 0.67	< 0.85	1.3	< 1.1	< 1.1	< 1.2	< 1.2	5000	0
Zircônio	Zr	ug/L	< 0.88	< 0.87	< 1.1	< 1.4	< 1.5	< 1.5	< 1.6	< 1.6	0	0

\* < 1ug/L Not Detected ug/L

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 43 –** Quantitativo dos cimentos comerciais-TCLP

Elemento	Unidade	C2C.1	C2Z.1	C2N.1	C2P.1	C2E.1	C2H.1	C5.1	CG.1	Conama 396/08	NBR10004	Usepa, 2004
Ba	mg/ L	0.688	0.939	n.d	0.217	0.890	0.842	0.829	0.953	0,7	70	0,001
Cd	mg/ L	0.148	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,005	0,5	-
Co	mg/ L	0.0302	0.0300	0.0300	0.0304	0.0301	0.0304	0.0300	0.0330	-	-	-
Cr	mg/ L	0.151	0.161	0.102	0.0684	0.110	0.183	0.177	0.162	0,05	5	-
Cu	mg/ L	0.0263	0.0330	0.0302	0.0315	0.0302	0.0301	0.0332	0.0325	2	-	0,0013
Fe	mg/ L	0.0407	0.0368	0.0285	0.0322	0.0355	0.0339	0.0329	0.0370	0,3	-	-
La	mg/ L	0.164	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
Mn	mg/ L	0.0010	n.d	n.d	0.0011	n.d	0.0011	n.d	0.0010	0,1	-	0,05
Mo	mg/ L	0.0536	0.312	0.0743	0.177	0.0469	0.0435	0.342	0.0394	0,07	-	-
Ni	mg/ L	0.0333	0.0329	0.0330	0.0334	0.0335	0.0332	0.0331	0.0404	0,02	-	-
Pb	mg/ L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,01	1	-
Sb	mg/ L	0.0420	0.0451	0.0323	0.0317	0.0381	0.0404	0.0412	0.0496	-	-	0,0056
Sc	mg/ L	0.718	0.822	0.614	0.294	0.433	0.727	0.658	0.672	-	-	-
Ti	mg/ L	0.0614	0.0648	0.0407	0.0204	0.0477	0.0634	0.0622	0.0612	-	-	-
V	mg/ L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,05	-	-
Zn	mg/ L	0.0080	0.0032	0.0016	0.0016	0.0043	0.0022	0.0023	0.0047	5	-	-

Fonte – A autora (2023)

**Tabela 44** - Quantitativo de cimentos comerciais associado ao Teste 1 de lixiviação

Elemento	Unidade	C2P-C.1	C2P-Z.1	C2P-N.1	C2P-P.1	C2P-E.1	C2P-H.1	CP5.1	CG.1	Conama 396/08	NBR10004	Usepa, 2004
Ag	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,100	-	-
Al	mg/L	0,262	0,12475	0,147	0,070725	0,1405	0,101075	0,060275	0,06225	0,200	-	-
B	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,500	-	-
Ba	mg/L	1,4125	1,465	3,0825	0,21935	2,63	0,92275	n.d	n.d	0,700	70,000	0,001
Bi	mg/L	0,021225	0,013525	0,0165	0,03105	0,021525	0,0229	0,02375	0,0204	-	-	-
Cd	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,005	0,500	-
Co	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,000	0,000	-
Cr	mg/L	0,26575	0,33225	0,7025	n.d	0,28475	0,19075	n.d	n.d	0,050	5,000	
Cu	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2,000	-	0,0013
Ga	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
In	mg/L	0,1135	0,11125	0,10855	n.d	0,10975	0,11225	n.d	n.d	-	-	-
K	mg/L	0	0	0	2,18	0	0	n.d	3,485	-	-	-
La	mg/L	0,158	0,2325	0,2625	0,462	0,22425	0,1465	0,573	0,5645	-	-	-
Li	mg/L	n.d	0,47175	n.d	n.d	n.d	0,24975	n.d	n.d	-	-	-
Mg	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
Mn	mg/L	0,00155	n.d	n.d	n.d	0,001125	n.d	n.d	n.d	0,100	-	0,05
Ni	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,020	-	-
Pb	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,010	1,000	-
Sb	mg/L	2,6375	3,3125	3,825	3,1075	3,3975	2,22	3,5475	3,29	0,005	-	0,0056
Sr	mg/L	7,485	30,375	10,575	3,09225	9,12	16,6	n.d	n.d	-	-	-
Tl	mg/L	20,7	25,1	26,225	8,7525	24,5	19,625	5,4925	5,2925	-	-	-
V	mg/L	0,0083	0,03475	0,0658	0,302875	0,042025	n.d	0,41175	0,40875	0,050	-	-
Zn	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	5,000	-	-

Fonte – A autora (2023)

Tabela 45 - Quantitativo Cimento G associado ao Teste 1 de lixiviação

Elemento	Unidade	G1.R-1	G1.S-1	G4.R-1	G4.S-1	Conama 396/08	NBR10004	Usepa, 2004
Ag	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,100	-	-
Al	mg/L	0,06115	0,06215	0,0574	0,057375	0,200	-	-
B	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,500	-	-
Ba	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,700	70,000	0,001
Bi	mg/L	0,02045	0,03065	0,0233	0,01725	-	-	-
Cd	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,005	0,500	-
Co	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,000	0,000	-
Cr	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,050	5,000	-
Cu	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	2,000	-	0,0013
Ga	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
In	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
K	mg/L	0,50075	2,16025	4,06	4,3675	-	-	-
La	mg/L	1,421	0,55875	0,5625	0,562	-	-	-
Li	mg/L	0,10875	n.d	n.d	n.d	-	-	-
Mg	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
Mn	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,100	-	0,05
Ni	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,020	-	-
Pb	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	0,010	1,000	-
Sb	mg/L	3,28	3,2725	3,27	3,2525	0,005	-	0,0056
Sr	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-	-
Tl	mg/L	5,295	5,4025	5,29	5,27	-	-	-
V	mg/L	0,409	0,408	0,4085	0,407	0,050	-	-
Zn	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	5,000	-	-

A **Tabela 42** exibe os resultados qualitativos obtidos a partir dos cimentos comerciais. Seu propósito é contribuir para o processo de calibração, uma vez que os resultados estimados permitem identificar quais metais poderão ser quantificados posteriormente, além de determinar o menor valor que poderá ser detectado no ensaio de ICP. Sendo assim, os elementos que estão com o símbolo “< “ significa que são elementos que não conseguirão ser detectado na análise quantitativa. No entanto, a análise qualitativa fornece uma visão inicial dos possíveis metais que podem ser posteriormente quantificados, mas há a possibilidade de que alguns metais não sejam identificados ou estimados na análise quantitativa final.

Os elementos que puderam ser identificados nos testes referentes ao método TCLP qualitativo foram: Bário (Ba), Cromo (Cr), Érbio (Er), Ferro (Fe), Potássio (K), Lantânio (La), Lítio (Li), Magnésio (Mg), Molibdênio (Mo), Sódio (Na), Rubídio (Rb), Enxofre (S), Silício (Si), Estrôncio (Sr) e Titânio (Ti) e Zinco (Zn).

No entanto, na análise quantitativa realizada pela TCLP, foi possível identificar os elementos Ba (Bário), Cd (Cádmio), Co (Cobalto), Cr (Cromo), Cu (Cobre), Mn (Manganês), Mo (Molibdênio), Ni (Níquel), Sb (Antimônio), Sc (Escândio), Ti (Titânio) e Zn (Zinco). Em contrapartida, observa-se que a partir da metodologia proposta com as soluções lixiviante realizadas pelo Teste 1 de lixiviação, os elementos detectáveis foram: Alumínio (Al), Bário (Ba), Boro (B), Bismuto (Bi), Cromo (Cr), Lantânio (La), Lítio (Li), Manganês (Mn), Antimônio (Sb), Estrôncio (Sr), Antimônio (Sb), Tálcio (Tl) e Vanádio (V) (**Tabela 43**, **Tabela 44** e **Tabela 45**).

Para alguns elementos, como Cd, Co, Cu, Mo e Ni, houve detecção pelo Método TCLP, mas não pelo Método de Teste 1 de lixiviação. Para o Mo, a falta de detecção pode ser atribuída à ausência de um padrão de calibração específico na solução multielementar. Já para Cd, Cu, Co e Ni, apesar de haver padrões na curva multielementar, não foi possível obter uma detecção adequada com o novo padrão.

Por outro lado, elementos como B, Bi, La, Li, Sr, Tl e V foram detectados pelo Método de Teste 1 de lixiviação, mas não pelo Método TCLP. Destes, cinco elementos (B, Bi, Li, Sr, Tl) não possuíam padrão de calibração individual na calibração do Método TCLP. Quanto ao La, acredita-se que a falta de detecção pode estar relacionada à sensibilidade do equipamento e possíveis interferências entre comprimentos de ondas.

Essas discrepâncias na detecção podem ser atribuídas à sensibilidade dos métodos analíticos, à presença ou ausência de padrões de calibração específicos para cada elemento nos métodos utilizados, assim como à possível interferência entre os elementos durante as análises.

Para o método da TCLP, os elementos Ba, Cd no cimento C2P-C, Cr e Mo ultrapassaram os valores estabelecidos pelo CONAMA 396/08. Somente o elemento Ba ultrapassou os limites estabelecidos pela NBR 10004. Para a USEPA (2004), os elementos Ba, Cu e Sb excederam os limites (Tabela 44).

No procedimento do Teste 1, o Al para o CP2-C.1, Ba, Cr, Sb e V ultrapassaram os limites estabelecidos pelo CONAMA 396/08. Nenhum elemento ultrapassou os limites da NBR 10004. Para a USEPA, os elementos Ba e Sb ultrapassaram os limites estabelecidos. Além disso, nos cimentos G, Sb e V ultrapassaram os limites segundo o CONAMA (Tabela 43 e Tabela 44).

As diferenças nos resultados entre os métodos de lixiviação TCLP e Teste 1, especialmente para elementos como Bário (Ba), Cromo (Cr) e Vanádio (V), indicam discrepâncias significativas na quantidade de lixiviação detectada em amostras de cimento.

Para o Bário (Ba), o método TCLP detectou valores entre 0,688 a 0,953, enquanto o Teste 1 registrou valores de 0,922 a 3,0825. Isso significa que o Teste 1 identificou aproximadamente três vezes mais lixiviação de Bário nas amostras de cimento em comparação com o método TCLP.

No caso do Cromo (Cr), o método TCLP detectou valores entre 0,0684 a 0,177, enquanto o Teste 1 detectou valores de 0,190 a 0,266. Sendo assim, o método Teste 1 detectou cerca de 1,5 vezes mais lixiviação de Cromo do que o método TCLP.

Já para o Vanádio (V), os valores detectados pelo método TCLP foram entre 0,0323 e 0,0496, enquanto o Teste 1 registrou valores de 2,22 a 3,5475. Nesse caso, o método Teste 1 detectou aproximadamente setenta vezes mais de lixiviação de Vanádio em comparação com o método TCLP.

Essas discrepâncias substanciais nos resultados entre os métodos de lixiviação sugerem que as condições experimentais empregadas em cada método podem influenciar significativamente a quantidade de CPTs lixiviados das amostras de cimento. Nesse caso, sugere que houve influência nos parâmetros de lixiviação: pH, relação S/L e reagentes para o aumento no quantitativo que possivelmente

atrasou a formação de fases hidratadas, conseqüentemente reduzindo o encapsulamento dos metais e, assim aumentando a lixiviação.

As discrepâncias nos resultados dos métodos de lixiviação podem estar relacionadas às diferentes condições experimentais aplicadas em cada método. Fatores como pH, composição dos reagentes e até mesmo o tempo de lixiviação podem desempenhar papéis significativos na quantidade de CPTs lixiviados das amostras de cimento.

A variação do pH, por exemplo, pode influenciar a solubilidade dos metais, afetando diretamente a quantidade que é lixiviada. Condições mais ácidas ou alcalinas podem aumentar a mobilidade dos metais, tornando-os mais solúveis e, portanto, mais propensos a serem lixiviados das amostras de cimento (LI et al., 2001; MALVYIA CHAUDHARY, 2006).

Além disso, o uso de diferentes reagentes ou concentrações de reagentes nos métodos de lixiviação pode ter impactos distintos na capacidade de lixiviação dos CPTs (NAVARRO *et al.*, 2007; TSAI E TSAI, 1998). Se os reagentes utilizados nos testes de lixiviação foram mais ácidos ou alteraram as condições de hidratação do cimento, isso poderia ter afetado a formação das fases hidratadas que encapsulam os metais, tornando-os menos estáveis e mais lixiviáveis.

Essas variações nos parâmetros de lixiviação podem, portanto, ter contribuído para o aumento na quantidade de CPTs lixiviados das amostras de cimento no método Teste 1 em comparação com o método TCLP.

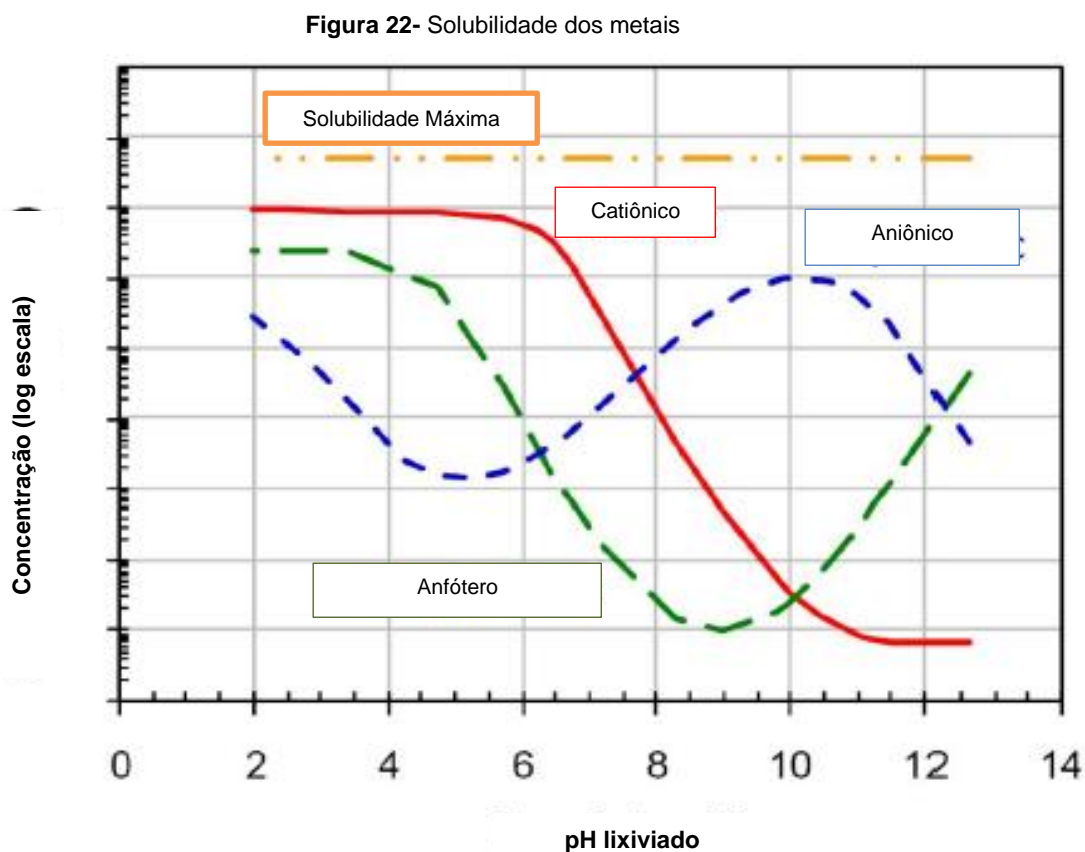
Para a discussão do quantitativo entre os métodos, as amostras serão reorganizadas em uma tabela (**Tabela 46**) com intuito de realizar um comparativo entre os resultados do processo de lixiviação pela Norma TCLP, método proposto Teste 1, Teste 2 (Misturado em alta rotação “amostra. M” ) e Teste 3 (misturado em alta rotação e acidificado “amostra. A”).



Tabela 46- Comparativo entre os resultados entre os métodos TCLP e Teste 1, 2 e 3

Elemento	Unidade	CP5.TCLP	CP5.1	CP5.M	CP5.A	C2P-Z.TCLP	C2P-Z.1	C2P-Z.M	C2P-Z.A	C2P-P.TCLP	C2P-P.1	C2P-P.M	C2P-P.A	G4.S-TCLP	G4.S-1	G4.S-M	G4.S-A
Al	mg/L	n.d	0,060	0,106	0,182	n.d	0,125	0,111	0,248	n.d	0,071	0,124	0,177	n.d	0,057	0,108	0,216
B	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,026	n.d	n.d	n.d	0,042	n.d	n.d	n.d	n.d
Ba	mg/L	0.829	n.d	0,831	1,533	0.939	1,465	0,757	2,055	0.217	0,219	0,989	1,096	0.551	n.d	0,209	0,270
Bi	mg/L	n.d	0,024	0,017	0,020	n.d	0,014	0,016	n.d	n.d	0,031	0,029	0,004	n.d	0,017	0,021	0,005
Cd	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Co	mg/L	0.0300	n.d	n.d	n.d	0.0300	n.d	n.d	n.d	0.0304	n.d	n.d	n.d	0.0302	n.d	n.d	n.d
Cr	mg/L	0.177	n.d	0,264	0,193	0.161	0,332	0,089	0,113	0.0684	n.d	0,084	0,102	0.0197	n.d	0,022	0,105
Cu	mg/L	0.0332	n.d	n.d	n.d	0.0330	n.d	n.d	n.d	0.0315	n.d	n.d	n.d	0.0295	n.d	n.d	n.d
Ga	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
In	mg/L	n.d	n.d	0,104	0,114	n.d	0,111	0,109	0,108	n.d	n.d	0,110	0,113	n.d	n.d	0,114	0,104
K	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2,180	n.d	n.d	n.d	4,368	5,385	7,035
La	mg/L	n.d	0,573	0,126	0,205	n.d	0,233	0,140	0,249	n.d	0,462	0,156	0,253	n.d	0,562	0,139	0,256
Li	mg/L	n.d	n.d	0,832	1,045	n.d	0,472	0,653	0,516	n.d	n.d	0,040	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mg	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mn	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mo	mg/L	0.342	n.d	n.d	n.d	0.312	n.d	n.d	n.d	0.177	n.d	n.d	n.d	0.0319	n.d	n.d	n.d
Ni	mg/L	0.0331	n.d	n.d	n.d	0.0329	n.d	n.d	n.d	0.0334	n.d	n.d	n.d	0.0330	n.d	n.d	n.d
Pb	mg/L	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Sb	mg/L	0.0412	3,548	1,975	2,680	0.0451	3,313	2,093	3,185	0.0317	3,108	2,420	3,315	n.d	3,253	2,035	3,135
Sr	mg/L	n.d	n.d	15,875	15,800	n.d	30,375	13,600	17,275	n.d	3,092	11,738	13,500	n.d	n.d	13,900	20,350
Sc	mg/L	0.658	n.d	n.d	n.d	0.822	n.d	n.d	n.d	0.294	n.d	n.d	n.d	0.704	n.d	n.d	n.d
Tl	mg/L	n.d	5,493	17,750	19,275	n.d	25,100	17,550	22,500	n.d	8,753	18,175	22,875	n.d	5,270	16,900	22,825
Ti	mg/L	0.0622	n.d	n.d	n.d	0.0648	n.d	n.d	n.d	0.0204	n.d	n.d	n.d	0.0664	n.d	n.d	n.d
V	mg/L	n.d	0,412	n.d	0,019	n.d	0,035	n.d	0,073	n.d	0,303	n.d	0,083	n.d	0,407	n.d	0,062
Zn	mg/L	0.0023	n.d	n.d	n.d	0.0032	n.d	n.d	n.d	0.0016	n.d	n.d	n.d	0.0026	n.d	n.d	n.d

A partir da tabela, a discussão quantitativa será dividida por subgrupos de metais Anfóteros, Aniônicos e Catiônicos, conforme a **Figura 22**.



Fonte: Adaptado TCLP 1313 EPA (2023)

No entanto, para essa discussão o resumo da variação de pH durante os testes será apresentado na **Tabela 47**.

**Tabela 47-** Resumo do pH durante o ensaio

Cimento	pH inicial	pH pós lixiviação	pH acidificado
CP5	-	12,36	1,58
C2P-Z	-	12,46	1,61
C2P-P	-	11,97	1,03
G4.S	-	11,81	1,52
C5.1	6,32	11,94	1,19
C2P-Z.1	7,88	11,95	1,15
C2P-P.1	7,13	11,81	1,01
G4.S.1	8,54	11,85	1,3
C5.M	10,53	11,98	1,31
C2-P.M	10,51	11,63	1,1
C2P-Z.M	9,77	11,65	1,11
G4.S.M	10,25	11,39	1,03
G4.R.M	10,21	11,44	1,21
C5.A	8,29	10,51	0,89
C2P-P.A	7,11	10,17	0,88
C2P-Z.A	8,15	11,38	0,99
G4.S.A	6,4	10,38	0,87

Fonte – A autora (2023)

#### 5.1.1.1 Metais Anfóteros

Durante o procedimento TCLP, foi possível identificar o Antimônio (Sb) em quantitativo inferior comparado aos Testes 1, 2 e 3. Isso pode estar atribuído possivelmente devido às condições iniciais de pH, à cinética de hidratação do processo, razão S/L. O Sb se apresenta com uma concentração de 0,0412 mg/L pela TCLP. Em contraste, nos outros métodos, houve um aumento significativo no teor de Sb: oitenta e seis vezes no Teste 1 (pH: 6,36), quarenta e oito vezes no Teste 2 (pH: 10,53) e sessenta e cinco vezes no Teste 3 (pH: 8,29) para o cimento CPV, sendo os maiores índices observados nos Testes 1 e 3. Essa variação pode ser explicada pela natureza anfótera do Antimônio, que exibe maior solubilidade em  $\text{pH} < 7$  e  $\text{pH} > 9$ , com a máxima solubilidade ocorrendo em  $\text{pH} < 4$  (CETIN *et al.*, 2012; KANOKWAN *et al.*, 2015). Em valores de pH entre 3 e 10, as espécies predominantes de antimônio são  $\text{HSbO}_2$  e  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  (ou  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ ) (GREENWOOD e EARNSHAW, 2012). O aumento do pH pode dissociar o  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ , resultando em  $\text{H}_2\text{SbO}_3^-$  - um ânion altamente solúvel em água, o que justifica o aumento na concentração de Antimônio durante os testes de lixiviação, especialmente em pH favorável a essa dissociação.

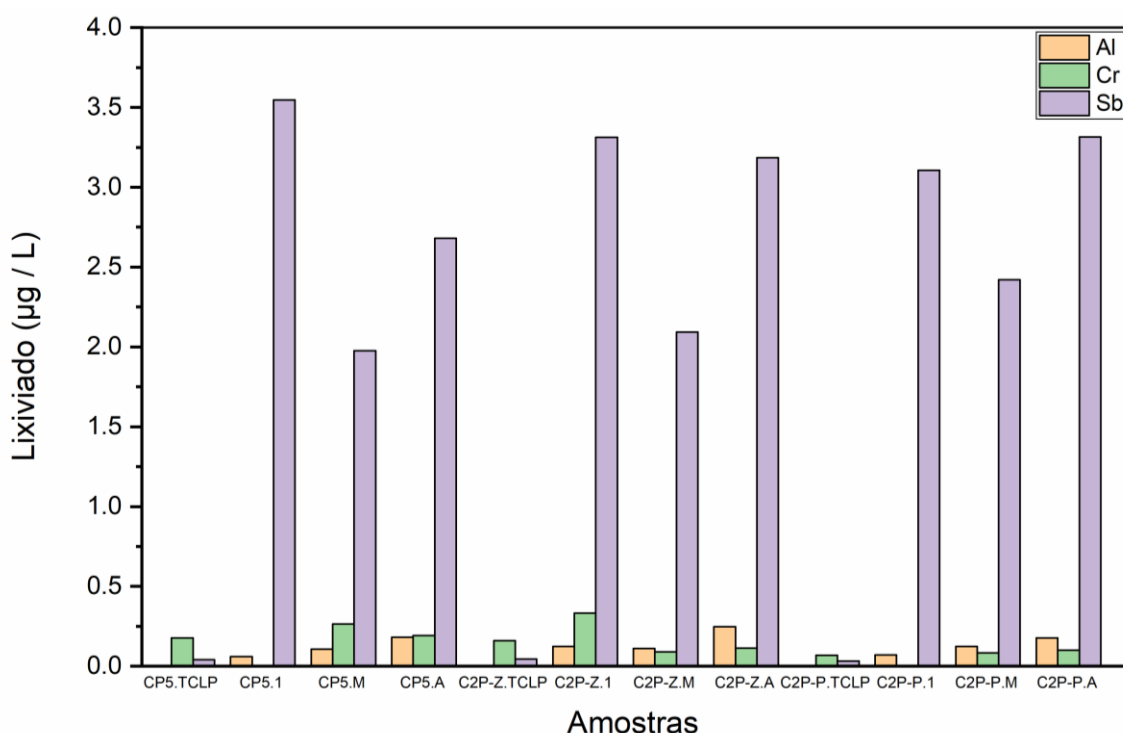
Esperava-se uma tendência semelhante de detecção para os Testes 1, 2 e 3 para os outros elementos anfóteros como Alumínio (Al), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Zinco (Zn). No entanto, notou-se um comportamento divergente para o Al, com os maiores valores nos Testes 2 e 3 para o CP5, seguindo um padrão uniforme para todos os cimentos listados.

Já para Cu e Zn, a detecção foi limitada, sendo identificados apenas pelo método TCLP. O Zn apresentou uma liberação minimamente significativa por meio do método TCLP, possivelmente devido à sensibilidade do equipamento, pois, em geral, as quantidades liberadas ficaram abaixo do limite de detecção para esses elementos.

Os resultados quantitativos entre os métodos não demonstraram grandes discrepâncias de padronização, exceto para o Cromo (Cr), que exibiu um comportamento distinto entre os cimentos. No CP5, o maior valor foi no Teste 2, enquanto para os demais cimentos C2P-P, os maiores valores foram no Teste 3, em conformidade com as expectativas para a lixiviação desses elementos. A baixa liberação de cromo pode ser atribuída à redução do  $\text{Cr}^{6+}$  altamente solúvel e tóxico para  $\text{Cr}^{3+}$  menos solúvel e menos tóxico. Apesar da curva de liberação das amostras ter apresentado semelhanças com uma curva típica de um oxianion (conforme **Figura 22**), não foi possível identificar um padrão para as amostras. Esse resultado relacionado ao Cr também foi observado por Françoze (2019).

A **Figura 23** contribui para a visualização do que foi discutido.

**Figura 23** - Quantitativo do lixiviado dos metais anfóteros



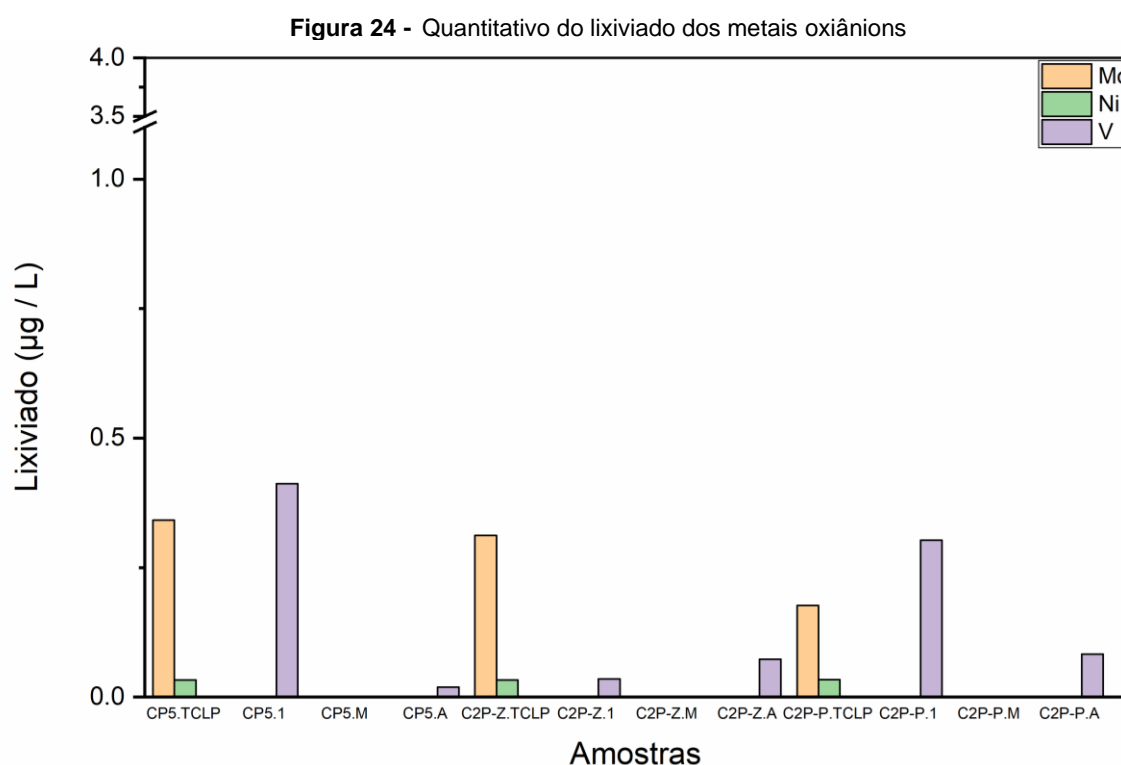
Fonte – A autora (2023)

#### 5.1.1.2. Metais Oxiânions

Os elementos oxiânions geralmente apresentam menor liberação em pH entre 4 e 6, atingindo a máxima liberação em pH entre 8 e 10, com redução novamente em pH altamente alcalino (pH > 11). No entanto, esse comportamento não foi observado para o elemento Boro (B). No caso do Molibdênio (Mo) e Níquel (Ni), apenas o método TCLP detectou suas presenças. No caso do Mo, isso pode ser justificado pela ausência de um padrão Mo na curva elementar, enquanto para os demais elementos, as quantidades liberadas estavam abaixo do limite de detecção (LOD).

Em relação ao Vanádio (V), foi observado um padrão consistente para todos os cimentos. Nos métodos TCLP e Teste 2 (pH: 10,53), não foi detectada sua presença devido ao ambiente altamente alcalino. Entretanto, detectou-se o V nos Testes 1 e 3 (pH: 6,32; 8,29, respectivamente). Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores de Engelsen *et al.* (2010).

A Figura 24 contribui para a visualização do que foi discutido.



Fonte – A autora (2023)

### 5.1.1.3. Metais Catiônicos

Os metais catiônicos demonstram um padrão de lixiviação em ambientes mais ácidos ( $\text{pH} < 7$ ). Elementos como Bário (Ba), Bismuto ( $\text{Bi}^*$ ), Cobalto (Co), Lantânio (La), Lítio (Li), Estrôncio (Sr), Escândio (Sc), Tálcio (Tl) e Titânio (Ti) fazem parte deste grupo.

O Ba foi detectado em todas as metodologias, alcançando maior solubilidade nas amostras do Teste 3 (CP5.A, C2P-Z.A, C2P-P.A e G4.S-A). No entanto, o Co teve suas detecções limitadas, sendo apenas detectável no método da TCLP, enquanto nas outras metodologias os valores estavam abaixo do limite de detecção.

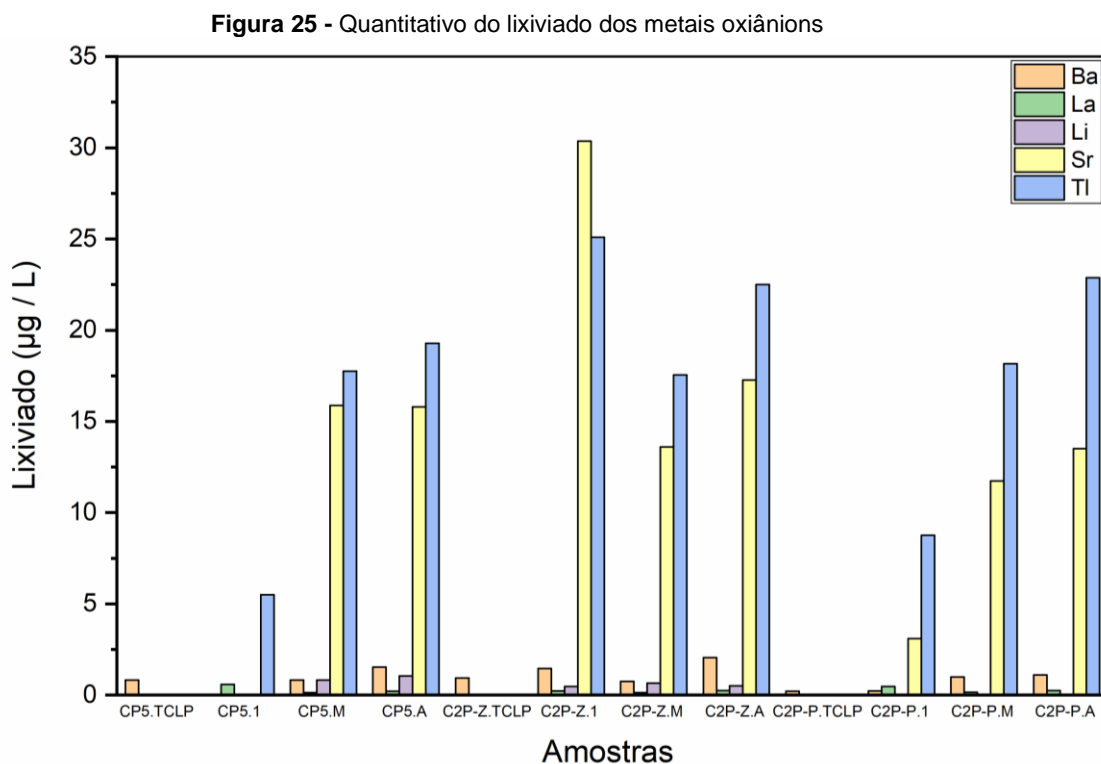
O Lantânio (La) foi detectado em todos os testes, mas sua maior solubilização ocorreu em pHs mais ácidos, especialmente nos Testes 1 e 3 para todos os cimentos, concordando com estudos de Innocenzi (2015). Não foi detectado nas amostras pelo método TCLP, possivelmente devido ao pH mais alcalino durante a hidratação, o que pode ter facilitado o encapsulamento do metal.

O Lítio (Li) não apresentou um padrão claro em todos os cimentos, mas foi mais detectado nos Testes 2 e 3. Da mesma forma, o Estrôncio (Sr) apresentou detecções significativas, sendo identificado em todos os cimentos no Teste 3, embora não tenha seguido a curva típica para elementos catiônicos.

Quanto ao Escândio (Sc) e Titânio (Ti), não foi observado um padrão claro no multielementar. Ambos apresentaram valores reduzidos nas medições pela metodologia TCLP.

No caso do Tálcio (Tl), seguiu o padrão de lixiviação catiônica para quase todos os cimentos, com os maiores valores de detecção ocorrendo no Teste 3 ("amostra.A"). Os valores lixiviados para o Tálcio foram particularmente altos, variando de 5- 25 mg/L.

A Figura 25 contribui para a visualização do que foi discutido.



Fonte – A autora (2023)

De maneira geral, observou-se que as quantidades mais elevadas de elementos foram detectadas nos Testes 1, 2 e 3. Estes resultados sugerem que os métodos empregados nestes testes foram capazes de promover uma maior solubilidade, provavelmente devido à consideração de diversos parâmetros que influenciam a lixiviação, como a técnica de agitação, a relação entre amostra e líquido (S/L), o pH da solução e os reagentes utilizados. Nota-se que, os fatores relacionados ao pH da solução e aos reagentes foram cruciais para modificar a cinética de hidratação do cimento, conforme discutido no tópico 5.1.2. *Avaliação do estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação*. O prolongamento do tempo de indução, prolongamento do tempo de pega dos cimentos e a alteração na curva cinética devido à solução proposta, contribuíram para uma maior lixiviação dos elementos.

Por outro lado, os elementos lixiviados de acordo com a norma TCLP e outras, cujo pH da solução varia entre 3 e 5, apresentaram valores baixos de detecção. Isso pode estar associado à formação de fases hidratadas, C-S-H e etringita, as quais enquanto hidratadas promovem a encapsulação dos CPTs.

É importante ressaltar que a quantificação dos compostos lixiviados pelo procedimento metodológico podem ter influência de vários fatores:

- i) Coprocessamento de resíduos ou combustíveis: Os compostos lixiviados podem ter origem no coprocessamento de resíduos para substituição de combustível e matéria-prima. Resíduos comumente utilizados como combustíveis alternativos incluem pneus, borrachas, lodo de esgoto, plásticos, tintas e solventes, papel e papelão, borras ácidas, resíduos de madeira, borras oleosas e graxas, bem como entulhos da construção civil (SNIC, 2023). No entanto, é relevante mencionar que esta pesquisa não se concentrou na investigação dos compostos associados ao coprocessamento de combustíveis, tais como arsênio (As), selênio (Se) e telúrio (Te), que são elementos voláteis e são quantificados em pequenas quantidades em carvão e óleos usados. Em relação ao coprocessamento de resíduos, contaminantes como cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), lantânio (La), vanádio (V), ferro (Fe), cobalto (Co), antimônio (Sb), molibdênio (Mo) e estanho (Sn) podem estar presentes no SFCC, por exemplo (LIN *et al.*, 2017).
- ii) Material carbonático: A lixiviação de íons metálicos pode estar presente em materiais carbonáticos, como as fases Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Calcita



(CaCO<sub>3</sub>), Rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>), Smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>), Malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) e outras. Por exemplo, o Vanádio (V) pode estar presente como V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>, sendo encontrado em concentrações de 10-80 ppm em calcários (BHATTY, 2006). No entanto, nesta pesquisa, foi investigado apenas o material carbonático em sua forma pura. As análises foram conduzidas por meio de análise termogravimétrica, considerando o CaCO<sub>3</sub>, e por DRX, onde foram investigadas as fases Dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e Calcita (CaCO<sub>3</sub>).

- iii) Minoritários: Os minoritários, que podem ser TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrO, F e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, PbO, CdO, BaO, TiO<sub>2</sub> e Cl estão presente ao cimento em forma de óxido e são adicionados como estabilizadores de fases, mineralizantes etc. Dos elementos detectados pelo ICP, pertencentes ao grupo dos anfóteros (Sb, Al, Cu, Cr e Zn), apenas Al, Cu, Cr e Zn foram identificados por fluorescência de raios-X (FRX). Enquanto isso, entre os elementos oxianions (B, Mo, Ni, V), somente Mo, Ni e V foram detectados pelo FRX. Por outro lado, entre os elementos catiônicos (Ba, Bi, Co, La, Li, Sr, Sc, Tl e Ti), somente Ba, Co, La (apenas para cimentos G), Sr e Ti foram identificados pelo FRX.

Essa discrepância pode ser atribuída à maior sensibilidade do ICP em comparação com a limitação de concentração do método FRX. O FRX possui um limite de detecção entre 12 – 350 ppm, variando entre os elementos, ou seja, apresenta limites de detecção muito sensíveis para a maioria dos oligoelementos (MCCOMB *et al.*, 2014). Além disso, para uma precisão adequada das análises, a técnica requer a disponibilidade de padrões de calibração que se aproximem da composição e características físicas das amostras (SKOOG *et al.*, 2002).

- iv) Silicatos e aluminatos: Pesquisas relatam que a concentração dos metais é encontrada preferencialmente nas fases aluminoferrita, exceto vanádio, cromo e chumbo, que foram distribuídos igualmente nas fases aluminoferrita e silicato (BHATTY, 1995). Estudos sugerem que Ba<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup> podem substituir o cálcio no C<sub>2</sub>S, enquanto o Zn tem afinidade preferencial pela C<sub>3</sub>S. Por outro lado, o cromo no estado Cr<sup>3+</sup> se assemelha ao Fe<sup>3+</sup> em tamanho iônico e covalência, concentrando-se em C<sub>4</sub>AF ou C<sub>3</sub>A. Elementos como Mn, Cu, Sb, Co e Ni têm a fase C<sub>4</sub>AF como principal retentora (BHATTY, 1995).

Adicionalmente, os resultados da calorimetria indicam que a Solução 4 é capaz de modificar a cinética de hidratação, influenciando o pico do silicato e inibindo o pico dos aluminatos. Isso sugere que os CPTs detectados em maior quantificação podem ser resultantes da quebra de ligações existentes nos silicatos e aluminatos. Essas observações contribuem para uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de liberação e reatividade dos metais presentes nos materiais estudados.

### 5.2.2. CPTs e riscos à saúde

Os CPTs representam riscos à saúde humana devido à sua persistência na natureza e à propensão de acumulação nos sistemas biológicos (BELATO, 2013; SATO, 2004). Dessa forma, será apresentado correlações dos efeitos de alguns CPTs para o meio ambiente e para o ser humano.

No ambiente aéreo, o bário se apresenta principalmente na forma de partículas geradas pela queima de carvão, óleo diesel e pela incineração de resíduos (OMS 2001). A ingestão de sais solúveis de bário pode desencadear processos celulares perigosos, como a paralisia hipocalêmica, levando à parada respiratória e cardíaca (OSKARSSON, 2015). Estudos em animais demonstraram que a biodisponibilidade da barita pode aumentar no trato gastrointestinal superior quando o ácido clorídrico (HCl) presente no estômago se dissolve e solubiliza o BaSO (MCCAULEY e WASHINGTON 1983; STOEWESAND *et al.* 1988). Esse aumento da toxicidade é resultante da liberação direta de Ba<sup>2+</sup> na corrente sanguínea.

Com o sangue apresentando pH 7,4, levemente básico (KELLUM, 2000), e considerando os resultados de lixiviação que detectam a presença de Ba em todas as metodologias, inclusive em pH variado com maior lixiviação em pH < 7 e, estudos que indicam que a toxicidade dos compostos de bário, tanto para exposição aguda como crônica (vide *infra*), está relacionada à sua solubilidade (BHOELAN *et al.* 2014). Essas informações sugerem um possível risco para trabalhadores de uma cimenteira expostos por longos períodos.

Em relação ao Cromo, os efeitos prejudiciais do cromo em humanos estão associados à sua forma hexavalente. A toxicidade do cromo inclui necrose hepática, nefrites e irritação gastrointestinal (ATHAR e VOHORA, 1995). O Cr<sup>+6</sup> também pode causar úlceras cutâneas, nasais e mucosas, além de dermatite por contato. A ingestão oral de cromo (VI) pelo suco gástrico também pode desencadear uma resposta

semelhante. Além disso, o cromo possui efeitos cancerígenos potentes em seres humanos e outros animais (O'BRIEN *et al.*, 2003).

O pH ácido do suco gástrico humano, com pH gástrico de 2-3 devido à presença de HCl (FREEMAN,1978), pode favorecer a lixiviação do cromo, que demonstrou maior lixivabilidade em condições ácidas. Essas informações ressaltam a importância de estudos para compreender os potenciais consequências para os trabalhadores da indústria durante a manipulação e inalação do cimento ao longo do tempo.

O Antimônio (Sb) pode existir em vários estados de oxidação (-III, 0, +III e +V) no ambiente natural, foi designado como poluente prioritário de investigação pela União Europeia e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1979). A contaminação por Sb é reconhecida como uma ameaça global, com crescente preocupação à medida que mais informações sobre seu comportamento geoquímico e toxicidade ambiental se tornam disponíveis (FILELLA *et al.*, 2002; WU *et al.*, 2011)

Altos níveis de Sb no ecossistema aquático podem causar danos graves à saúde humana, sendo reconhecido como um elemento genotóxico. O composto  $Sb_2O_3$  é considerado um possível carcinógeno humano (Grupo 2B) (UNGUREANU *et al.*, 2015). As principais vias de exposição humana ao Sb incluem o ar, a água potável e a ingestão de alimentos (BELZILE *et al.*, 2011; MUBARAK *et al.*, 2015).

Os resultados dos testes metodológicos de lixiviação (Tabela 44), indicam que os valores estão muito acima do limite máximo de quantificação estabelecido pela USEPA (2004), que é de 0,0056 mg/L. Essa situação levanta preocupações quanto aos potenciais prejuízos à saúde dos manipulantes de cimento ao longo do tempo.

Os efeitos biológicos do estrôncio estão relacionados com a sua semelhança química com o cálcio e outros elementos do Grupo 2A da tabela periódica (KREFTING *et al.*,1993). Devido à sua semelhança com o cálcio e ao seu comportamento de busca óssea, o estrôncio acumula-se em alto grau nos ossos, pode deslocar o cálcio nos processos metabólicos dos tecidos rígidos e, em altas concentrações, interfere no desenvolvimento ósseo normal (VERBERCKMOES *et al.*, 2003 ).

Em 2012, os EUA lançaram a edição do Drinking Water Standards and Health Advisories , que relatou que a dose de referência (RfD) de Sr era de 0,6 mg/kg/dia e o valor recomendado para a saúde ao longo da vida era de 4,0 mg/L (USEPA, 2012 ). Sendo assim, as doses encontradas do Sr provenientes dos testes ultrapassaram os

valores limites acumulados (Tabela 46). Desse modo, os resultados sugerem que a depender da forma de exposição do trabalhador, associado a fatores que potencializam a lixiviação, a exposição pode se tornar uma grande ameaça a saúde humana, mais estudos devem ser realizados.

Quanto ao Tálíio, embora seja um elemento altamente tóxico, o tálíio é estudado em um grau muito menor do que outros elementos tóxicos, como o chumbo, o cádmio ou o mercúrio. Isto ocorre principalmente porque o TI muitas vezes não é detectado pelos métodos analíticos clássicos, que tendem a ter baixa sensibilidade para o TI do que para outros elementos (CHEAM *et al.*, 1995).

Estudos em pessoas que ingeriram grandes quantidades de tálíio durante um curto período relataram vômitos, diarreia, queda temporária de cabelo e efeitos no sistema nervoso, pulmões, coração, fígado e rins( ENVIROTOOLS, 2002 ).

De acordo com a Portaria Suíça sobre Qualidade do Ar (1985), a taxa de precipitação de tálíio está restrita a 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ . A orientação canadense para os níveis de tálíio no solo (em usos agrícolas, residenciais/parques, comerciais e industriais) é estabelecida em 1 mg/kg, enquanto para ambientes aquáticos de água doce, a recomendação é de 0,8  $\mu\text{g}/\text{L}$  (CCME, 2003). Portanto, os resultados indicam não apenas um potencial risco para a saúde humana, mas também para a vida aquática, uma vez que os dados de lixiviação do tálíio excederam os limites estabelecidos pelas diretrizes canadenses. Recomenda-se a condução de estudos adicionais, visto que são escassos os dados disponíveis sobre os efeitos da ingestão prolongada de níveis de tálíio.

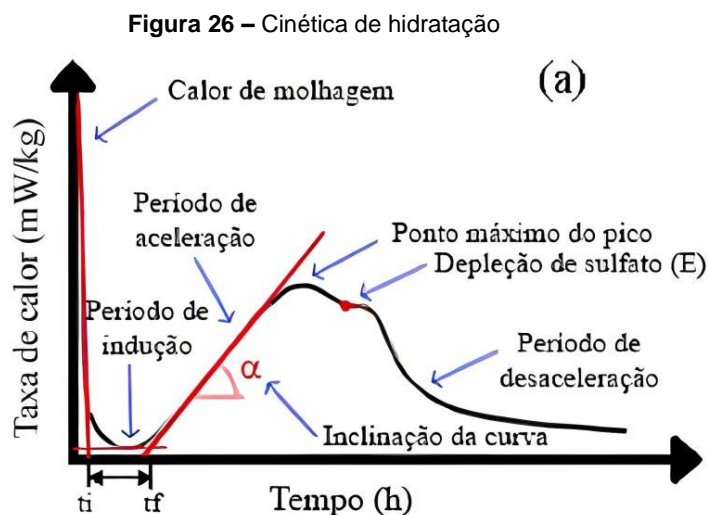
Em suma, a análise dos CPTs, como bário, cromo, antimônio, estrôncio e tálíio, evidencia sua presença e potencial risco tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. A persistência desses elementos na natureza, aliada à propensão de acumulação nos sistemas biológicos, destaca a importância de compreender as correlações entre a lixiviação dos compostos provenientes do cimento e seus efeitos adversos. Dessa forma, diante das evidências apresentadas, torna-se imperativo conduzir estudos mais aprofundados sobre os impactos desses CPTs, especialmente no contexto ocupacional na indústria cimentícia, para desenvolver estratégias eficazes de mitigação e proteção da saúde humana e ambiental.

### 5.3. ETAPA 3 – PROPOSTA DE MÉTODO QUANTITATIVO DOS CPTs POR MEIO DE ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Com base nos testes conduzidos nas etapas 1 e 2, desenvolveu-se um método de quantificação dos Compostos Potencialmente Tóxicos (CPTs).

O objetivo do método foi desenvolver um programa experimental para a análise da lixiviação de compostos potencialmente tóxicos (CPTs) em cimentos anidros, a fim de analisá-los por meio de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para orientar a pesquisa exploratória, foram formuladas duas hipóteses principais. A primeira considera que a solução lixiviante, seja água deionizada ou uma combinação de ácidos com pH superior a 3, sugeridos pelas normas, promove a hidratação do cimento anidro, garantindo o encapsulamento dos CPTs e, conseqüentemente, dificultando a real quantificação desses compostos. A segunda hipótese propõe que, em condições de pH inferior a 1, a formação dos produtos hidratados é retardada ou desestabilizada, permitindo que os CPTs possam ser lixiviados antes de serem encapsulados. Por essa razão, a Etapa 1 foi conduzida para explorar soluções com pH inferior a 1, utilizando diferentes combinações de reagentes.

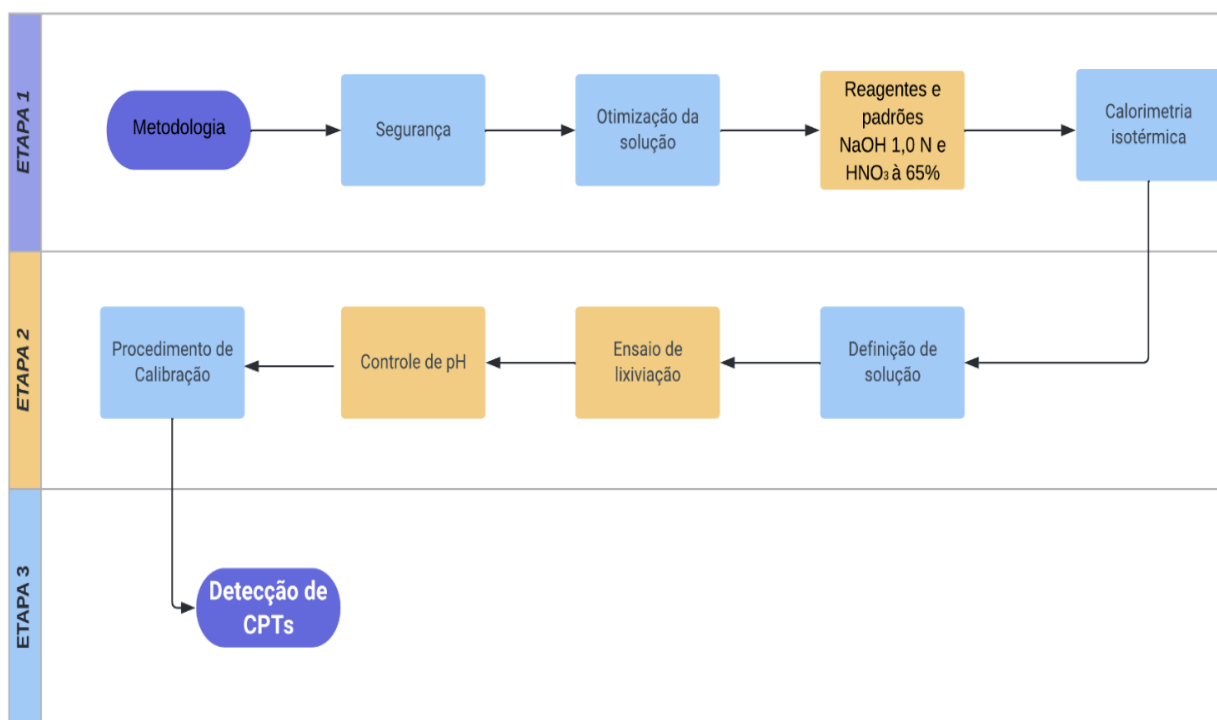
A partir da primeira etapa, observou-se que a cinética da hidratação com uma solução de pH inferior a 1 resultou no atraso da formação dos produtos hidratados, com um tempo de indução prolongado e um tempo inicial de pega superior a 14 horas. Esses resultados desempenharam um papel crucial no desenvolvimento do método de lixiviação, pois indicaram que, ao prolongar o tempo de indução e o tempo inicial de pega, existe a possibilidade de os CPTs serem lixiviados antes de serem encapsulados pelas fases hidratadas. A representação gráfica da cinética de hidratação pode ser visualizada na **Figura 26**.



Fonte – Adaptado de Bullard *et al.* (2011)

O procedimento experimental proposto será detalhado nos tópicos a seguir. Um resumo das etapas é apresentado no fluxograma (Figura 27).

**Figura 27 – Fluxograma de proposta de método de lixiviação.**



Fonte – A autora (2023)

### **5.3.1. Avaliação do estágio de hidratação do cimento durante a manipulação do ensaio de lixiviação**

Durante a realização do ensaio de lixiviação para os cimentos anidros, a ausência de informações concernentes ao estágio de hidratação do cimento durante a execução deste ensaio foi identificada como uma lacuna e investigada por meio de testes de variação de pH (5.1). Com base nessas lacunas identificadas e nos testes preliminares conduzidos, propõe-se o seguinte procedimento:

#### *5.3.1.1. Preparo da solução*

A solução escolhida foi designada para cumprir o objetivo de prolongar o período de indução. Isso se traduz no atraso da formação dos hidratos C-S-H e etringita, resultando na redução da probabilidade de encapsulamento dos CPTs na matriz de cimento. Sob essa perspectiva, a intenção é que a solução atenda à necessidade de estender o período de indução do estágio de hidratação, assegurando que os hidratos sejam formados após um período mínimo de 20 horas, tempo estipulado para haver o equilíbrio entre a amostra e a solução lixiviante.

O pH sugerido nessa metodologia que prolongue o estágio de indução, é entre 0,65 e 0,70. Mas, é essencial combinar um ácido e uma base, já que somente o uso de ácido tem o potencial de modificar a curva de hidratação, podendo levar a degradação. Adicionalmente, reagentes como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) não são recomendados, pois também alteram a curva de hidratação, mesmo quando combinados com uma base. A sugestão é optar por reagentes como ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), justificados pela compatibilidade entre esses elementos químicos e ácidos para uma melhor lixiviação (conforme indicado na Tabela 12).

Além disso, a solução deve apresentar uma proporção correspondente a 10 vezes a massa da amostra (S:L = 1:10). Essa determinação foi estabelecida e justificada detalhadamente no tópico 2.3.2.4. Relação amostra: líquido.

#### *5.3.1.2. Agitação*

As amostras devem ser agitadas a uma velocidade de 14.000 rotações por minuto durante 1 minuto, seguido por um aumento na rotação para 21.000 rotações

por minuto por mais 1 minuto, totalizando um período de mistura de 2 minutos. Após essa etapa, os testes devem ser realizados para medir os valores de pH pós-mistura.

#### 5.3.1.3. *Calorimetria isotérmica*

Após a agitação das amostras com as soluções, uma quantidade de 6 a 7 gramas da mistura resultante é transferida para as ampolas, as quais são então colocadas em um calorímetro para a realização do ensaio, que se estenderá por um período de 72 horas.

Durante a análise dos resultados obtidos, é crucial observar se a solução com pH escolhido efetivamente prolongou o período de indução sem comprometer a curva de hidratação. Se for identificado que ocorreu alguma alteração da curva de cinética de hidratação, é necessário proceder ao ajuste do pH da solução.

#### **5.3.2. Proposta de método de lixiviação para matrizes cimentícias anidras**

A partir dos resultados da solução adequada dos ensaios de calorimetria, 3 soluções semelhantes para cada amostras serão preparadas em béquer de 250 ml previamente descontaminado com HNO<sub>3</sub> (seguir 5.3.1.1). As quantidades de HNO<sub>3</sub> e NaOH deverão ser determinadas em testes de triagem anteriores aos testes de lixiviação.

A razão L/S deve ser de  $10 \pm 0,3$  ml/g (10:1) e as suspensões deverão ser submetidas durante  $19 \pm 1$  horas ao agitador. Aferir pH antes da filtragem. Em seguida dividir a lixiviação em 3 etapas:

O teste 1, as amostras são misturadas no próprio béquer com movimentos circulares. Os testes 2 e 3, as amostras são agitadas a rotação por minuto de 14.000 durante 1 minuto e depois a uma rotação de 21.000 por mais 1 minuto, totalizando 2 minutos de mistura. Todos os testes foram medidos os pHs pós mistura. E, somente o teste 3 deverá ser acidificado novamente pós mistura com ácido nítrico preparado à 50%, e cada amostra à 2%.

Posteriormente, todas as misturas deverão ser agitadas mecanicamente em um misturador com velocidade de 230 rpm, durante 19 horas a 25 °C. Por fim, após esse período, a mistura é filtrada utilizando filtro seringa e, transferidas para tubos tipo Falcon. As amostras serão mantidas sob refrigeração a 4°C até a amostra ser analisada por ICP OES (9800 Series, Shimadzu).



#### 5.3.2.1. *Segurança*

Em relação aos cuidados relacionados a contaminação dos béqueres, utilizar métodos de descontaminação com ácido nítrico diluído a 10% em 24 horas antes da realização dos ensaios.

#### 5.3.2.2. *Vasos de extração*

Para até 10 g de material e 100 ml de lixiviante, béquer de 250 ml pode ser apropriado.

#### 5.3.2.3. *Reagentes e padrões*

Solução de extração: adicionar NaOH 1,0 N e HNO<sub>3</sub> à 65% .

#### 5.3.2.4. *Controle de qualidade*

Realizar medidas de pH antes da lixiviação, durante os primeiros 15 minutos, após parada do agitador horizontal (sem filtrar) e após a acidificação.

**NOTA:** A medição de pH deve ser realizada dentro de 15 minutos após o eluato, mistura sólido + líquido após a lixiviação, para evitar neutralização da solução após à exposição com o CO<sub>2</sub> ou filtragem.

Material retido: Submeter a fração sólida à secagem em estufa em temperatura até 38°C. Posteriormente, homogeneizar em moinho e acondicionar em dessecador até as análises químicas necessárias. Sugere-se análises de DRX e FRX.

#### 5.3.2.5. *Procedimentos para calibração do ICP OES – Potenciais compostos no clínquer/matriz de cimento*

Recomenda-se determinados comprimentos de onda de cada elemento a partir da sensibilidade e aceitabilidade do equipamento (Tabela 48). Ratificam que outros comprimentos podem ser utilizados devido às necessidades específicas de cada análise.

**Tabela 48-** Tabela de R, limite de quantificação e limite de detecção

Elemento	Comprimentos de onda (nm)	R <sup>2</sup>	Limite de detecção estimado (µg/L)	Limite de quantificação estimado (µg/L)
Ag	328,068	0,9972	6,05E-04	0,0020
Al	394,403	0,9996	0,0476	0,1588
B	249,678	0,9995	5,72E-04	0,0019
Ba	233,527	0,9992	4,02E-05	0,0001
Bi	223,061	0,9996	0,0123	0,0411
Cd	326,106	0,9997	0,0296	0,0988
Co	228,616	0,9993	5,55E-04	0,0019
Cr	205,552	0,9992	6,29E-04	0,0021
Cu	213,598	0,9994	8,40E-05	0,0003
Ga	294,364	0,9994	0,0042	0,0140
In	230,606	0,9979	0,0067	0,0223
La	408,672	0,9995	4,71E-04	0,0016
Li	323,261	0,9995	0,0570	0,1900
Mn	260,569	0,9981	1,74E-04	0,0006
Ni	341,476	0,9991	0,0034	0,0112
Pb	405,783	0,9993	0,0048	0,0160
Sb	206,833	0,9993	0,0034	0,0114
Sr	216,596	0,9991	0,0068	0,0227
Tl	276,787	0,9994	0,0115	0,0383
V	292,402	0,9994	3,89E-04	0,0013
Zn	206,200	0,9991	0,0016	0,0052

Fonte – A autora (2023)

Para a realização da calibração, se for realizada com um padrão de curva multielementar (Tabela 49), não é necessário realizar diversas curvas em balões (para não haver interferências). Fazer 8 pontos variando a intensidade do líquido padrão, diluindo no balão apropriado a curva de calibração.

Tabela 49- Calibração do ICP para leitura

Pontos	Volume pipeta	Unid.	Concentração	Balão	Calibração
1	10	µl	0,01 ppm	100 ml	Padrão multielementar
2	50	µl	0,05 ppm	100 ml	
3	50	µl	0,2 ppm	25 ml	
4	100	µl	0,4 ppm	25 ml	
5	200	µl	0,8 ppm	25 ml	
6	500	µl	2 ppm	25 ml	
7	750	µl	3 ppm	25 ml	
8	2500	µl	10 ppm	25 ml	
9	3750	µl	15 ppm	25 ml	
10	5000	µl	20 ppm	25 ml	
11	10	µl	0,01 ppm	100 ml	Curva unitária para Sb, La, V
12	50	µl	0,05 ppm	100 ml	
13	50	µl	0,2 ppm	25 ml	
14	100	µl	0,4 ppm	25 ml	
15	200	µl	0,8 ppm	25 ml	
16	500	µl	2 ppm	25 ml	
17	750	µl	3 ppm	25 ml	
18	2500	µl	10 ppm	25 ml	
19	3750	µl	15 ppm	25 ml	
19	5000	µl	20 ppm	25 ml	

Fonte – A autora (2023)

Após a finalização da calibração, as amostras mantidas sob refrigeração a 4°C deverão ser acidificados a 2% para serem lidas no ICP OES (9800 Series, Shimadzu).

#### 5.1.1.3. Resumo

É importante ressaltar que a metodologia proposta tem como objetivo estabelecer um procedimento específico para a lixiviação do cimento anidro, considerando a interação da partícula de cimento com seres humanos e o meio ambiente. Por exemplo, a inalação da partícula por trabalhadores da indústria e seu contato com um ambiente propício à solubilização de CPTs no organismo (estômago, corrente sanguínea e outras regiões ácidas), bem como sua liberação em forma de partículas no meio ambiente ácido (chuva ácida, aterros, solos ácidos contaminados por processos industriais ou resíduos químicos), o cimento anidro pode sofrer

processos de lixiviação que liberam substâncias potencialmente tóxicas. Essa metodologia consegue detectar o CPT e sua máxima solubilização no cenário mais crítico. Sendo assim, a metodologia é promissora visto a necessidade de potencialidade para os próximos 30 anos de coprocessamento de resíduos e utilização de MSC que contém CPTs.

## **6. CONCLUSÕES**

O objetivo da pesquisa foi propor método de quantificação de compostos potencialmente tóxicos aplicado à cimento anidro por meio de ensaios de lixiviação. Os resultados mais importantes são elencados:

### **a) Com relação a Etapa 1:**

Com base na análise dos experimentos torna-se evidente a notável variação na cinética de hidratação entre os diferentes tipos de cimentos, apesar do uso da mesma solução. O atraso no pico de indução, passando de aproximadamente 2 horas para cerca de 7 horas na Solução 4 em comparação com água Milli-q, ressalta a influência do ambiente químico na atividade de hidratação dos cimentos. Além disso, os resultados sugerem que a solução proposta foi capaz de modificar o pico relacionado ao silicato e a cinética de hidratação.

Observa-se uma relação interessante entre o tempo de início dos picos representativos dos silicatos presentes nos cimentos e seu teor. Enquanto a maioria dos cimentos exhibe esse primeiro pico em torno de 15 horas, C2P-P e CPV mostram esse fenômeno por volta de 28 horas, indicando uma possível correlação do prolongamento do tempo de pega com um maior teor dos silicatos. Sugere-se, portanto, um ajuste da solução proposta para cada tipo de cimento.

A influência do pH na depleção do sulfato e na hidratação do  $C_3A$  remanescente também se destaca, sugerindo que a remoção de íons de cálcio pode desempenhar um papel crucial nesses processos. Além disso, a ausência de picos subsequentes e a diminuição gradual do fluxo de calor indicam fortemente a degradação das amostras após o primeiro pico, sugerindo um processo de deterioração ao longo do tempo.

Esses resultados ressaltam a complexidade da interação entre a composição mineralógica do cimento, as condições ambientais e os processos de hidratação. Essas informações são cruciais para a proposta de uma metodologia otimizada para estudos de lixiviação de CPTs.

**b) Com relação a Etapa 2:**

No que concerne aos ensaios de lixiviação, o método adotado demonstrou capacidade para analisar 11 metais, e ao comparar os resultados de quantificação obtidos pela TCLP e pelo método empregado neste estudo, foi observada uma quantificação mais precisa após o refinamento do procedimento metodológico.

Observou-se a ausência de detecção dos metais Al, Bi, In, La, Li, Sr, Tl, V durante a realização dos procedimentos estabelecidos pela norma TCLP. Entretanto, mediante a adoção do procedimento proposto, tornou-se viável a detecção desses elementos.

Em geral, a metodologia proposta revelou quantidades mais significativas de elementos detectados, indicando que os métodos utilizados nesses testes foram eficazes na promoção de uma maior solubilidade. Isso sugere que esses métodos consideraram vários parâmetros que influenciam a lixiviação, como a técnica de agitação, a relação entre a amostra e o líquido (S/L), o pH da solução e os reagentes empregados.

É crucial notar que os fatores relacionados ao pH da solução e aos reagentes desempenharam um papel crucial na modificação da cinética de hidratação do cimento, conforme discutido no tópico 5.1.2 sobre a avaliação do estágio de hidratação do cimento durante o ensaio de lixiviação. O prolongamento do tempo de indução, e conseqüentemente do tempo de pega dos cimentos, juntamente com a alteração na curva cinética devido à solução proposta, contribuiu para uma maior lixiviação dos elementos.

Por outro lado, os elementos lixiviados de acordo com normas como a TCLP (Teste de Lixiviação de Precipitação Tóxica) e outras, que têm um intervalo de pH da solução entre 3 e 5, apresentaram valores baixos de detecção. Isso pode estar associado à formação de fases hidratadas, como o C-S-H e a etringita, que, quando hidratadas, tendem a encapsular os elementos potencialmente tóxicos.

Esses resultados ressaltam a importância de considerar uma variedade de parâmetros e condições durante os testes de lixiviação, uma vez que esses fatores têm impacto direto na solubilidade dos elementos e na capacidade deles de se tornarem potencialmente móveis e nocivos no ambiente. É fundamental compreender como os diferentes métodos e condições afetam a hidratação do cimento e a subsequente liberação de elementos para desenvolver estratégias mais eficazes de

controle e gerenciamento ambiental na indústria da construção. Especialmente considerando o crescente uso do coprocessamento de resíduos como uma estratégia para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>.

**c) Em relação a Etapa 3:**

Sugere-se que o procedimento proposto pode otimizar a detecção de metais, embora estudos adicionais sejam necessários para reduzir o pH durante o ensaio de lixiviação, visando aprimorar ainda mais essa detecção. A utilização desse método pode efetivamente quantificar CPTs, oferecendo uma abordagem específica para que as indústrias cimenteiras avaliem a viabilidade do uso de resíduos coprocessados na produção de cimento. Isso pode trazer benefícios ambientais e econômicos significativos, promovendo a sustentabilidade e contribuindo para a redução das emissões de CO<sub>2</sub>.

Ressalta-se que novos estudos devem ser realizados para melhor investigar a otimização da solução na detecção dos CPTs.

## 7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Ao final deste trabalho, percebeu-se a necessidade de diversos outros estudos que corroborem para a evolução do método de lixiviação. Por isso, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- Ensaio de calorimetria para adequar a relação ácido/base da solução lixiviante para cimentos CP II;
- Acidificação do eluato (mistura do cimento com a solução lixiviante) a intervalos regulares de seis horas com o propósito de restringir o aumento pH, mantendo-o abaixo de 4.
- Utilizar método de calibração externa para parâmetros analíticos, limite de detecção (LD) ( $3\sigma/s$ ) e limite de quantificação (LQ) ( $10\sigma/s$ ), determinados através da leitura de 10 brancos.
- Sugere-se análises de DRX e FRX das amostras sólidas retidas.

## 8. REFERÊNCIAS

- ALBERT, B., Guy, B., Damidot, D. (2006). Water chemical potential: a key parameter to determine the thermodynamic stability of some cement phases in concrete? **Cement and Concrete Research**, 36(5), 783-790.
- AL-DHAMRI, H., Melghit, K. (2010). Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker. **Journal of Hazardous Materials**, 179(1–3), 852–859.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. (2022a). Hydration and interactions between pure and doped C3S and C3A in the presence of different calcium sulfates. **Cement and Concrete Research**, 159, 106893.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. (2022c). The role of sodium and sulfate sources on the rheology and hydration of C3A polymorphs. **Cement and Concrete Research**, 151, 106639.
- ANDRADE, F. R. D. et al. (2003). Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. **Cement and Concrete Research**, 33(1), 63-71.
- ARANDA\*, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G.; LEÓN-REINA, L. (2012). Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 74(1), 169-209.
- ARFALA, Y. et al. (2018). Assessment of heavy metals released into the air from the cement kilns co-burning waste: Case of Oujda cement manufacturing (Northeast Morocco). **Sustainable Environment Research**, 28(6), 363-373.
- ASSARASSON, E.R. Rydberg. (1956). Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica. *J. Phys. Chem.* 60, 397–404.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). (2002). Boletim Técnico – Guia Básico de Utilização do Cimento Portland. ABCP, 27 p. Disponível em: [http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2009/12/BT106\\_2003.pdf](http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2009/12/BT106_2003.pdf). Acesso em: Jul. de 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (2004a). ABNT NBR 10004: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (2004b). ABNT NBR 10005: Lixiviação de Resíduos – procedimento. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (2004c). ABNT NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (2004d). ABNT NBR 10007: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro: ABNT.
- ATHAR, M., & Vohora, S.B. (1995). Heavy metals and environment. In: **Man and environment series** (Ed: P.K Ray). Wiley Eastem Ltd. New Delthi. pp. 1-195.
- BARNES, P., Bensted, J. (2002). Structure and performance of cements. **CRC Press**.



- BARTH, E.F.; PERCIN, P. Stabilization and Solidification of hazardous wastes - Pollution technology review. V. Park Ridge, Noyes Data, 1990.
- BEIYUAN, J., Tsang, D. C. W., Valix, M., Zhang, W., Yang, X., Ok, Y. S., Li, X. D. (2017). Selective dissolution followed by EDDS washing of an E-waste contaminated soil: Extraction efficiency, fate of residual metals, and impact on soil environment. *Chemosphere*, 166, 489–496.
- BELATO, Mariana Natale. Análise da geração de poluentes na produção de cimento Portland com o coprocessamento de resíduos industriais. 2013.
- BELZILE, N., Chen, Y.W., Filella, M. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.* 57(1), 125–176.
- BENTLY, J. D., Jeffery, J. W., Taylor, H. F. W. (1952). Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress. **Magazine of Concrete Research**, 4(11), 49–54.
- BERARDI, R.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. Matrix stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals. *Waste Management*, v. 17, n. 8, p. 535-540, 1998.
- BERNAL, J. D., Jeffery, J. W., Taylor, H. F. W. (1952). Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress. **Magazine of Concrete Research**, 4(11), 49–54.
- BERRY, E. E., MacDonald, L. P. (1975). Experimental burning of used automotive crankcase oil in a dry-process cement kiln. **Journal of Hazardous Materials**, 1(2), 137-156.
- BETIOLI, A. M. et al. (2009). Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. **Cement and Concrete Research**, 39(5), 440–445.
- BHATTY JI. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. [S. l.]:Butterworth-Heinemann, 2019.
- BHATTY, I. A., Miller, F. M. (2011). Cement clinker production: Assessment of energy savings and CO<sub>2</sub> emissions mitigation. In **Innovations in Portland Cement Manufacturing** (pp. 161-187). Elsevier.
- BHATTY, J. I. (1995). Role of minor elements in cement manufacture and use.
- Bhoelan BS, Stevering CH, van der Boog ATJ, van der Heyden MAG (2014) Barium toxicity and the role of the potassium inward rectifier current. *Clin Toxicol (Phila)* 52(6):584–593. <https://doi.org/10.3109/15563650.2014.923903>
- BHOELAN, B.S., Stevering, C.H., van der Boog, A.T.J., van der Heyden, M.A.G. (2014). Barium toxicity and the role of the potassium inward rectifier current. *Clin Toxicol (Phila)* 52(6), 584–593. <https://doi.org/10.3109/15563650.2014.923903>.
- BOGUE, R. H. (1929). Calculation of the compounds in Portland cement. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, 1(4), 192–197.
- BONHOURE, I., Wieland, E., Scheidegger, A. M., Ochs, M., Kunz, D. (2003). EXAFS study of Sn(IV) immobilization by hardened cement paste and calcium silicate hydrates. **Environmental Science and Technology**, 37(10), 2184–2191.
- BREHM, F. A. KULAKOWSKI, M. P.; EVALDT, D. C.; MORAES, C. A. M.;

- PAMPANELLI, A.B. Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 15-27, abr./jun. 2013.
- BULLARD, J. W. (2007). Approximate rate constants for nonideal diffusion and their application in a stochastic model. **Journal of Physical Chemistry A**, 111, 2084-2092.
- FRANÇOZO DA, Y. et al. (2021a). Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. **Journal of Hazardous Materials**, 403, 123692.
- DA, Y. et al. (2021b). Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. **Construction and Building Materials**, 268, 121216.
- DE LA TORRE, A. G., Bruque, S., Aranda, M. A. G. (2001). Rietveld quantitative amorphous content analysis. **Journal of Applied Crystallography**, 34(2), 196-202.
- DE SENA COSTA, B. L. et al. (2017). Silica content influence on cement compressive strength in wells subjected to steam injection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 158, 626-633.
- DELL'ORSO, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Piga, L. (2012). Evaluation of the leachability of heavy metals from cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 1-8.
- DEOLALKAR, S. B. (2016). **Innovations in Portland cement manufacturing**. CRC Press.
- DIAZ CASELLES, L. et al. (2021). Immobilization of molybdenum by alternative cementitious binders and synthetic C-S-H: An experimental and numerical study. **Science of the Total Environment**, 789.
- DILIBERTO, C., et al. (2018). A zero-waste process for the management of MSWI fly ashes: production of ordinary Portland cement. *Environmental technology*.
- DWECK, J.; PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M. Study of a brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. **J Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 121-127, 2008.
- EC – European Commission. (n.d.). “Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste”. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/2000/L/02000L0076-20001228-en.pdf>. Acesso em: 01 de Jul. de 2010.
- ENVIROTOOLS FACTSHEETS. Factsheets on Thallium. (available at <http://www.envirotools.org/factsheets/contaminants/thallium.shtml>); 2002.
- ESPINOSA, D.C.R., Tenório, J.A.S. (2000). Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. *Resources, conservation and recycling*, v. 31, n. 1, p. 71-82.
- FAMY, C., Scrivener, K. L., Crumbie, A. (2002). What causes the grey level of C-S-H in backscattered electron images? **Cem. Concr. Res.**, 32(9), 1465–1471.
- FAN, C. et al. (2021). Characteristics and leaching behavior of MSWI fly ash in novel solidification/stabilization binders. **Waste Management**, 131, 277–285.
- FARIA, E. F. (2004). Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto

através de modelo termo-químico e modelo de dados. (Dissertação de Mestrado) Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FRANÇOZO, M.O., et al. (2019). Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas cimentícias contendo finos com potencial adsorptivo.

FREEMAN HJ, Kim YS. Digestion and absorption of protein. *Annu Rev Med.* 1978;29:99–116.

GARBOCZI, E. J., Bentz, D. P. (2001). The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model. **Cem. Concr. Res.**, 31, 1501-1514.

GLASSER FP, Marr J. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.]:Butterworth-Heinemann, 2019.

GOBBO, L. (2003). Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Geociências (IGc) - **Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo**, São Paulo.

GOUGAR, M. L. D., Scheetz, B. E., Roy, D. M. (1996). Ettringite and CSH Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Manag.*, 16(4), 295–303.

GRAMBOW, B. et al. (2020). Retention and diffusion of radioactive and toxic species on cementitious systems: **Main outcome of the CEBAMA project**. *Applied Geochemistry*, 112.

GTZ/HOLCIM. “Guidelines on CoProcessing Waste Materials in Cement Production: The GTZ- Holcim Public Private Partnership”. Holcim Group Support Ltd and Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 2006. Disponível em: <[http://www.coprocem.com/Guidelines/unterordner/guideline\\_coprocem\\_v0606.pdf/view](http://www.coprocem.com/Guidelines/unterordner/guideline_coprocem_v0606.pdf/view)>. Acesso em: jul. de 2023.

HALIM, C.E. et al. (2004). Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb (II), Cd (II), As (V), and Cr (VI) on the leaching of metals. **Cem. Concr. Res.**, 34, 1093–1102.

HANEIN, T. et al. (2016). Production of belite calcium sulfoaluminate cement using sulfur as a fuel and as a source of clinker sulfur trioxide: pilot kiln trial. **Adv. Cem. Res.**, 28(10), 643–653.

HANEIN, T. et al. (2020). Thermodynamic data for cement clinkering. **Cement and Concrete Research**, 132, 106043.

HERFORD, D. et al. (2010). The chemistry of Portland cement clinker. **Adv Cem Res**, 22(4), 187–94.

HEWLETT, P.; LISKA, M. (Ed.). (2019). **Lea's chemistry of cement and concrete**. Butterworth-Heinemann.

HEWLETT, P.; Liska, M.; Ramachandran, V. S. (2017). Handbook of carbon offset programs: **Trading systems, funds, protocols and standards**. Elsevier.

HOLANDA. Lei de Proteção do Solo - Lista de valores de qualidade do solo e da água subterrânea. [s.l: s.n.].

HOLLAND, T.J.B.; POWELL, R. (2011). An improved and extended internally

consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. **J. Metamorph. Geol.**, 29(3), 333–383.

HUA, S. et al. (2016). Atmospheric emission inventory of hazardous air pollutants from China's cement plants: temporal trends, spatial variation characteristics and scenario projections. **Atmos Environ**, 128, 1e9.

IEA- AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. (n.d.). CO2 emissions. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/industry/cement>. Acesso em: 25 julho de 2023.

INNOCENZI, Valentina et al. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, p. 92-97, 2015.

ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. (2011). Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization. S/S-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Solidification/Stabilization Team.

JANSEN, D. et al. (2011). A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. **Cement and Concrete Research**, 41(6), 602–608.

JIAN, S., et al. (2020). Potential utilization of copper tailings in the preparation of low heat cement clinker. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119-130.

JO, D., Leonardo, R.S., Cartledge, F.K., et al. (2016). Determinação do teor de gesso em cimentos Portland por termogravimetria. *J Therm Anal Calorim*, 123, 1053–1062. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5078-y>.

JOCHEM, E. (2017). Solidification/stabilization. In *Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 37-75). **Springer**.

JUEL, I. et al. (2003). A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite. **Cement & Concrete Composites**, 25, 867-872.

KALARUS, D., et al. (2019). The influence of the usage of secondary fuels for Portland clinker production on the emission value of heavy metals from cement and concrete. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p. 012008.

KARIM, Mohammad Razaul et al. Heavy metals leaching behaviour assessment of palm oil clinker. **Sains Malaysiana**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 523–530, 2018.4

KELLUM, John A. Determinants of blood pH in health and disease. *Critical care*, v. 4, p. 1-9, 2000.

KHLIFI, Imad. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.]:Butterworth-Heinemann, 2019.

KIHARA, Y. (1999). Co-processamento de resíduos em fornos de cimento: tendências. *Anais*.

KIM, J. H. et al. (2021). Utilization of recycled cement powder as a solidifying agent for radioactive waste immobilization. **Construction and Building Materials**, 289.

KIRCHHEIM, A. P. et al. (2009). Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of Materials Science**, 44(8), 2038–2045.

KREFTING ER, Frentzel K, Tessarek J, Hohling HJ. Strontium, a tracer to study the

transport of calcium in mineralizing tissues by electron probe microanalysis. *Scanning Microsc.* 1993;7: 203–207.

Komarneni, S. et al. (1988). Reactions of some calcium silicates with metal cations. **Cem. Concr. Res.**, 18,204–220.

KOSAJAN, V. et al. (2021). Municipal solid waste (MSW) co-processing in cement kiln to relieve China's Msw treatment capacity pressure. *Resources, Conservation and Recycling*, 167, 105384.

KULIK, D. A. et al. (2013). GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. **Computational Geosciences**, 17(1), 1-24.

KUMAR, S. S. et al. (2008). Impact of dust emission on plant vegetation in the vicinity of cement plant. **Environ Eng Manag J**, 7, 31e5.

KUNDU, S.; Gupta, A.K. (2008). Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *J. Hazard. Mater.*, 153, 434–443. G. Laforest, J. Duchesne, Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement, **Cem. Concr. Res.** 35 (no. 12) (2005) 2322–2332.

LAMAS, W. Q. et al. (2013). Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 19, 200–207.

LANGE, S. et al. (2020). Uptake and retention of molybdenum in cementitious systems. **Applied Geochemistry**, 119.

Lea FM, Parker TW. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.]:Butterworth-Heinemann, 2019.

LI, X. D. et al. (2001). Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, 82, 215–230.

LIN, K. L. et al. (2017). Recycling of spent catalyst and waste sludge from industry to substitute raw materials in the preparation of Portland cement clinker. **Sustainable Environment Research**, 27(5), 251–257.

LIN, Y., et al. (2012). Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. *Journal of hazardous materials*, v. 213, p. 457-465.

LIU, J. et al. (2023). Review of the Interactions between Conventional Cementitious Materials and Heavy Metal Ions in Stabilization/Solidification Processing. **Materials**, 16(9), 3444.

LOCHER, F. W. (2005). *Cement: Principles of Production and Use* Vbt Verlag Bau U. Technik.

LOTHENBACH, B. et al. (2007). Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cem. Concr. Res.**, 37, 483–491.

LOTHENBACH, B. et al. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, 38(6), 848-860.

LOTHENBACH, B. et al. (2019). Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. **Cement and Concrete**

**Research**, 115, 472-506.

LOTTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, 36(2), 209-226.

LOTTHENBACH, B.; ZAJAC, M. (2019). Application of thermodynamic modelling to hydrated cements. **Cement and Concrete Research**, 123, 105779.

LV, D. et al. (2018). Effects of Co-processing sewage sludge in the cement kiln on PAHs, heavy metals emissions and the surrounding environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 15(4).

LYNN, C.J., Dhir, R.K., Ghataora, G.S. (2018). Environmental impacts of sewage sludge ash in construction: Leaching assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 136, p. 306-314.

I. ODLER. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: P.C. HEWLETT (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition. **Arnold Publishers, London, Great Britain**, p. 241-297, 1998.

L. OPOCZKY, et al. Chemical and environmental aspects of heavy metals in cement in connection with the use of wastes. 11th Int. **Cong. on the Chemistry of Cement (ICCC)** (11–16 May 2003) Durban, South Africa, 2003.

M. OCHS, B. LOTTHENBACH, E. GIFFAUT. Uptake of oxo-anions by cements through solid solution formation: experimental evidence and modeling. **Radiochimica Acta**, 90 (no.11), 639–646, 2002.

MALVIYA, R., Chaudhary, R. (2006). Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 207-217.

MARINGOLO, V. (2001). Clíntquer coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.

MARTY, N. C. M. et al. (2018). Thermodynamic and crystallographic model for anion uptake by hydrated calcium aluminate (AFm): An example of molybdenum. **Scientific Reports**, 8(1).

MCBRIDE, B. J. et al. (2002). NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, **National Aeronautics and Space Administration**, John H. Glenn Research Center at Lewis Field.

MCCALLUM, R.I. (2005). Occupational exposure to antimony compounds. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, n. 12, p. 1245-1250

MCCAULEY, P., & Washington, I. (1983). Barium bioavailability as the chloride, sulfate, or carbonate salt in the rat. *Drug and Chemical Toxicology*, 6(2), 209–217.

MCCOMB, Jacqueline Q. et al. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, a comparative study. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 225, p. 1-10, 2014.

MEGAW, H. D.; Kelsey, C. H. (1956). Crystal structure of tobermorite. **Nature**, 177, 390-391.

MENZEL, C. A. (1935). Studies of High-pressure Steam Curing of Tamped Hollow Concrete Block, vol. 7, 1935, pp. 51e64.

- MOBASHER, N. et al. (2016). Gamma irradiation resistance of early age Ba(OH)<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-slag cementitious grouts. **Journal of Nuclear Materials**, 482, 266–277.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. (1998). An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type-V. **Sci. Total Environ.**, 224, 57–68.
- MOULIN, I. (1999). Speciation du plomb, du Cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment, Marseille, Université de Droit, d'Économie et des Sciences, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme (These).
- MUBARAK, H., Chai, L.Y., Mirza, N., et al., 2015. Antimony (Sb) - pollution and removal techniques - critical assessment of technologies. *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* 97(10), 1296–1318
- MUDD, G.M., Weaver, T.R. (2004). Environmental geochemistry of leachate from leached brown coal ash. *J. Environ. Eng.*, 130, 1514–1526. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2004\)130:12\(1514\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:12(1514)).
- NAVARRO, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., Guibal, E., 2007. Vanadium recovery from oilfly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. *Waste Manag.* 27, 425–438. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.02.002>.
- NEVILLE, A. (2011). **Properties of Concrete**. England: Pearson. NELSON E B 2006. *Well Cementing* (Elsevier) 25-235.
- O'BRIEN, T.J., Cerjak, S., Patierno, S.R. (2003). Complexities of chromium carcinogenesis: Role of cellular response, repair and recovery mechanisms. *Mutat Res.*, 533, 2-26.
- OLIVEIRA, T. V. da S. Estudo de testes de lixiviação aplicados aos resíduos perigosos solidificados/estabilizados com cimento. 2002. Dissertação. (Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2002.
- Oskarsson A (2015) Chapter 29—barium. In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M (eds) *Handbook on the toxicology of metals*, 4th edn. Academic Press, San Diego, pp 625–634
- V.R. OUHADI, R.N. YONG, M. DEIRANLOU. Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay. **Journal of Hazardous Materials**, 403, 123969, 2021.
- C.K. PARK. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, 30, 429–435, 2000.
- D. STEPHAN, Chrom. Nickel und Zink in Klinker und Zement — Einbau. Eigenschaften und Auslaugung (Chromium. Nickel and Zinc in Clinker and Cement-binding. Properties and Leaching), **University of Siegen**, 1999 (PhD-Thesis).
- F.D. PATCHEN. Reactions and properties of silica-Portland cement mixtures cured at elevated temperatures. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 219, 281-287, 1960.
- G. QI, X. LEI, L. LI, C. YUAN, Y. SUN, J. CHEN, Y. WANG, J. HAO. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 279, 777–787, 2015.

K.L. SCRIVENER, The effect of heat treatment of inner product C-S-H, **Cem. Concr.Res.** 22 (1992) 1224–1226.

PARVIZI, R., Khaki, J.V., Moayed, M.H., Ardani, M.R. (2012). Hydrometallurgical extraction of vanadium from mechanically milled oil-fired fly ash: analytical process optimization by using Taguchi design method. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 43, 1269–1276. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9709-4>.

PECCHIO, Marcelo. A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia. São Paulo, 2013.

PINTO, C.A. et al. Evaluation of S/S process of tannery waste in cement by structural and mechanical analysis. **Mat. Sci. Forum.** V.660-661, p. 1130-1136, 2010.

POLETTINI, A.; POMI, R. Modeling heavy metal and anion effects on physical and mechanical properties of Portland cement by means of factorial experiments. **Environ. Technol.**, v.24, p. 231-239, 2003.

POON, C. S.; QIAO, X. C.; LIN, Z. S. Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 10, p. 1907-1918, 2004.

R.P. PEPPLER. The system of lime, silica and water at 180 °C. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 54, 205–211, 1955.

RACT, P.G., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. (2003). Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. *Waste Management*, v. 23, n. 3, p. 281-285.

ROCHA, Sônia Denise Ferreira; DE FREITAS CUNHA LINS, Vanessa; DO ESPÍRITO SANTO, Belinazir Costa. Aspects of waste co-processing in clinker kilns. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 1–10, 2011.

S. PAPAMARKOU, et al. Vitrified medical wastes bottom ash in cement clinkerization. Microstructural, hydration and leaching characteristics. **Science of the Total Environment**, 635, 705–715, 2018.

F.N. STAFFORDA, M.D. Viquez, J. Labrincha, D. Hotz. Advances and challenges for the co-processing in Latin American cement industry. *Proced. Mater. Sci.*, 9 (2015), pp. 571-577

SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. Influence of Sn on the hydration of tricalcium aluminate, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 109, n.1, p. 273–286, 2012.

SANTOS, Marilin Mariano dos. O co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer: avaliação das emissões atmosféricas. 2003.

SARNAT JA, Marmur A, Klein M, Kim E, Russell AG, Mulholland JA, et al. Associations between source-resolved particulate matter and cardiorespiratory emergency department visits. **Epidemiology** 2006;17:S267e8.

SARTORE, L.; DEY, K. Preparation and Heavy Metal Ions Chelating Properties of Multifunctional Polymer-Grafted Silica Hybrid Materials. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 2019, 2019.

SATO, Paulo Eduardo Solak. Distribuição de elementos menores no processo de fabricação de clínquer portland. 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São



Paulo.

SCHNEIDER, M., et al. (2023). The cement plant of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, v. 173, p. 107290.

SCRIVENER, K. L.; JUÍLLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and concrete Research**, 78 (2015), p. 36 – 56.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research** 41 (2011) 651–665.

SEHAM, N., Nagib, I., Inoue, K. (2000). Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy*, 56, 269–292. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00073-6).

SHAME EG, Glasser FP. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.]:Butterworth-Heinemann, 2019.

SHIH, P.-H., et al. (2005). Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production. *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 11, p. 2110-2115.

SKOOG, D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de análise instrumental*. 5ed. São Paulo: Bookman. p. 836. 2002.

SIMÃO, L. et al. Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 109, p. 106–116, 2017.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Press Kit 2021. [S.l.]: **SNIC, 2021**. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 6 de Julho, 2023.

SOBIK-SZOŁTYSEK, Jolanta; WYSTALSKA, Katarzyna. Coprocessing of sewage sludge in cement kiln. Em: **INDUSTRIAL AND MUNICIPAL SLUDGE: EMERGING CONCERNS AND SCOPE FOR RESOURCE RECOVERY**. [S. l.]: **Elsevier, 2019**. p. 361–381. E-book. Disponível em: Acesso em: 25 maio 2023.

SOUZA P, Soares R, Anjos M, Freitas J, Martinelli A, Melo D 2012 *Brazilian J. Pet. Gas.*,6 105– 113.

SOUZA, H. M. et al. Prediction of the clinker industrial composition using minimization of Gibbs free energy. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 23-30, 2015.

STOEWSAND, G., Anderson, J., Rutzke, M., & Lisk, D. (1988). Deposition of barium in the skeleton of rats fed Brazil nuts. *Nutrition Reports International*, 38(2), 259–262.

SUN, Y.; Zhao, Y.L.; Wan, X.J.; Qiu, J.P.; Wu, P.Q.; Sun, X.J. Stabilization/solidification of lead- and cadmium-containing tailings for cemented paste backfill by using clinker-free binders. **Constr. Build. Mater.** 2022, 359, 129469.

V.S. RAMACHANDRAN, J.J. BEAUDOIN. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques, and Applications*. Norwich, New York, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS - WILLIAM ANDREW PUBLISHING, LLC, 1999.

C.D. SAUNDERS, W.A. Walker, *Strength of Oil Well Cements and Additives under High Temperature Well Conditions*, 1954, pp. 1e3. **Paper presented at AIME Petroleum Branch Meeting in San Antonio, Texas, AIME 390-G**.

G.J. VERBECK, R.A. Helmuth, *Structures and physical properties of cement pastes*,

Proceedings of the 5th International **Symposium on the Chemistry of Cement**, Tokyo, 1968, pp. 1–32.

H.F.W. TAYLOR, Hydrothermal reactions in the system CaO–SiO<sub>2</sub> –H<sub>2</sub>O and the steam curing of cement–silica products, Proc. 4th Intl. **Symp. Chem of Cement**, vol. 1, U.S. National Bureau Standards, Washington, DC, 1960, pp. 176– 232.

H.F.W.TAYLOR, J.Chem.Soc.(1950)3682–3690.

K. van BREUGEL. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement paste (II): applications. **Cem. Concr. Res.**, 25 (1995), pp. 522-530.

TAYLOR, H.F.W., 1990. **Cement Chemistry**, first ed. Thomas Telford, London.

TAYLOR, Harry FW. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 1997.

THOMAS, Jeffrey J. et al. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 12, p. 1257-1278, 2011.

TREZZA, M.A., Scian, A.N. (2007). Waste with chrome in Portland cement clinker production. *J. Hazard. Mater.*, 147, 188-196.

TSAI, S.L., Tsai, M.S. (1998). A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash. *Resour. Conserv. Recycl.*, 22, 163–176. <https://doi.org/>

U.S. EPA. METHOD 1311 - TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1311.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2023.

U.S. EPA. National Recommended Water Quality Criteria. Washington,. Disponível em: <[www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table](http://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table)>

US EPA. (2007). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 1313: Liquid-Solid Partitioning as a Function of Extract pH Using a Parallel Batch Extraction Procedure. **United States Environmental Protection Agency**.

USEPA, 1979. Toxics Release Inventory. Doc. 745-R-00-007 Washington. USEPA, DC, USA.

UTTON, C. A.; GALLUCCI, E.; HILL, J.; MILESTONE, N. B. Interaction between BaCO<sub>3</sub> and OPC/BFS composite cements at 20 °c and 60 °c. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 236–243, 2011.

UNGUREANU, G., Santos, S., Boaventura, R., et al., 2015. Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **J. Environ. Manag.** 151, 326–342.

H.A. VAN DER SLOOT. Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement–stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment . *Waste Manag.*, 22 (2) (2002), pp. 181-186

VALLS, S.; VASQUEZ, E. Leaching properties of stabilized/solidifies cement-admixtures-sewage sludges systems. **Waste Management**. v. 22. p. 37-45, 2002.

VESPA, M.R.; DAHN, R.; GROLIMUND, D.; HARFOUCHE, M.; WIELAND, E.;

SCHEIDEGGER, A.M. Speciation of heavy metals in cement-stabilized waste forms: A micro-spectroscopic study. **J. Geochem. Explor.**, v.88, p. 77-80, 2006.

VOLLPRACHT, A., Schulte, R., Windt, M., Pade, C., & Krellner, C. (2016). Magnetic properties of uranium nitride UN with an itinerant electron metamagnetic transition. *Physical Review B*, 93(8), 085117.

VON ZEMENT, Dekarbonisierung. Beton–Minderungspfade und Handlungsstrategien. Eine CO<sub>2</sub>-Roadmap für die deutsche Zementindustrie, Verein Deutscher Zementwerke eV, Düsseldorf, 2020.

YAHAYA, Y., Jun, Z., Duan, P., Zhu, S., Yun, C., 2018. Effects of pH dynamics on solidification/ stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. *J. Environ. Manag.* 207, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.042>.

WALENTA G, Fu Ilmann T, Westphal T et al. (2002) Process and Apparatus for X-ray Diffraction Characterization of a Material with Amorphous Phase. **Global Patent index EP1260812A1**.

WANG, H.R.; Zhu, Z.D.; Pu, S.Y.; Song, W.L. Solidification/Stabilization of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> contaminated soil using fly ash and GGBS based geopolymer. *Arab. J. Sci. Eng.* **2022**, 47, 4385–4400.

WANG, Lei et al. Recycling of municipal solid waste incineration fly ash for ordinary Portland cement production: A real-scale test. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, n. 12, p. 1428-1435, 2010.

WU, Kai et al. Preparation of alinite cement from municipal solid waste incineration fly ash. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 3, p. 322-327, 2012.

Wu, F.C., Fu, Z.Y., Liu, B.J., et al., 2011. Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area. *Sci.Total Environ.* 409 (18), 3344–3351.

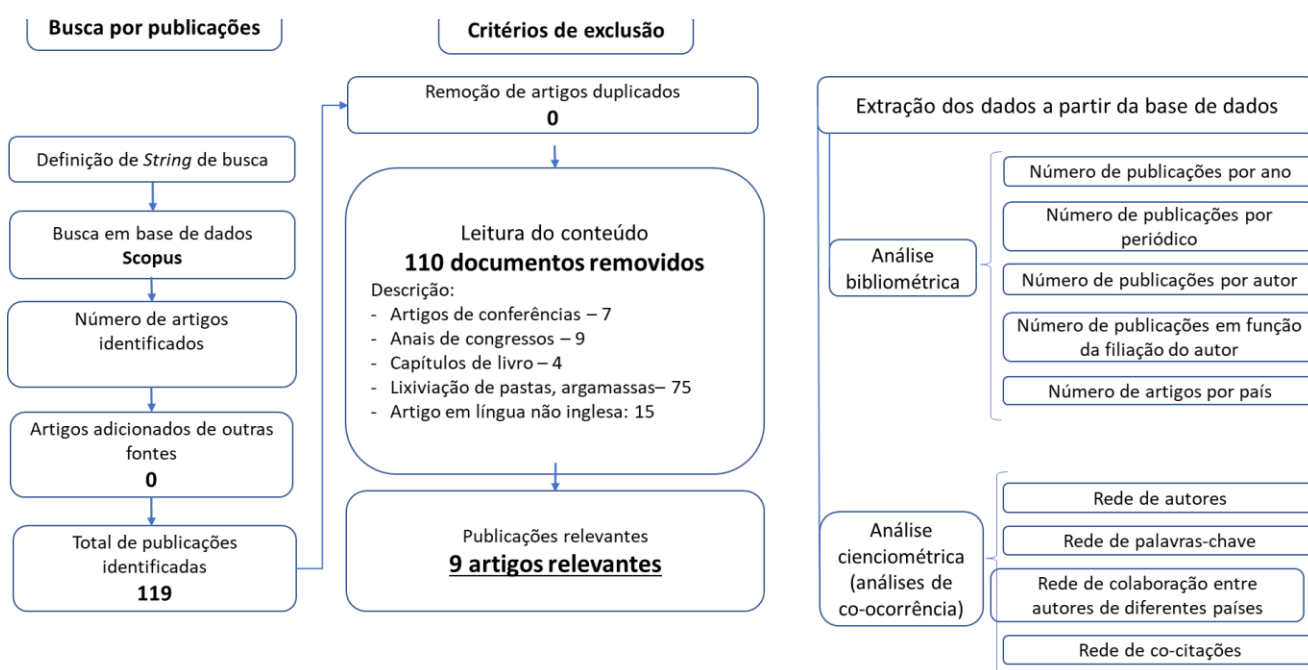
ZHANG, Zé et al. Solidificação/estabilização e avaliação de risco de metais pesados em cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos urbanos: Uma revisão. *Ciência do Meio Ambiente Total*, p. 164451, 2023.

## 9. APÊNDICE A- REVISÃO BIBLIOMÉTRICA

A quantificação dos compostos potencialmente contaminantes, é uma lacuna pouco explorada na literatura aplicado a cimento anidro. Uma das metodologias mais utilizadas para investigação e quantificação de metais perigosos e radioativos são os ensaios de lixiviação. Diante disso, realizou-se uma revisão sistemática da literatura com a finalidade de investigar as metodologias utilizadas para quantificação de elementos potencialmente tóxicos em cimento Portland anidro.

A metodologia utilizada para a revisão sistemática se divide em 5 etapas principais: (1) seleção de objetivos; (2) seleção de bases de dados; (3) identificação das palavras-chave e definição de string; (4) triagem de artigos aderentes; e por último, (5) extração de dados. O fluxograma do estudo é representado na Figura 24.

Figura 28- Análise bibliométrica



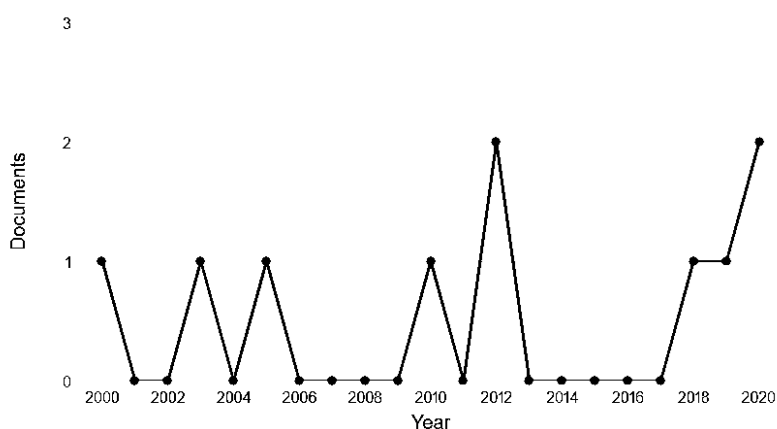
Fonte: A autora (2023)

As palavras chaves utilizadas para análise de co-ocorrência foram ( "cement portland " OR clinker AND ( leaching OR "Leaching behavior" ) AND "Heavy metals" ). A análise de co-ocorrência sobre leaching e pH, evidencia a escassez de pesquisas nesse sentido (Figura 25), sem grandes representatividades de trabalhos publicados



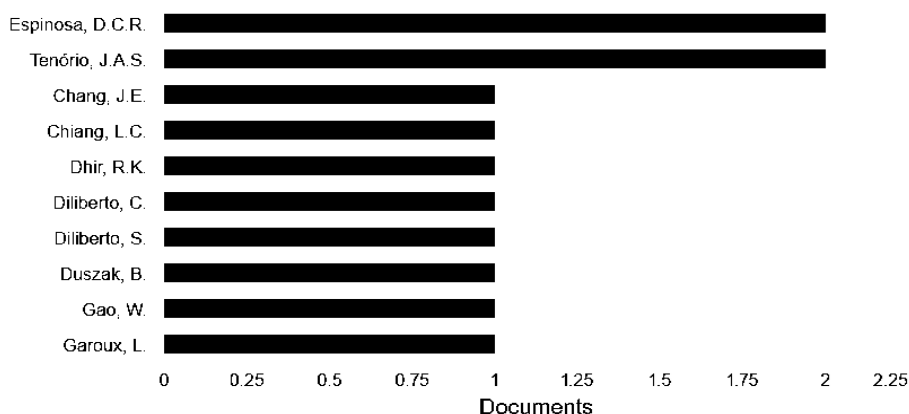
Como mostrado na Figura 26, o primeiro artigo científico sobre o assunto foi publicado em 2000. No entanto, de 2000 até 2020 poucos estudos têm sido realizado, demonstrando uma carência de investigações acerca de estudos de lixiviação em cimento anidro. Após 2020 até 2023, não houve novos estudos publicados sobre o tema. Tratando-se de documentos por autor, nota-se que há igualdade no número de artigos escritos.

Documents by year



Documents by author

Compare the document counts for up to 15 authors.



Fonte: SCOPUS (2023).

## 9.1. RESULTADO E DISCUSSÃO

Nesta seção estão descritos pontos importantes sobre o estudo bibliométrico centimétrico dos 9 artigos encontrados, levando em consideração o método de lixiviação e pH utilizados para solubilização dos metais.

ESPINOSA et al. (2000) conduziram estudos em escala de laboratório com o objetivo de investigar a viabilidade da substituição parcial de farinha crua por lama galvânica na produção de cimento. Essas misturas abrangiam concentrações de 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 5,0% e 8,0% em peso de lodo seco. Os ensaios de lixiviação foram realizados em conformidade com a Norma Brasileira (NBR, 1987a) 10.005-17, semelhante ao ensaio de lixiviação com ácido acético da EPA. Todos os resultados das análises de  $\text{Cr}^{6+}$  e cromo total para esses testes permaneceram abaixo dos limites de concentração estabelecidos para o cromo (5 mg/l).

RACT et al. (2003) estabeleceu como principal objetivo deste estudo a determinação da quantidade de incorporação de cobre (Cu) e níquel (Ni) no clínquer Portland quando uma lama galvânica contendo esses metais é adicionada às matérias-primas do clínquer. O teste de lixiviação envolveu a imersão de 100 g de briquetes triturados em 1600 ml de água deionizada, com agitação contínua durante todo o teste. O pH da solução foi monitorado e ajustado para não ultrapassar  $5,0 \pm 0,2$  por meio da adição de ácido acético 0,5N. A análise química do lixiviado revelou que a concentração de Cu na solução foi de 0,03 ppm, enquanto a concentração de Ni foi de 0,02 ppm. Portanto, ambas as concentrações de metais no lixiviado estão significativamente abaixo dos limites regulatórios estabelecidos.

WANG et al. (2010) conduziu um estudo neste artigo para avaliar a viabilidade de produzir clínquer utilizando cinzas volantes provenientes da incineração de resíduos sólidos municipais (MSWI), que foram previamente lavadas com água, juntamente com outras matérias-primas de cimento. A lixiviação dos elementos traços críticos presentes no clínquer foi examinada usando o Procedimento de Extração de Resíduos Sólidos para Toxicidade por Lixiviação (HJ/T299-2007), conforme definido pelo Departamento de Proteção Ambiental em 2007. Os clínqueres em pó (representados como w1, w2, w3 e w4) foram agitados com uma solução fluida (uma mistura 2:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  com pH de  $3,2 \pm 0,05$ ) durante 18 horas, mantendo uma proporção de fluido de 10:1 em relação à amostra. Após a agitação, os lixiviados foram coletados através de filtros de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e acidificados para um pH inferior a 2

usando  $\text{HNO}_3$  15,2 M. Observou-se que a quantidade de oligoelementos em todo o lixiviado é muito baixa, com exceção do zinco. Os resultados sugerem que os elementos tóxicos presentes no clínquer estão principalmente dissolvidos nas fases do próprio clínquer.

LIN, Yiming et al. (2012) conduziu uma investigação sobre os efeitos da utilização de lodo de esgoto seco como aditivo nas propriedades do cimento durante o processo de queima do clínquer. O objetivo deste estudo consistiu em comparar as características do clínquer de cimento ecológico, fabricado com a substituição de lodo de esgoto, com o clínquer de cimento convencional produzido em experimentos de laboratório. Observou-se que somente os elementos Ba, Cr, Pb e Sr foram detectados, e nenhum deles excedeu os limites regulatórios.

WU et al. (2012) realizou um estudo sobre as características de toxicidade resultantes da lixiviação dos CPTs presentes no clínquer, por meio de testes de lixiviação. O lixiviado foi preparado de acordo com o procedimento estabelecido pela Norma Nacional Chinesa HJ 557-2009, que corresponde ao método de extração de resíduos sólidos para avaliação de toxicidade por meio de vibração horizontal de resíduos sólidos. As amostras hidratadas foram reduzidas a partículas com tamanho máximo inferior a 5 mm. Em seguida, 30 g de material granular foram devidamente pesados e colocados em frascos de polietileno de 600 mL contendo 300 mL de água destilada. As concentrações no filtrado (com pH ajustado para a faixa de 5,8 a 6,3 utilizando hidróxido de sódio ou ácido clorídrico) foram determinadas por meio de ICP-AES.

LYNN *et al.* (2018) avaliou os resultados experimentais disponíveis sobre a lixiviação de cinzas de lodo de esgoto (SSA), quando empregada na síntese de clínquer de cimento, produção de agregados leves, argamassa, concreto, blocos, pavimentos rodoviários, geotecnia e cerâmica.

Os tipos de procedimentos incluíram os testes de lixiviação pelo Método de Lixiviação Característica de Toxicidade (TCLP), que se mostraram os mais prevalentes, com 17 estudos adotando essa abordagem. A metodologia utilizada envolveu uma razão líquido/sólido (L/S) de 20, controle de pH em 5 e agitação por um período de  $18 \pm 2$  horas. Os resultados dos testes de lixiviação para as misturas de controle e cinzas de lodo de esgoto (SSA) demonstraram similaridades significativas. Na maioria dos casos, as liberações de elementos permaneceram abaixo dos limites



de detecção. O cimento na forma sólida desempenhou um papel importante na encapsulação física de metais pesados, minimizando a infiltração de umidade. Além disso, a estabilização química, que está ligada ao pH, também reduziu a solubilidade e a mobilidade desses elementos.

DILIBERTO (2018) conduziu um estudo sobre as cinzas volantes provenientes da incineração de resíduos sólidos municipais (RSU). Esses resíduos são considerados perigosos devido à presença de poluentes orgânicos, metais pesados e uma considerável quantidade de sais solúveis. O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a possibilidade de reutilização das cinzas volantes do RSU, após pré-tratamento em escala laboratorial, como farinha crua de cimento. O ensaio de lixiviação foi adaptado a partir do ensaio de lixiviação conforme a norma XP CEN/TS 15862. Cada amostra de clínquer foi pesada e submersa em um recipiente com água deionizada em uma razão líquido/sólido (L/S) igual a 10, e a água foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. Os resultados obtidos para zinco e chumbo revelaram concentrações muito baixas

KALARUS et al. (2019) investigou a influência dos componentes de combustíveis secundários utilizados na produção de clínquer Portland no valor de emissão de metais pesados. A lixiviação de metais pesados do cimento foi determinada no eluato do cimento em uma proporção de 1:10, conforme a norma PN-EN 12457-2. A lixiviação de elementos do cimento, medida no eluato na proporção de 1:10, demonstrou concentrações inferiores aos limites exigidos para águas subterrâneas e resíduos de esgoto.

JIAN et al. (2020) conduziu um estudo com o propósito de mitigar a poluição ambiental decorrente dos rejeitos de cobre (CT), apresentando uma investigação sobre a viabilidade da utilização de CT na preparação de clínquer de cimento de baixa temperatura (LHC). Metais pesados, incluindo zinco (Zn), molibdênio (Mo), cromo (Cr), bário (Ba), titânio (Ti) e cobre (Cu), presentes nos CT, clínquer e produtos de hidratação, foram extraídos conforme as diretrizes estabelecidas no padrão nacional chinês HJ/T299-2007. Um fluido de extração com pH inicial de  $3,20 \pm 0,05$  foi preparado pela adição de uma mistura de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ( $m(\text{HNO}_3):m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ ) à água deionizada. A proporção líquido/sólido foi mantida em 10/1 (L/kg). As amostras foram quebradas em pequenos pedaços, com tamanho de partícula inferior a 9,5 mm, e agitadas a  $30 \pm 2$  rpm por um período de 18

± 2 horas. A concentração de metais pesados no lixiviado foi determinada através de ICP. Os resultados indicaram que as concentrações de lixiviação de diferentes metais pesados estavam abaixo dos limites regulamentares (Zn, Cu, Ba: 100 mg/L; Ti, Mo: 5 mg/L; Cr: 15 mg/L).

## 10. APÊNDICE B- OTIMIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

**Tabela 50-** Otimização das soluções para ensaios de lixiviação- Teste 2 e 3

Teste 2 e 3							
Solução	Tipo de cimento	NaOH (g)	HNO <sub>3</sub> 65% (mL)	HNO <sub>3</sub> 20%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Isopropanol (mL)	pH
13	CPV-Ari	0,1083	1,875	-	-	-	0,59
4.2	CPV-Ari	0,2	1,375	-	-	-	0,68
15	CPV-Ari	0,3042	0,5	-	-		1,57
16	CPV-Ari	0,4092	0,25				2,16
17	CPV-Ari	-	1				0,65
18	CPV-Ari	0,2917	0,15			6	7,35
19	CPV-Ari	0,2917	0,15		0,05	6	2,2
20	CPV-Ari	-	-		0,4	-	0,91
21	CP2-F32	-	2,61				0,68
22	CP2-F32	0,2668	0,25				2,17

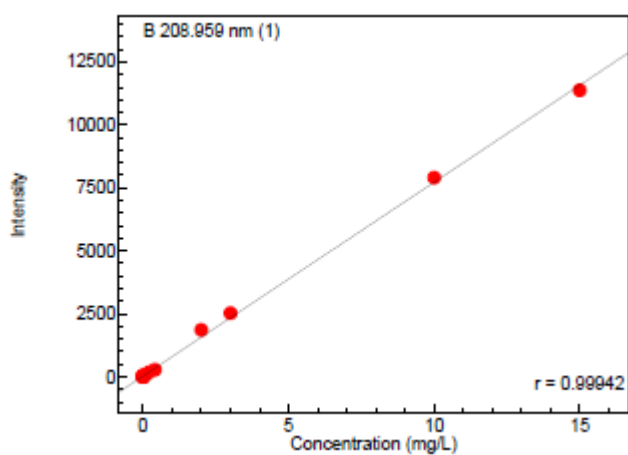
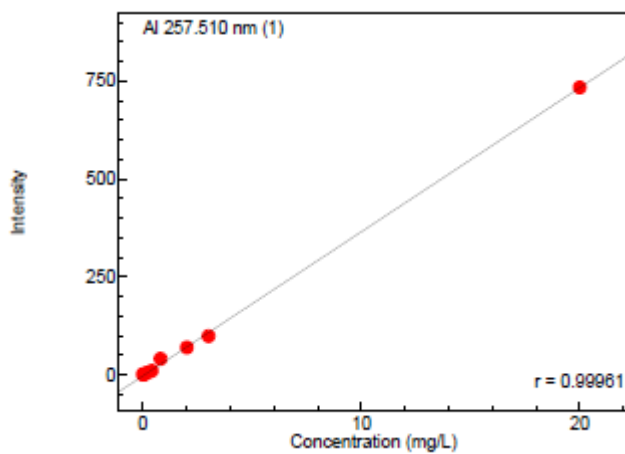
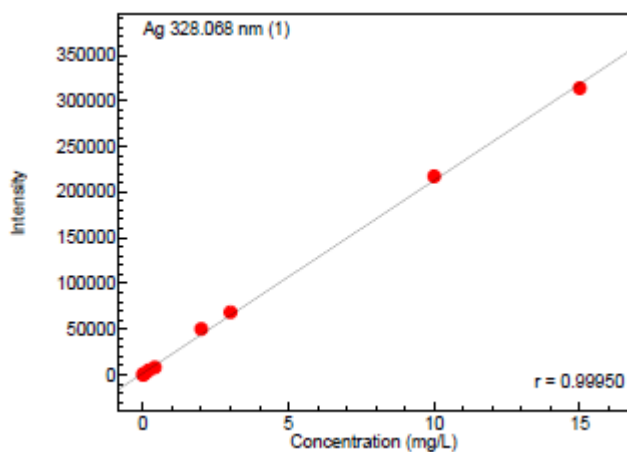
Fonte: A autora (2023)

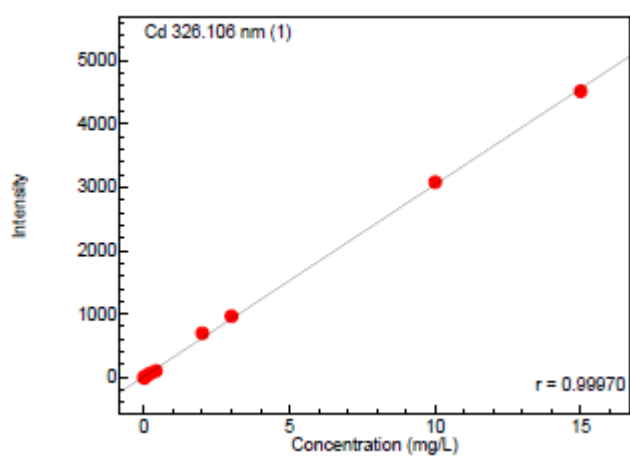
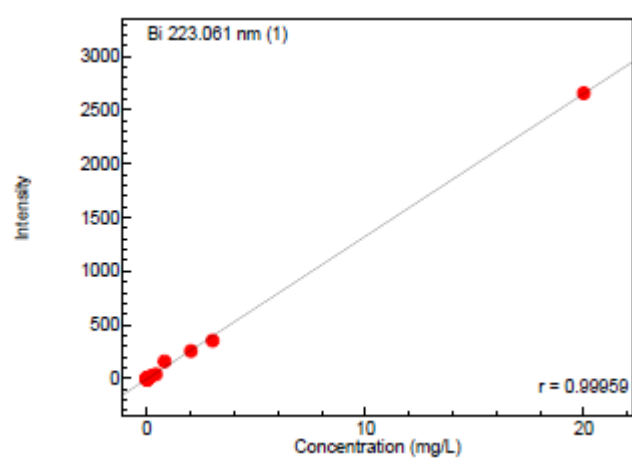
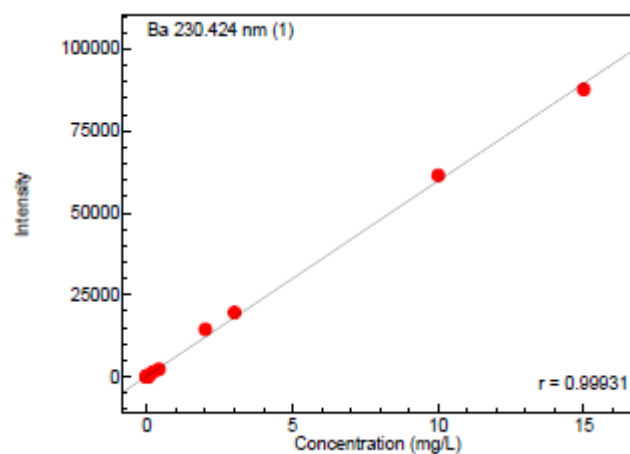
**Tabela 51-** Evolução do pH das soluções lixiviantes

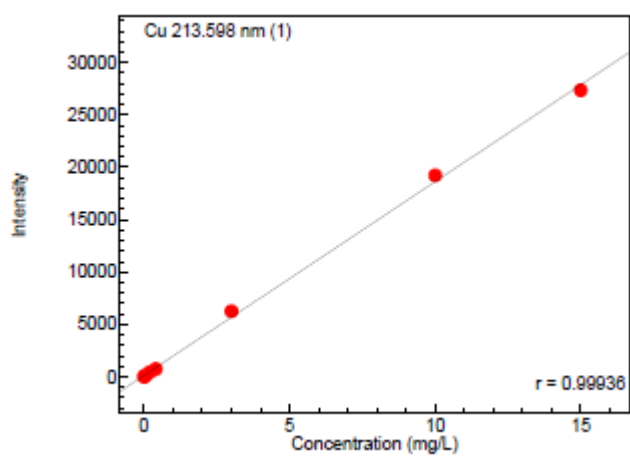
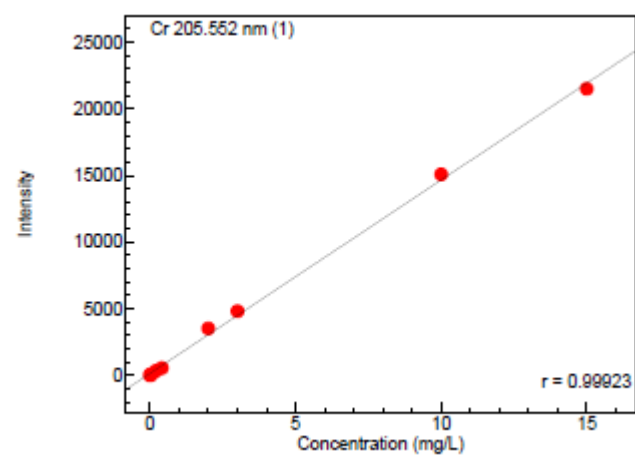
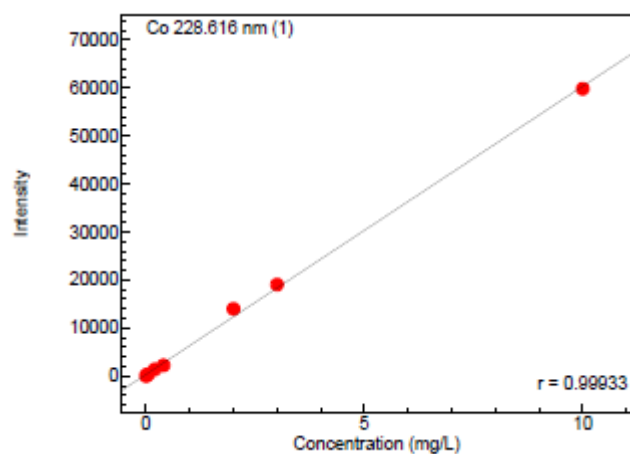
Evolução de pH- Teste 2 e 3				
Canal	Solução	pH logo após mistura	HNO <sub>3</sub> 50%	pH após 4~5minutos
1	13	10,98	-	10,68
2	4.2	10,68	-	10,98
3	15	12,22	-	12,22
4	16	12,12	-	12,12
1	17	9,72	-	9,72
2	18	12,2	-	12,2
3	19	11,59	-	11,59
4	20	8,69	-	8,68
5	21	10,72	-	10,72
6	22	12,62	-	12,62

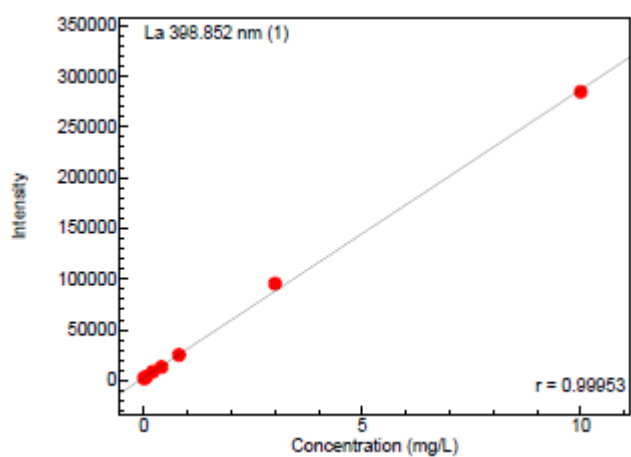
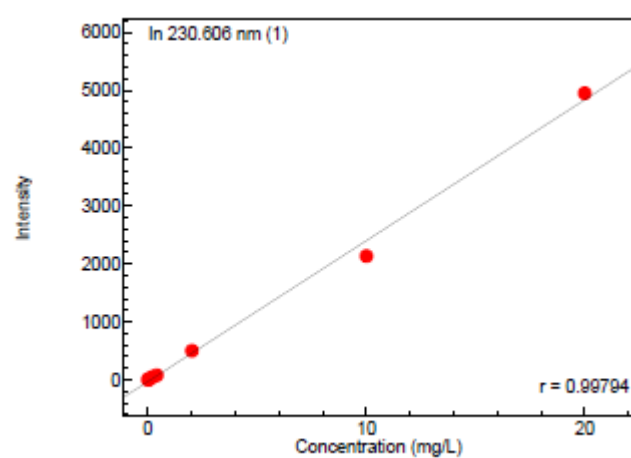
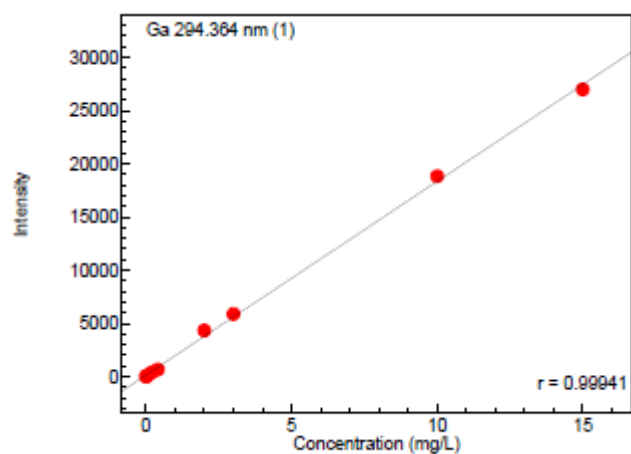
Fonte: A autora (2023)

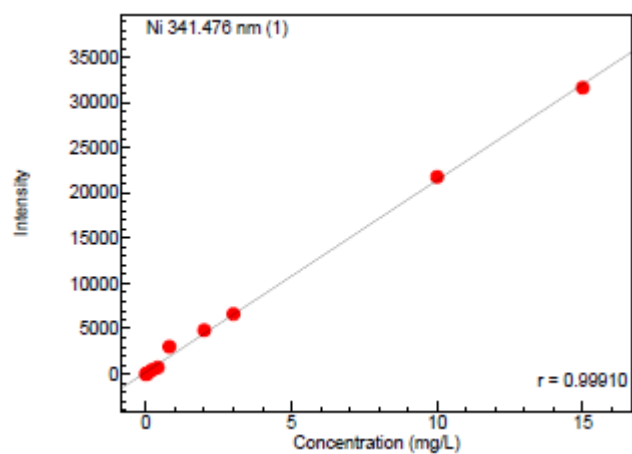
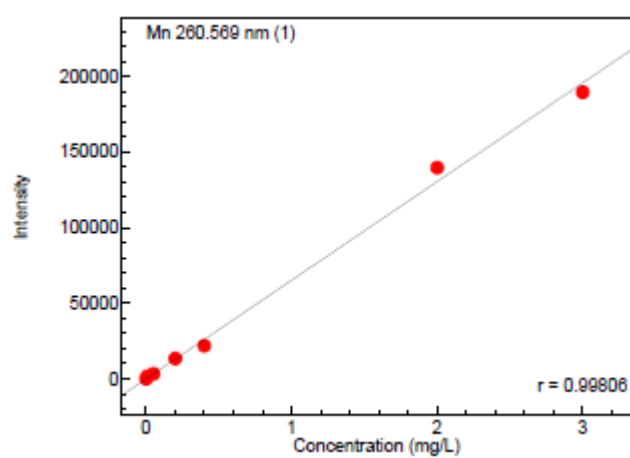
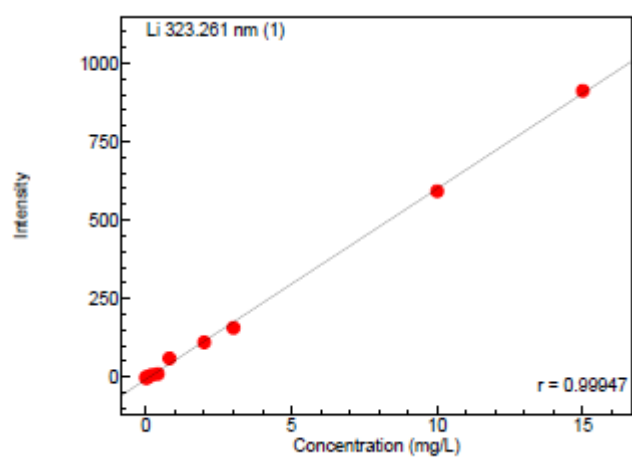
## 11. APÊNDICE C- TRATAMENTO DOS RESULTADOS- QUÍMICA ANALÍTICA

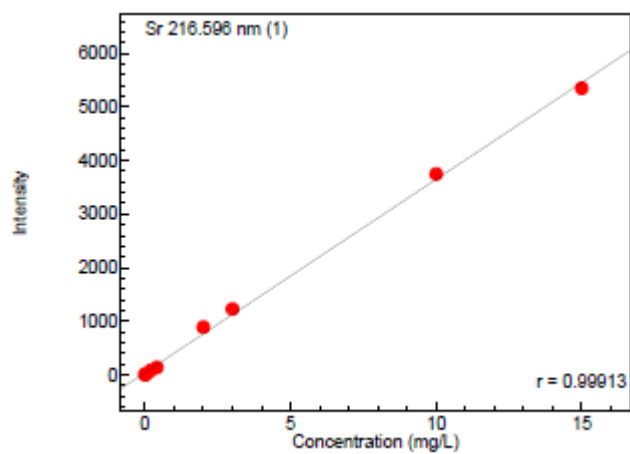
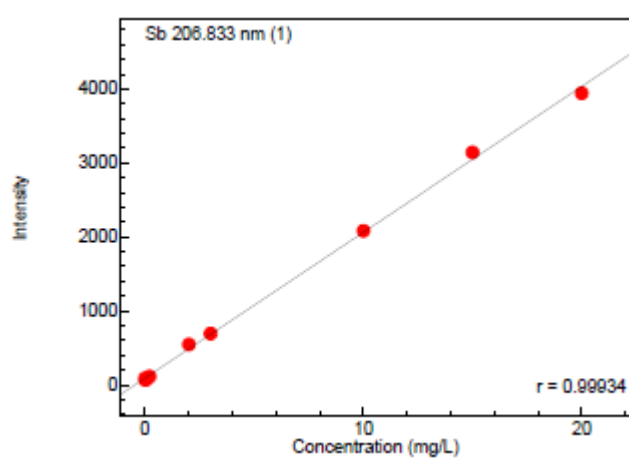
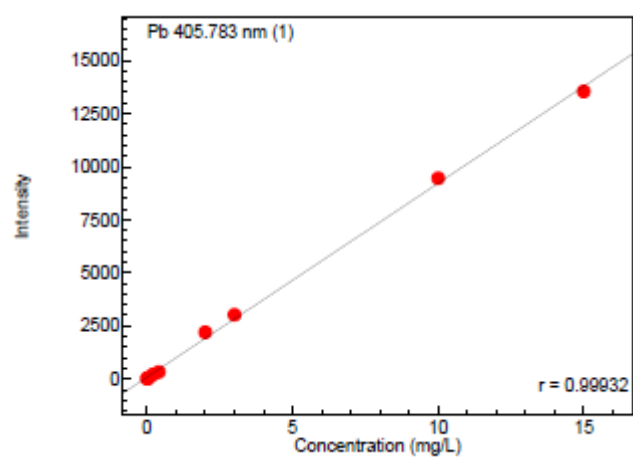




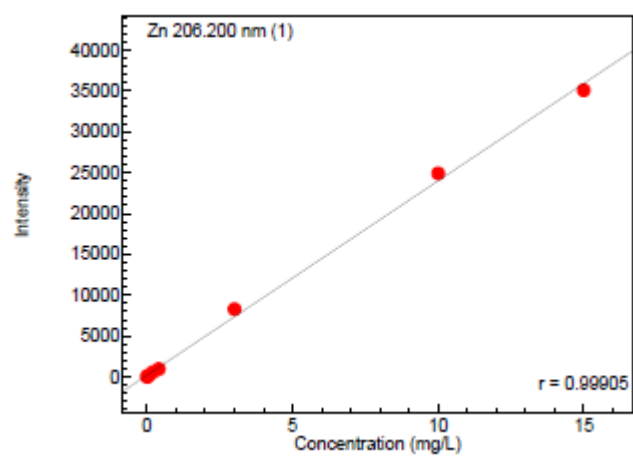
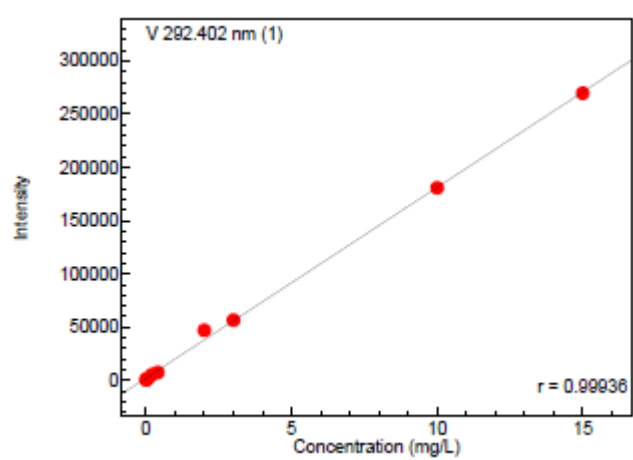
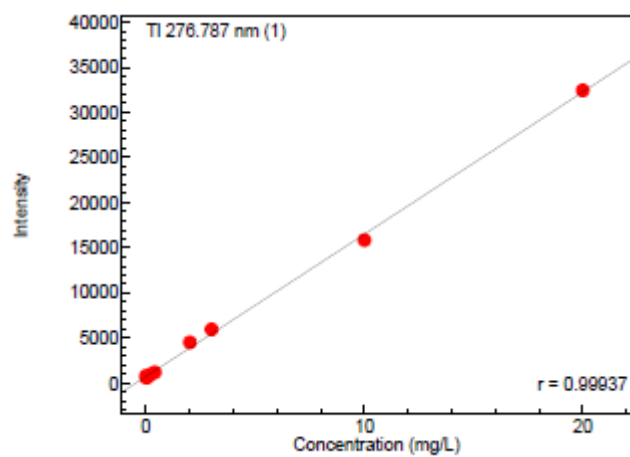












## 12. APÊNDICE D- HISTOGRAMA DO GSAS

